

ТЕОРИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

У. Харрисон



SOLID STATE THEORY

Walter A. Harrison

Professor of Applied Physics
Stanford University

McGRAW-HILL BOOK COMPANY
NEW YORK—LONDON—TORONTO

1970

У. ХАРРИСОН

ТЕОРИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Перевод с английского
канд. физ.-мат. наук Г. Л. КРАСКО

Под редакцией
канд. физ.-мат. наук Р. А. СУРИСА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
МОСКВА • 1972



В книге У. Харрисона излагается теория твердого тела в ее динамике — от «классических» основ до современных проблем. Основная цель автора — охватить весь предмет в целом. Эта задача им превосходно решена.

Автор хорошо известен советским читателям своими оригинальными работами. Его книга «Псевдопотенциалы в теории металлов» уже переводилась на русский язык («Мир», 1968).

Предлагаемая книга рассчитана на студентов-старшекурсников, дипломников и аспирантов, специализирующихся по физике твердого тела. Она поможет также специалистам из других областей, занимающимся твердотельной электроникой и физическим материаловедением, разобраться в вопросах теории металлов и полупроводников.

Редакция литературы по физике

2-3-2

66-72

У. Харрисон

ТЕОРИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

Редактор *Е. И. МАЙКОВА*

Художник *П. Ф. Некундэ*. Художественный редактор *А. Г. Антонова*

Технический редактор *А. Г. Резоухова*. Корректор *Л. Д. Панова*

Сдано в набор 4/IV 1972 г. Подписано к печати 5/IX 1972 г.

Бумага кн. журн. 60×90^{1/16}=19,25 бум. л. 38,50 печ. л. Уч.-изд. л. 38,31. Изд. № 2/6321

Цена 2 р. 85 к. Зак. 0257

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР» Москва, 1-й Рижский пер., 2

Ордена Трудового Красного Знамени Московская типография № 7 «Искра революции»

Главполиграфпрома Государственного комитета Совета Министров СССР

по делам издательства, полиграфии и книжной торговли

г. Москва, Трехпрудный пер., 9

Теория твердого тела — это один из старейших разделов современной физики. Несмотря на свой преклонный возраст (семьдесят два года, если счет вести от известной работы Друде 1900 г.), теория твердого тела находится все время в развитии; она постоянно обогащается новыми идеями и методами. Развитие это не плавное и гладкое. Каждый новый этап носит характер взрыва: одна-две работы, содержащие основополагающие идеи, а за ними — лавина работ, развивающих первые. Взрыв следует за взрывом, и с каждым из них связаны имена ученых, к этим взрывам причастных. И уж непременно эти имена появляются на титульных листах монографий и, что особенно важно, учебников.

Имя автора этой книги, профессора Стэнфордского университета У. Харрисона, связано с началом широкого и плодотворного использования метода псевдопотенциалов в теории металлов. Оно хорошо известно тем, кто занимается теорией твердого тела.

Эта книга — не канонический учебник. Автор показывает теорию твердого тела в ее динамике — от устоявшихся основ до интенсивно разрабатываемых сейчас, но не решенных еще окончательно проблем. Она готовит своих читателей к активной исследовательской работе. Это особенно отчетливо видно, если обратиться к подобранным автором задачам. Каждая из них — не упражнение для набивания руки по использованию описанных в основном тексте методов, а предмет хотя небольшого по объему, но вполне самостоятельного исследования.

Едва ли стоит перечислять здесь все те цели, которые ставил перед собой автор, — они изложены в его предисловии. Можно лишь сказать, что, по нашему мнению, У. Харрисону удалось их достигнуть.

Есть все основания полагать, что этот учебник окажется весьма полезным студентам старших курсов и аспирантам, специализирующимся по физике твердого тела. Он поможет также специалистам из других областей, таких, как электроника твердого тела и физическое материаловедение, разобраться в тех вопросах теории металлов и полупроводников, с которыми им часто приходится сталкиваться. Нам кажется, что и те, кто уже давно работает в области физики твердого тела, почерпнут из этой книги немало интересного,

поскольку она содержит много новых результатов, полученных в самые последние годы.

При переводе были добавлены ссылки на широко известные советские монографии и учебники, а также на некоторые недавно появившиеся статьи.

В заключение мы пользуемся случаем поблагодарить проф. Харрисона за любезно написанное специально для русского издания предисловие и за присланный список неточностей и опечаток, замеченных им в английском оригинале.

Р. А. Сурис

Эта книга возникла в результате чтения годовичного курса лекций по теории твердого тела для студентов-дипломников. Я исходил из того, что студенты хорошо знают элементарную квантовую механику, но по мере необходимости в книге излагаются и более тонкие ее методы. Курс не предполагает предварительного знания физики твердого тела и представляет собой попытку охватить весь предмет, что в силу ограниченности объема книги можно осуществить, конечно, лишь частично. Я попытался добиться этого, излагая фундаментальные идеи и методы из многих разделов теории. Однако у меня осталось место для изложения лишь малого числа конкретных приложений этих методов. В первой главе даются основы теории групп и их представлений, но приводятся всего три примера, иллюстрирующие ее применение (хотя теория групп и широко используется далее в тексте). При обсуждении зонных структур рассматривается только по одному прототипу из каждой категории. Там, где это возможно, излагаются те вопросы теории, которые в настоящее время активно разрабатываются, такие, как переход металл — изолятор, электронная структура неупорядоченных систем, туннельный эффект, эффект Кондо и флуктуации вблизи критической точки. Все это делается, чтобы читатель, познакомившись в достаточной степени с принципами и методами теории твердого тела, мог бы уверенно чувствовать себя на любом семинаре по физике твердого тела или при чтении любой статьи, посвященной этому предмету. Я попытался также разрушить те барьеры, которые препятствуют специалистам из других областей штурмовать труднейшие задачи, встающие перед ними в связи с их собственной деятельностью.

Вторая цель книги — дать студентам возможность лучше уяснить себе квантовую механику. Этот курс читается после того, как студенты уже изучили основы квантовой механики, но не обладают еще глубоким ее пониманием. Такое понимание может появиться в результате сравнения полуклассического (основанного на уравнении Больцмана) и квантового (основанного на уравнении Лиувилля) подходов к вопросу об экранировании. Оно может появиться и при анализе пределов применимости принципа Франка — Кондона или при рассмотрении недиагонального дальнего порядка в колебаниях решетки и сверхпроводимости.

Я надеюсь, что благодаря русскому изданию этой книги будет достигнута и третья цель. Из-за расстояния и языкового барьера методы мышления развивались на Востоке и Западе по несколько отличным путям. Хотя различие в идеях и породило определенные проблемы в некоторых областях, конфронтация различных точек зрения в точных науках всегда полезна для обеих сторон. Количе-

ственные результаты экспериментальных проверок этих точек зрения создают общую основу для дискуссии и оценки теоретических идей, причем все, что для этого требуется, — это общение. В физике мы имеем общие аксиомы и поэтому можем разрешить наши расхождения. Две мощные и впечатляющие теории — теория фермижидкости Ландау и теория сверхпроводимости Гинзбурга — Ландау — были долгое время неизвестны на Западе и не использовались там. Однако теперь они всюду стали неотъемлемой частью науки о твердом теле. Представление о слабых псевдопотенциалах впервые возникло на Западе, но пока еще оно получило лишь ограниченное признание среди советских физиков.

В этой книге в качестве принципиальной основы для понимания взаимодействия между электронами взято приближение самосогласованного поля. Метод псевдопотенциалов используется как принципиальная основа для понимания взаимодействия между электронами и ионами, которое, собственно говоря, и создает твердое тело. При рассмотрении кооперативных эффектов сосредоточено внимание как на параметре порядка, так и на его микроскопической сущности. Я старался выделить физические принципы, а не математические методы, за исключением, правда, тех случаев, когда методы эти оказываются полезными для понимания и анализа свойств твердых тел. Ударение делалось на современных проблемах и новейших принципах, однако изложены и традиционные основы, на которых покоится новейшая теория.

Мне бы хотелось, чтобы эта книга послужила тем каркасом, который читатель смог бы заполнить с помощью дальнейшего изучения литературы и самостоятельной работы и благодаря которому он смог бы решить те задачи, на которые сейчас еще нет ответа.

Мне очень приятно, что труд по переводу и редактированию этой книги взяли на себя Г. Л. Краско и Р. А. Сурис, которые уже перевели на русский язык мою книгу «Псевдопотенциалы в теории металлов». Мне было приятно тогда увидеть, что в переводе добавлены ссылки как на соответствующие работы советских авторов, так и на последние статьи, появившиеся на Западе. Любого ученого радует внимание, оказываемое его деятельности, и я чрезвычайно благодарен переводчикам и издательству «Мир» за их признание моей работы.

У. Харрисон

Стэнфорд, Калифорния
Апрель 1971 г.

ТИПЫ И СИММЕТРИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

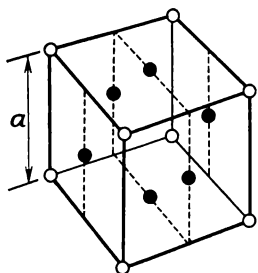
§ 1. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ

Обычная и удобная классификация твердых тел — это классификация по их электрическим свойствам. Мы делим все вещества на проводники и изоляторы. Типичными проводниками являются, конечно, металлы, а типичными изоляторами — ионные кристаллы. Обычно через металл будет проходить большой ток, если к нему приложить напряжение, причем при данной разности потенциалов величина протекающего тока уменьшается с увеличением температуры. В противоположность этому через изолятор при таком же напряжении пройдет лишь пренебрежимо малый ток. Между этими двумя крайностями расположены полуметаллы и полупроводники. Подобно металлу, полуметалл проводит ток, величина которого уменьшается при росте температуры, однако в полуметалле количество электронов проводимости значительно меньше, чем в металле (примерно в 10^4 раз). Полупроводник при низких температурах ведет себя как изолятор, но если при заданном напряжении увеличивать температуру, протекающий через полупроводник ток *возрастает*.

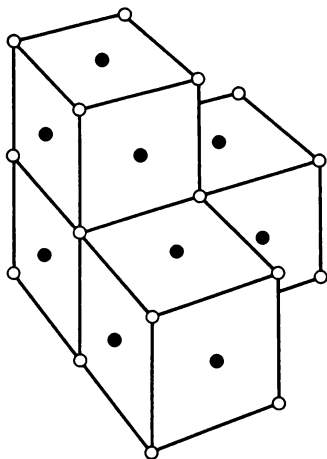
В дальнейшем мы подробно покажем, каким образом эти столь различные электрические свойства связаны с особенностями электронной структуры. Здесь же мы воспользуемся электрическими свойствами просто как средством для классификации твердых тел.

Каждый из указанных четырех типов твердых тел характеризуется определенной кристаллической структурой, т. е. расположением атомов в кристалле. Для определения свойств твердого тела обычно не обязательно точно знать детали этой структуры. В дальнейшем нам, однако, понадобится знакомство с типичными структурами и со свойствами твердых тел, зависящими только от структуры, так что мы посвятим некоторое время их обсуждению.

Для металлов характерна тенденция к плотной упаковке атомов, т. е. атомы располагаются подобно бильiardным шарам в ящике. Наиболее часто встречаются следующие три структуры металлов: *гранецентрированная кубическая, объемноцентрированная кубическая и гексагональная плотная упаковка*. Эти три простые структуры изображены на фиг. 1. В кубических гранецентрированной и объемноцентрированной структурах имеется каркас, образованный атомами металла, расположенными в вершинах куба. При отсутствии

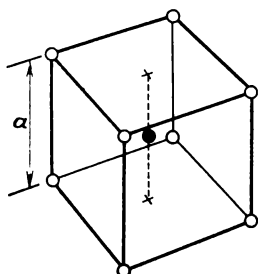


Один единичный куб

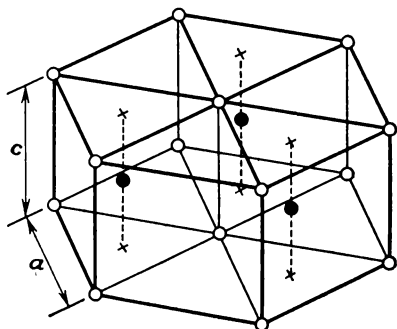


Четыре единичных куба

a



б



в

Ф и г. 1. Три часто встречающиеся структуры металлов.

Кружками обозначены центры атомов.

a — гранецентрированная кубическая структура. Атомы, расположенные в центрах граней, обозначены черными кружками. Разумеется, в периодически повторенной структуре все атомы занимают эквивалентные положения.

б — объемноцентрированная кубическая структура. Атом, находящийся в центре куба, обозначен черным кружком, хотя его положение эквивалентно положениям всех остальных атомов.

в — гексагональная плотно упакованная структура. В этой структуре окружение атомов, обозначенных черными кружками, совпадает с повернутым на 60° окружением атомов, обозначенных светлыми кружками.

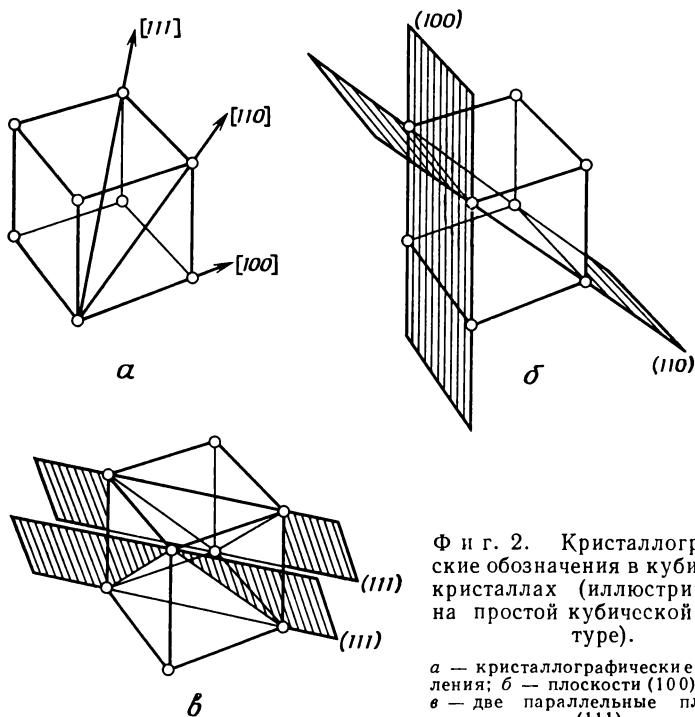
других атомов эти структуры были бы *простыми кубическими* структурами. В гранецентрированной кубической решетке, однако, атомы металла располагаются еще и в середине каждой грани куба, а в объемноцентрированной кубической решетке имеется дополнительный атом в центре куба, но нет атомов на гранях.

Остановимся на обозначениях, полезных для описания направлений в кубических кристаллах. Представим себе три взаимно ортогональные оси, каждая из которых параллельна одному из ребер куба. Тогда направление любого вектора определяется заданием трех его проекций на эти три оси. Принято задавать направление, записывая эти три числа в квадратных скобках; при этом отрицательное число обычно обозначается цифрой со знаком «минус» сверху. Так, например, $[100]$ означает направление, параллельное одному из ребер куба, а $[\bar{1}00]$ — направление, противоположное $[100]$. Символ $[110]$ означает направление диагонали одной из граней куба, а направление $[111]$ параллельно диагонали куба. Плоскости в кристалле задаются аналогично с помощью трех чисел, заключенных в круглые скобки. Так, например, символы (100) , (110) и (111) означают три плоскости, ортогональные соответственно направлениям $[100]$, $[110]$ и $[111]$. Эти символы в общепринятом смысле задают лишь ориентацию плоскостей, а не их расположение в пространстве, хотя обычно берется плоскость, проходящая через один из атомов кристалла. Упомянутые выше кристаллографические направления и плоскости изображены на фиг. 2. Для некубических кристаллов предлагались аналогичные обозначения, но ни одно из них не стало общеупотребительным, и поэтому при использовании подобных обозначений необходимо каждый раз разъяснять их смысл.

В гексагональной плотно упакованной структуре имеются плоскости, в которых атомы плотно уложены, подобно бильiardным шарам на столе. В прилегающей плоскости атомы упорядочены таким же образом, но плоскости сдвинуты относительно друг друга так, что атомы одной из них удобно устраиваются между атомами другой. Третья плоскость устроена точно так же и каждый ее атом расположен непосредственно над одним из атомов первой плоскости. Четвертая плоскость тождественна второй и т. д. Как кубическая гранецентрированная, так и гексагональная плотно упакованная структуры соответствуют наиболее плотным возможным упаковкам твердых шаров, хотя в случае гранецентрированной кубической решетки это не столь очевидно из-за принятого нами способа описания ее структуры. В кубической гранецентрированной решетке плоскостями плотной упаковки являются плоскости (111) .

Встречаются металлы (например, такие, как марганец и ртуть), структура которых более сложна, но это не правило, а исключение. И в этих случаях атомы металла упакованы весьма плотно. Любопытно отметить, что кристаллическое строение металлов было ясно

осознано лишь в нашем столетии. Долгое время считалось, что металлы аморфны, т. е. не имеют упорядоченной структуры. Это недоразумение сохранилось в нашем языке: мы говорим об увеличении хрупкости металлов при сильном изгибе как о «кристаллизации». Хотя, как теперь всем известно, металлы имеют кристаллическое строение, все же не мешает подчеркнуть, что важнейшей



Ф и г. 2. Кристаллографические обозначения в кубических кристаллах (иллюстрируются на простой кубической структуре).

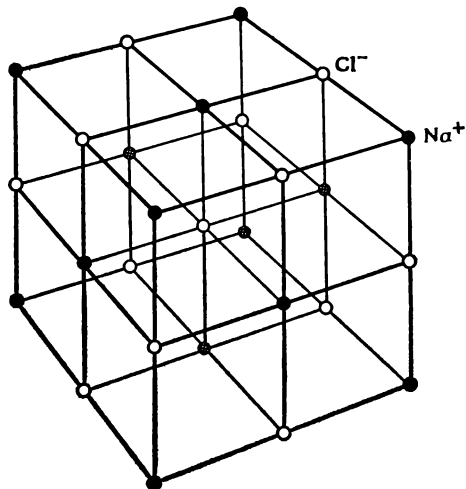
а — кристаллографические направления; б — плоскости (100) и (110); в — две параллельные плоскости (111).

чертой металлической структуры является плотная упаковка атомов, а не детали строения решетки. При плавлении металла расположение его атомов становится совершенно неупорядоченным, хотя они по-прежнему плотно упакованы. Даже при таком полном разрушении кристаллической структуры электрические свойства металла изменяются слабо.

Примером типичного изолятора является кристалл хлористого натрия. В этом случае более правильно представлять себе, что решетка построена из ионов, а не из атомов. Одновалентный натрий отдает один электрон хлору, валентность которого равна 7. Структура хлористого натрия изображена на фиг. 3. И в этом случае основу структуры составляет простая кубическая решетка, в которой чередуются теперь ионы натрия и хлора. Чередование положительных

и отрицательных ионов является важнейшей особенностью изоляторов этого типа. Хлористый натрий имеет, пожалуй, самую простую структуру среди всех изоляторов. Многие ионные соединения образуют очень сложные структуры, но для каждого из них характерно чередование положительных и отрицательных ионов.

При кристаллизации большинство молекулярных соединений и инертные газы образуют изоляторы. Для веществ, подобных льду, сами молекулы можно считать ионными, но в случае таких веществ, как молекулярный водород, это неверно. Важнейшей особенностью



Ф и г. 3. Структура кристалла хлористого натрия.

Изображена одна кубическая ячейка. Следует обратить внимание на то, что ионы натрия сами по себе образуют гранецентрированную кубическую структуру, а ионы хлора, расположенные между ними, также образуют гранецентрированную кубическую структуру.

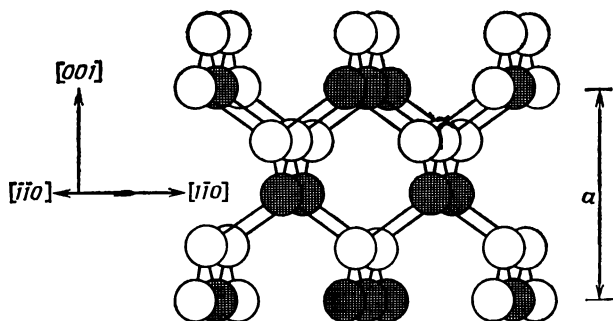
молекулярных кристаллов является тесная связь атомов, образующих молекулы, а пространственное расположение самих молекул менее существенно.

Изоляторы встречаются и в аморфном состоянии, в котором нет структур, повторяющихся на больших расстояниях. Наиболее известный пример такого изолятора — стекло. Таким образом, мы вправе связывать изолирующие свойства ионных соединений с чередованием положительных и отрицательных ионов, а не с деталями структуры кристалла. Аналогично, если расплавить какой-либо молекулярный кристалл, то его молекулы обычно не разрушаются и изолирующие свойства сохраняются.

Электрические свойства полуметаллов и полупроводников более чувствительны к структуре кристаллов. Типичным примером полуметалла является висмут, который имеет весьма сложную некубическую структуру. Однако плотность упаковки атомов висмута (если считать атомы шарами) сравнима с плотностью упаковки атомов в металлах. При плавлении висмута его структура разупорядочивается, приобретая характерные черты структуры жидкого

металла, а его электрические свойства становятся такими же, как у металлов.

В качестве типичных полупроводников рассмотрим кремний и германий, которые имеют структуру алмаза, схематически изображенную на фиг. 4. Структуру алмаза легко получить из кубической гранецентрированной структуры, если вставить в нее вторую гранецентрированную структуру, смещенную по отношению к первой



Ф и г. 4. Структура алмаза, если смотреть на нее в направлении, близком к $[110]$.

Перекрывающиеся кружки изображают атомы, лежащие на линии $[110]$. Отметим, что черные кружки соответствуют атомам, принадлежащим ячейке гранецентрированной кубической решетки.

на одну четверть диагонали куба в направлении $[111]$.

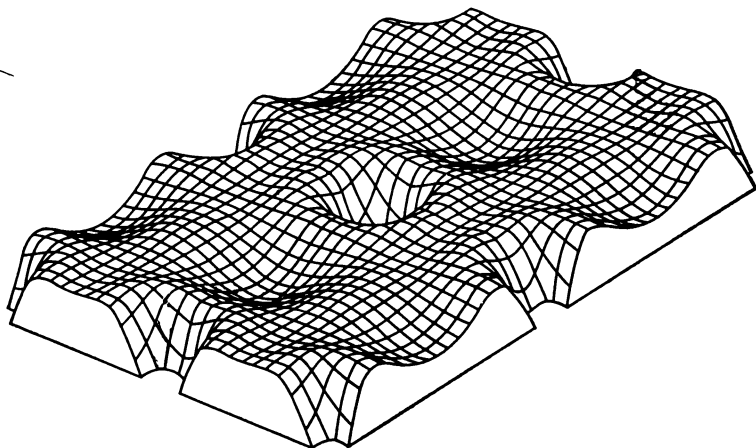
При этом каждый атом оказывается в окружении четырех соседей, размещенных в вершинах правильного тетраэдра с центром в данном атоме. По сравнению с решетками металлов и полуметаллов упаковка в решетке алмаза весьма свободная. Если в узлах такой решетки расположить твердые шары, то в промежутках остается достаточно места, чтобы уложить в них еще столько же шаров. Таким образом, можно сказать, что плотность упаковки в решетке алмаза в 2 раза меньше, чем в плотно упакованной решетке металла. Такие свободно упакованные кристаллы обычно являются полупроводниками. Они проводят электрический ток лишь при достаточно высокой температуре или же если в решетке кристалла имеются дефекты. Можно сказать, что полупроводниковые свойства кристалла связаны со свободной упаковкой его решетки. При плавлении кремния или германия плотность упаковки увеличивается, и они становятся жидкими металлами.

Некоторые соединения, например сурьмянистый индий (InSb), содержащие равное число трехвалентных и пятивалентных атомов, также принадлежат к числу полупроводников. Они имеют структуру типа алмаза, но первая гранецентрированная решетка построена, скажем, из атомов сурьмы, а вторая — из атомов индия. Такая

структура называется структурой типа цинковой обманки и совпадает со структурой сернистого цинка (цинк двухвалентен, а сера шестивалентна). Электрические свойства соединений последнего типа носят промежуточный характер между свойствами изоляторов и более обычных полупроводников.

С описанными выше особенностями в расположении атомов в разных твердых телах связаны также существенные различия в распределении электронов в кристалле. В металлах благодаря плотной упаковке атомов электроны распределены по всему кристаллу равномерно, за исключением небольших областей вблизи ядер, где плотность очень велика из-за наличия электронов атомного остова (число валентных электронов невелико). На фиг. 5 представлено распределение плотности валентных электронов в плоскости (110) кристалла алюминия.

Как было отмечено выше, в случае изоляторов ионного типа



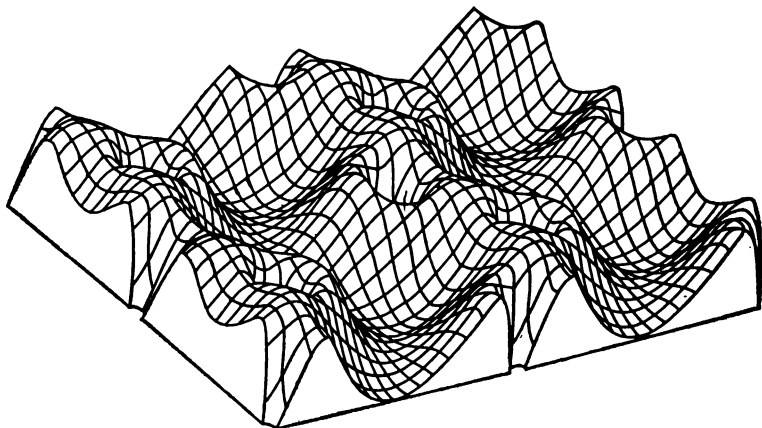
Ф и г. 5. Распределение плотности валентных электронов в алюминии.

Основание диаграммы соответствует плоскости кристалла (110), плотность электронов отложена в направлении [110] над этой плоскостью. Проекция проведенных на поверхности кривых на основание образует квадратную сетку. (Эта диаграмма построена на основе метода, данного в книге [1], в которой можно найти и соответствующие вычисления.)

мы представляем себе, что внешний электрон атома металла переходит на атом неметалла. Однако коль скоро эти атомы упакованы в кристалле, такому переходу в действительности соответствует лишь незначительное изменение распределения плотности электронов.

В полупроводниках большая часть плотности заряда валентных электронов сосредоточена вблизи линий, соединяющих наиболее

близко расположенные атомы. На фиг. 6 представлено распределение плотности валентных электронов в кремнии. Эти локальные максимумы плотности образуют так называемые ковалентные связи в кристаллах подобного типа. В полуметаллах, как и в металлах, электроны распределены по кристаллу довольно равномерно. Значение описанных только что различий в распределении электронной



Ф и г. 6. Распределение плотности валентных электронов в плоскости (110) кристалла кремния.

Диаграмма взята из книги [1].

плотности, равно как и значение структурных отличий, довольно часто переоценивают. Хотя кажется, что распределение зарядов в разных типах твердых тел принципиально отличается, в действительности во всех случаях оно достаточно хорошо аппроксимируется суммарным распределением зарядов электронов свободных атомов.

Зная лишь структуру твердого кристалла, можно уже довольно много сказать и о его свойствах. Поэтому мы начнем изложение некоторых методов описания структуры кристаллов. При этом будут введены часто встречающиеся в физике твердого тела понятия и термины, многие из которых оказываются полезными и при изучении систем с гораздо более сложной структурой.

§ 2. СИММЕТРИЯ КРИСТАЛЛОВ

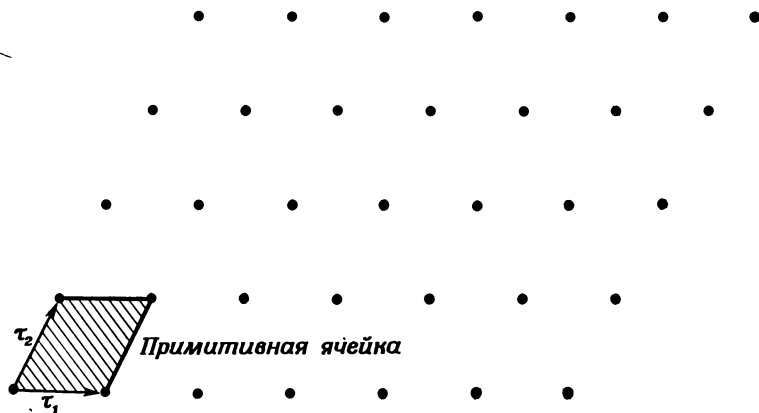
Характерное свойство всех описанных выше структур — их *инвариантность относительно трансляций* (трансляционная инва-

риантность). Это означает, что существует большое число трансляций

$$\mathbf{T} = n_1 \boldsymbol{\tau}_1 + n_2 \boldsymbol{\tau}_2 + n_3 \boldsymbol{\tau}_3, \quad (1.1)$$

после действия которых идеальный кристалл остается неизменным. Разумеется, границы при трансляции смещаются, но нас интересует лишь внутренняя часть кристалла. Числа n_i — целые, причем при любом выборе целых чисел n_i кристалл инвариантен относительно трансляции (1.1).

Чтобы получить наиболее полное описание трансляционной инвариантности, выберем наименьшие векторы $\boldsymbol{\tau}_i$ (не лежащие в одной плоскости), для которых кристалл все еще инвариантен при трансляции (1.1). Эти векторы называются *примитивными векторами (трансляциями) решетки*. Определение примитивных векторов проиллюстрировано на фиг. 7 на примере двумерной решетки. Мы поместили начало примитивных векторов в один из узлов решетки. Совокупность точек, изображенная на фиг. 7

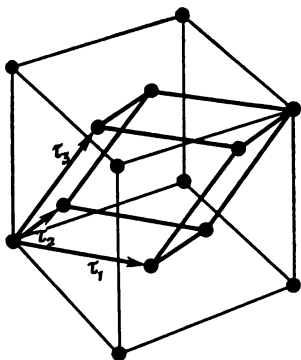


Фиг. 7. Примитивные трансляции $\boldsymbol{\tau}_1$ и $\boldsymbol{\tau}_2$ и примитивная ячейка простой двумерной решетки.

и заданная формулой (1.1), называется *решеткой Бравэ*. Параллелепипед, построенный на векторах $\boldsymbol{\tau}_1$, $\boldsymbol{\tau}_2$, $\boldsymbol{\tau}_3$, называется *примитивной ячейкой*. Кристалл, очевидно, состоит из тождественных примитивных ячеек.

Заметим, что в кубической гранецентрированной решетке можно в качестве трансляций взять ребра кубической ячейки. Эти трансляции не являются, однако, примитивными векторами решетки, поскольку трансляции, представляющие собой векторы, соединяющие какую-либо вершину куба с центрами пересекающихся в этой вершине граней, имеют меньшую длину. Построив примитивную ячейку на этих векторах, мы получим параллелепипед, объем

которого равен объему, приходящемуся на один ион, иными словами, примитивная ячейка содержит всего один атом (фиг. 8). Объем кубической ячейки в 4 раза больше, и ее нельзя считать примитивной ячейкой. Полная трансляционная симметрия кристалла определяется набором примитивных векторов решетки. Учитывая лишь



Фиг. 8. Единичный куб и примитивная ячейка в гранецентрированном кубическом кристалле.

трансляции большей ячейки, мы теряем часть информации о симметрии решетки.

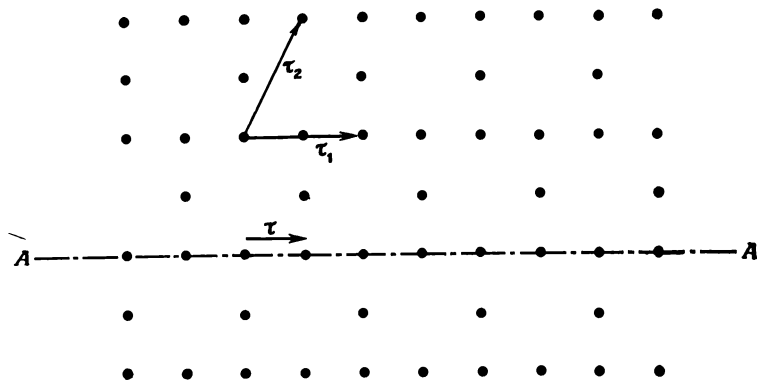
На основании трансляционной инвариантности мы можем определить структуру кристалла, зная структуру лишь одной примитивной ячейки.

Заметим, что в каждой точке решетки Бравэ обязательно находится атом, но, кроме того, внутри примитивной ячейки могут быть и другие атомы. В частности, в сурьмянистом индии можно поместить в точки решетки Бравэ ионы индия и при этом в каждой ячейке будут еще находиться ионы сурьмы. В случае структуры алмаза, например, для кристалла кремния в каждой точке решетки Бравэ расположен атом кремния и в каждой ячейке есть еще один атом кремния. При этом не всякий перенос кристалла, определяемый вектором трансляции, соединяющим два атома кремния, оставляет кристалл инвариантным.

Помимо трансляций существуют еще и другие *операции симметрии*, которые переводят кристалл в себя. Инверсия решетки Бравэ относительно любого узла оставляет ее инвариантной и может преобразовывать кристалл в себя. Всевозможные вращения, отражения или зеркальные повороты также могут переводить кристалл в себя. Совокупность всех операций — вращений, отражений, трансляций, зеркальных поворотов и их комбинаций — называется *пространственной группой* кристалла. Пространственная группа содержит все операции симметрии, которые переводят кристалл в себя.

Если из пространственной группы выбросить трансляции, то оставшаяся совокупность вращений, отражений и зеркальных пово-

ротов образует точечную группу. В ряде кристаллов некоторые из операций точечной группы не оставляют атомы в том же положении. Пример такого преобразования в случае двумерной решетки приведен на фиг. 9. Преобразование, сводящееся к комбинации операции отражения в некоторой плоскости и «неполной трансляции решетки» (т. е. перенос на расстояние, меньшее примитивной трансляции) в плоскости отражения, называется *симметрией зеркального скольжения* в плоскости, а плоскость называется плоскостью зеркального скольжения. Часто встречается также *винтовая* (или аксиально-винтовая) симметрия, которая представляет собой



Ф и г. 9. Двумерная решетка, обладающая симметрией зеркального скольжения.

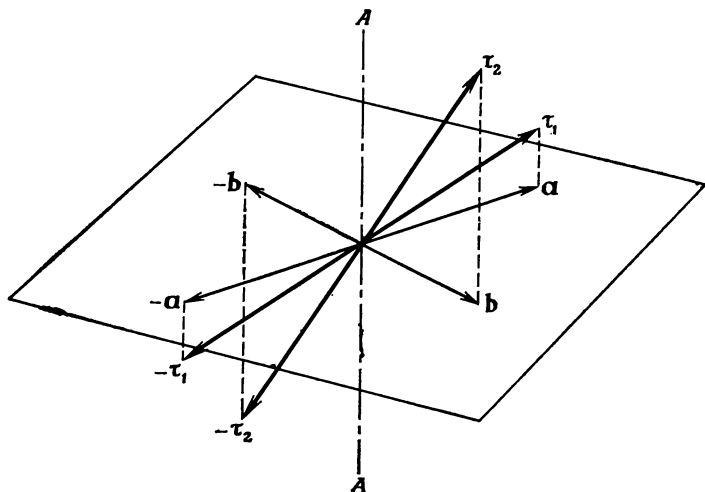
Указаны примитивные трансляции решетки τ_1 и τ_2 ; на одну примитивную ячейку приходится три атома. Решетка не симметрична при отражении относительно линии AA, однако если объединить отражение с неполной трансляцией решетки τ , то получится операция симметрии. Линия AA в этой решетке соответствует плоскости зеркального скольжения. Симметрия зеркального скольжения содержится в пространственной группе, в соответствующую точечную группу входит простое отражение.

комбинацию некоторого вращения и неполной трансляции решетки вдоль оси вращения.

Как будет показано ниже, операции симметрии кристалла образуют *группу* (в математическом смысле). Благодаря требованию трансляционной симметрии выбор точечных групп для кристалла резко ограничен по сравнению с группами, возможными для отдельных молекул. Так, например, можно показать, что кристалл может обладать симметрией относительно вращений лишь на углы 60° , 90° и кратные им.

Построим плоскость, перпендикулярную оси рассматриваемого вращения, и из точки их пересечения отложим в этой плоскости проекции трансляций, переводящих решетку в себя. Среди этих проекций выберем те, которые имеют *наименьшую длину*; они обра-

зуют «звезду», изображенную на фиг. 10. Заметим, что для каждой трансляции решетки существует и ей обратная; поэтому вместе с каждой проекцией в звезду входит противоположно направленная проекция. Допустим теперь, что вращение (против часовой стрелки) на некий угол θ переводит кристалл в себя. Тогда проекция $\mathbf{a}$ при таком вращении перейдет в проекцию $\mathbf{b}$, которая также обязана быть проекцией какой-либо трансляции решетки, поскольку по предположению кристалл, а значит, и трансляции решетки инвариантны относительно рассматриваемого вращения. Вектор разности между $\mathbf{b}$ и $\mathbf{a}$ в свою очередь должен быть проекцией некоторой



Ф и г. 10. Векторы $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$, $-\mathbf{a}$, $-\mathbf{b}$, имеющие одинаковую длину и лежащие в плоскости, перпендикулярной оси вращения AA' .

Эти векторы являются проекциями трансляций решетки τ_1 , τ_2 , $-\tau_1$, $-\tau_2$ на указанную плоскость, причем кратчайшими среди отличных от нуля проекций трансляций решетки.

трансляции решетки, так как разность между любыми двумя трансляциями также есть трансляция решетки. Далее, вектор, соответствующий этой разности, не может быть меньше вектора $\mathbf{b}$ (или $\mathbf{a}$), так как $\mathbf{a}$ и $\mathbf{b}$ принадлежат к числу проекций наименьшей длины. Мы заключаем поэтому, что угол θ должен быть больше или равен 60° .

Если вращение на угол θ переводит кристалл в себя, то, повторяя эту операцию несколько раз, мы также будем переводить кристалл в себя. Поэтому звезда может состоять из проекций, образующих друг с другом равные углы не менее 60° . Отсюда следует, что звезду образуют одна, две, три, четыре, пять или шесть проекций, однако звезды с одной, тремя или пятью проекциями можно отбросить, так как противоположно направленные проекции в них не входят.

Таким образом, звезда может содержать две, четыре или шесть проекций, откуда вытекает, что возможны вращения лишь на углы 60° , 90° и кратные им. Симметрия третьего порядка (вращение на 120°) может встречаться без симметрии шестого порядка (вращение на 60°). Пусть, например, проекции трансляций τ_1 , τ_2 и τ_3 , расположенных над плоскостью (фиг. 10), составляют углы 120° ; тогда трансляции $-\tau_1$, $-\tau_2$ и $-\tau_3$ расположены ниже плоскости и их проекции вместе с предыдущими образуют полную шестиконечную звезду. Вращение на 60° , очевидно, не переводит векторы трансляций друг в друга — для этого необходимо вращение на 120° . Симметрия третьего порядка такого типа реализуется для вращений вокруг оси [111] в кубических кристаллах. Как показано выше, симметрией вращения пятого порядка кристалл обладать не может.

Подобные ограничения понижают число возможных точечных групп симметрии кристаллов до 32. Какой бы кристалл мы ни взяли, допускаемая им точечная группа совпадает с одной из этих групп. Более подробная классификация кристаллов станет возможной, если мы воспользуемся более широким набором операций симметрии, образующих пространственную группу кристалла. Существует всего 230 пространственных групп. Классификацией кристаллов по их свойствам симметрии занимается один из разделов кристаллографии.

Зная симметрию кристалла, можно довольно хорошо предсказать поведение кристалла. Мы можем извлечь такую информацию систематическим путем, используя математические методы теории групп, элементы которой мы изложим в виде, удобном для этой цели. Поскольку теория групп сама по себе составляет весьма обширный предмет, мы предпочтем начать с использования следствий симметрии и затем покажем, как при этом естественно возникают понятия теории групп. Для начала мы изучим физические тензоры, связанные с кристаллами.

§ 3. ФИЗИЧЕСКИЕ ТЕНЗОРЫ

Здесь мы приведем краткую сводку результатов, подробное изложение которых можно найти в книге Ная [2].

Многие макроскопические свойства кристаллов можно описать с помощью тензоров. К числу таких свойств относится, например, электропроводность, которая связывает вектор напряженности электрического поля с вектором плотности тока. В случае изотропного вещества (такого, как металл, т. е. состоящего из многих зерен) электропроводность задается скаляром, или, что то же самое, произведением скаляра на единичный тензор. Для более сложных систем величина тока все еще пропорциональна величине приложенного

поля (для достаточно слабых полей), но его направление может не совпадать с направлением поля, иными словами, коэффициент пропорциональности может зависеть от направления поля. В этом случае выберем некую лабораторную систему координат и зафиксируем по отношению к ней ориентацию кристалла. Тогда в этой системе компоненты тока будут связаны с компонентами электрического поля соотношением

$$j_i = \sum_j \sigma_{ij} \mathcal{E}_j.$$

Величины σ_{ij} — это элементы матрицы, которая представляет собой тензор электропроводности кристалла. Если известна группа преобразований симметрии, оставляющих кристалл инвариантным, то эта группа преобразований также должна оставлять тензор электропроводности инвариантным; таким образом, мы получаем определенную информацию о свойствах тензора электропроводности. Для получения наиболее полной информации можно пользоваться всеми преобразованиями точечной группы.

Рассмотрим, например, кристалл с кубической симметрией. В таком кристалле все вращения и отражения, переводящие куб в себя, отображают также и весь кристалл в себя. Направим кубические оси (ребра кубической ячейки) кристалла параллельно осям лабораторной системы координат. Разумеется, оси вращений и плоскости отражений необходимо определенным образом ориентировать относительно заданной системы координат, точно так же, как это делалось по отношению к кубической ячейке. Для определенности *будем рассматривать операцию симметрии как реальный поворот кристалла*, приводящий к соответствующему преобразованию тензора электропроводности. Преобразованный тензор электропроводности, выраженный в той же самой лабораторной системе координат, обозначим через σ'_{ij} .

Всякий поворот или отражение кристалла можно записать в виде матрицы, которая переводит любой вектор-столбец в новый (штрихованный) вектор-столбец $x' = Ux$:

$$\begin{bmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ x'_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} U_{11} & U_{12} & U_{13} \\ U_{21} & U_{22} & U_{23} \\ U_{31} & U_{32} & U_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{bmatrix}.$$

Матрица U соответствует интересующему нас повороту или отражению. Например, поворот на 90° вокруг оси z (переводящий вектор, направленный по оси x , в вектор, направленный по оси y) можно представить матрицей

$$U_1 = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

Повороту вокруг оси z на 180° соответствует матрица

$$U_2 = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix},$$

а последовательному выполнению ряда операций отвечает обычное умножение матриц. Преобразование тензора при «вращении» U записывается в виде

$$\sigma' = U\sigma U^{-1},$$

где U^{-1} — матрица, обратная U . Например, матрица U_1^{-1} , очевидно, имеет вид

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

Поворот на 180° — операция симметрии кубической группы, и поэтому интересно применить ее к тензору электропроводности; в результате получим

$$\sigma' = U_2 \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} U_2^{-1} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & -\sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & -\sigma_{23} \\ -\sigma_{31} & -\sigma_{32} & -\sigma_{33} \end{bmatrix}.$$

Эта операция симметрии, однако, не должна изменять тензор электропроводности, что возможно лишь в том случае, если все компоненты σ_{13} , σ_{23} , σ_{31} и σ_{32} обращаются в нуль. Аналогично, выполняя поворот на 180° вокруг оси x , можно показать, что равны нулю и компоненты σ_{12} , σ_{21} и, таким образом, матрица σ диагональна. Производя поворот на 90° вокруг оси z , можно показать, что $\sigma_{11} = \sigma_{22}$, а производя поворот на 90° вокруг оси x , найти $\sigma_{22} = \sigma_{33}$. Таким образом, тензор электропроводности в случае кубической системы можно представить в виде

$$\sigma \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix},$$

где теперь σ является скаляром. Электропроводность кубического кристалла оказывается изотропной точно так же, как электропроводность любой изотропной системы. Этот результат, пожалуй, не вполне очевиден. Можно было бы думать, что электропроводность в направлении ребра куба отличается от электропроводности в направлении его диагонали. При доказательстве изотропности

электропроводности кубического кристалла существенным моментом было использование предположения о пропорциональности тока электрическому полю.

В менее симметричных кристаллах электропроводность не изотропна, но аналогичные рассуждения позволяют уменьшить число независимых параметров, необходимых для задания тензора электропроводности.

Пьезоэлектрический эффект в кристаллах описывается некоторым тензором третьего ранга. Этот тензор определяет электрическую поляризацию кристалла, появляющуюся при его деформации. Напомним, что состояние деформации кристалла можно охарактеризовать заданием вектора смещения $u(\mathbf{r})$ во всех его точках $\mathbf{r}$. Производные компонент этого вектора определяют тензор деформации

$$\varepsilon_{ij} = \frac{\partial u_j}{\partial x_i}.$$

Вектор поляризации связан с тензором деформации через пьезоэлектрический тензор

$$P_k = \sum_{i,j} c_{kij} \varepsilon_{ij}.$$

Рассмотрим кристалл, в котором есть центр симметрии, т. е. такая точка, что при инверсии относительно нее кристалл остается инвариантным. Однако при инверсии все компоненты пьезоэлектрического тензора меняют знак:

$$c'_{kij} = -c_{kij},$$

откуда вытекает, что они должны равняться нулю. Таким образом, в кристалле с центром симметрии пьезоэлектрического эффекта не может быть. Заметим, что центр симметрии может находиться *между* атомами. В этом случае инверсия смещает все атомы и не принадлежит точечной группе. Тем не менее она оставляет кристалл инвариантным и принадлежит пространственной группе симметрии кристалла. В том случае, если в кристалле нет центра симметрии, он может быть пьезоэлектриком, но это не обязательно.

Тензор упругости кристалла есть тензор четвертого ранга. Он связывает тензоры деформации и напряжения. Применяя соображения симметрии к тензору упругости, можно уменьшить число его независимых компонент, равное в общем случае 81. Так, например, в кубических кристаллах лишь три компоненты этого тензора независимы.

§ 4. СООБРАЖЕНИЯ СИММЕТРИИ И ТЕОРИЯ ГРУПП

В этом параграфе мы выясним, каким образом теория групп позволяет реализовать всю силу соображений симметрии и получить нетривиальные результаты, исходя из симметрии структуры. Мы

ограничимся лишь кратким обзором теории групп и ее приложений к исследованию свойств симметрии. Гораздо более полное изложение можно найти в книге Тинкхэма [3]¹⁾. В этой книге также содержатся доказательства теорем, которые здесь лишь сформулированы или доказаны на эвристическом уровне строгости.

Сначала покажем, как используются соображения симметрии для получения некоторой информации о собственных состояниях электрона. Изложение этого вопроса будет максимально приближено к более общему изложению, в котором используется теория групп. Рассмотрим структуру, для которой существует некая операция симметрии, обозначаемая символом R . Такой операцией может быть вращение или отражение, преобразующее кристалл в себя. Очевидно, что гамильтониан также не должен изменяться под действием этого преобразования, или, что то же самое, операция R должна коммутировать с гамильтонианом H . Это утверждение можно записать в виде

$$RH = HR,$$

или

$$RHR^{-1} = H.$$

Таким образом, вращение или отражение переводит гамильтониан H в RHR^{-1} .

Очень важно здесь и в дальнейшем при обсуждении теории групп четко различать преобразования симметрии и квантовомеханические операторы. Символ H может означать или квантовомеханический оператор, или классический гамильтониан. Преобразования симметрии подобны преобразованиям координат, и их можно прилагать как к гамильтонианам, так и к волновым функциям. Мы сейчас займемся построением алгебры преобразований симметрии, которая не имеет ничего общего с действием гамильтониана на волновую функцию.

Рассмотрим сначала одномерную задачу и возьмем в качестве операции симметрии преобразование инверсии относительно точки $x = 0$, в результате которого x переходит в $-x$. Это преобразование симметрии обычно обозначают символом J . Допустим теперь, что нам известно решение ψ_1 не зависящего от времени уравнения Шредингера с этим гамильтонианом, т. е.

$$H\psi_1 = E_1\psi_1.$$

Применим к этому уравнению преобразование инверсии. Согласно нашему определению операций симметрии, мы должны «перевернуть» гамильтониан и волновую функцию (это эквивалентно инверсии системы координат) и тогда уравнение Шредингера примет вид

$$JHJ^{-1}(J\psi_1) = E_1(J\psi_1),$$

¹⁾ См. также [6, 7]. — Прим. ред.

или

$$H(J\psi_1) = E_1(J\psi_1),$$

поскольку

$$JHJ^{-1} = H.$$

Отсюда видно, что волновая функция $J\psi_1$ является решением того же самого уравнения Шредингера с тем же самым значением энергии E_1 , что и волновая функция ψ_1 . Если собственное значение энергии E_1 не вырождено, т. е. существует лишь одна волновая функция, отвечающая этой энергии, то функция $J\psi_1$ должна описывать то же состояние, что и ψ_1 . Это значит, что $J\psi_1$ может отличаться от ψ_1 лишь постоянным множителем, т. е.

$$J\psi_1 = D_1\psi_1.$$

Так как преобразование J^2 , соответствующее дважды повторенной инверсии, есть просто тождественное преобразование (которое мы обычно обозначаем E), то

$$J^2\psi_1 = D_1^2\psi_1 = \psi_1.$$

Отсюда следует, что $D_1 = \pm 1$, т. е. волновая функция ψ_1 должна быть либо четной, либо нечетной относительно точки $x = 0$.

Если собственное значение энергии E_1 двукратно вырождено, обозначим соответствующие вырожденные состояния через ψ_1 и ψ_2 . Тогда, поскольку мы можем снова показать, что функция $J\psi_1$ удовлетворяет уравнению Шредингера с тем же самым значением энергии E_1 , состояние $J\psi_1$ должно быть некоторой линейной комбинацией состояний ψ_1 и ψ_2 . Аналогично состояние ψ_2 должно переходить под действием преобразования J в некую линейную комбинацию состояний ψ_1 и ψ_2 . Оба эти утверждения можно записать в виде

$$J\psi_1 = D_{11}\psi_1 + D_{21}\psi_2,$$

$$J\psi_2 = D_{12}\psi_1 + D_{22}\psi_2,$$

где D_{ij} — коэффициенты, зависящие от выбора состояний. Если все коэффициенты D_{ij} отличны от нуля, то инверсия, как говорят, смешивает состояния. От этого можно избавиться, выбрав вместо ψ_1 и ψ_2 такие их линейные комбинации ψ'_1 и ψ'_2 , которые уже не смешиваются. Запишем соотношения, связывающие ψ_1 , ψ_2 с ψ'_1 , ψ'_2 , в виде

$$\psi_1 = U_{11}\psi'_1 + U_{21}\psi'_2, \quad (1.2)$$

$$\psi_2 = U_{12}\psi'_1 + U_{22}\psi'_2,$$

где коэффициенты U_{ij} выбираются так, что

$$\begin{aligned} J\psi'_1 &= D'_1\psi'_1, \\ J\psi'_2 &= D'_2\psi'_2. \end{aligned} \quad (1.3)$$

На матричном языке это означает, что матрица D приводится с помощью преобразования U к диагональному виду. Как и прежде, можно показать, что D'_1 и D'_2 могут принимать лишь значения $+1$ или -1 . Мы приходим к заключению, что в случае гамильтониана, обладающего симметрией инверсии, всегда можно взять в качестве решений уравнения Шредингера четные или нечетные функции. При этом предполагалось, что эти два состояния вырождены, хотя симметрия этого и не требует. Такое вырождение называют случайным. Ниже мы увидим, что в трехмерных проблемах иногда встречается вырождение, обусловленное симметрией. Подобное вырождение вследствие симметрии иллюстрируется на примере трех p -состояний свободного атома. Из изотропности пространства следует, что эти состояния должны быть вырожденными.

Теория групп позволяет получать следствия симметрии и в случае гораздо более сложных систем. Разумеется, чтобы показать, что одномерное уравнение Шредингера с четным потенциалом имеет лишь четные и нечетные решения, не обязательно пользоваться теорией групп. Однако если проведенные выше рассуждения перевести на язык теории групп, то их можно будет применять и в более сложных случаях. На языке теории групп преобразования J и E , где E — тождественное преобразование (например, вращение на угол 0°), образуют *группу*.

Чтобы смысл терминологии, используемой в теории групп, был ясен, условимся представлять состояния векторами. Произвольно-му состоянию

$$\psi = a\psi_1 + b\psi_2$$

мы сопоставим вектор $\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$. Выше мы показали, что инверсия переводит это состояние в состояние

$$(aD_{11} + bD_{12})\psi_1 + (aD_{21} + bD_{22})\psi_2,$$

или в матричных обозначениях

$$J \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = D(J) \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix},$$

где $D(J)$ обозначает матрицу

$$D(J) = \begin{bmatrix} D_{11} & D_{12} \\ D_{21} & D_{22} \end{bmatrix}.$$

Аналогично определяется матрица, соответствующая тождественному преобразованию E :

$$D(E) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

Матрицы $D(E)$ и $D(J)$ образуют *представление группы в базисе* ψ_1 и ψ_2 .

Выбрав в качестве нового базиса состояния ψ'_1 и ψ'_2 , связанные с ψ_1 и ψ_2 соотношением (1.2), мы получим *эквивалентное представление*. В новом базисе произвольное состояние $a'\psi'_1 + b'\psi'_2$ представляется вектором $\begin{pmatrix} a' \\ b' \end{pmatrix}$, который связан с $\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$ соотношением

$$\begin{pmatrix} a' \\ b' \end{pmatrix} = U \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} U_{11} & U_{12} \\ U_{21} & U_{22} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}.$$

В новом базисе инверсия преобразует произвольный вектор $\begin{pmatrix} a' \\ b' \end{pmatrix}$ в вектор

$$J \begin{pmatrix} a' \\ b' \end{pmatrix} = D'(J) \begin{pmatrix} a' \\ b' \end{pmatrix},$$

где

$$D'(J) = U D(J) U^{-1}.$$

Правая часть этого равенства представляет собой произведение трех матриц. Аналогично получаем, что

$$D'(E) = U D(E) U^{-1} = D(E).$$

Матрицы $D'(E)$ и $D'(J)$ образуют *представление, эквивалентное представлению* $D(E)$ и $D(J)$, а ψ'_1 и ψ'_2 образуют базис нового (штрихованного) представления.

Из соотношений (1.3) вытекает, что в рассматриваемой нами задаче матрицы $D'(E)$ и $D'(J)$ имеют вид

$$D'(E) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \text{и} \quad D'(J) = \begin{bmatrix} D'_1 & 0 \\ 0 & D'_2 \end{bmatrix}.$$

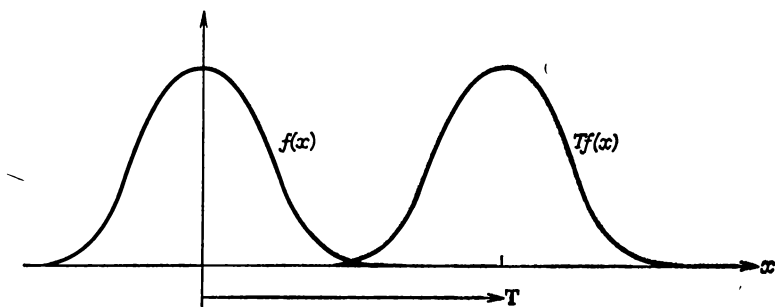
Такое представление, которое не смешивает состояния ψ'_1 и ψ'_2 , называется *приводимым представлением*. Любое представление, эквивалентное приводимому, также называется приводимым.

Если бы в нашей группе симметрии было еще одно преобразование симметрии R , мы могли бы аналогичным образом определить $D(R)$. Можно было бы показать, что в этом случае представление D *неприводимо*, т. е. преобразует различные векторы ψ друг через друга, и поэтому состояния *должны* быть вырожденными. Именно так обстоит дело, например, с тремя p -состояниями свободного атома. Введенные выше понятия будут использованы при изложении теории групп и ее приложений к проблемам симметрии.

1. Группы

Теория групп занимается изучением весьма общих математических понятий. Здесь же мы излагаем ее исключительно для приложений к группам симметрии и поэтому будем избегать чрезмерной абстрактности, иллюстрируя каждый шаг на группах симметрии. Приведем сначала основные определения и элементарные теоремы.

Группа есть совокупность элементов произвольной природы, например совокупность операций симметрии, преобразующих гамильтониан в себя. Для определенности мы будем, как и выше, считать, что преобразование симметрии действует на функцию, т. е. осуществляет вращение, отражение или трансляцию функции.



Ф и г. 11. Операция симметрии T , переносящая функцию $f(x)$ на расстояние T . Это активная точка зрения на операцию симметрии.

Система же координат остается фиксированной. Например, на фиг. 11 изображена трансляция функции одной переменной x (функции $e^{-\alpha x^2}$): вектор T смещает функцию, оставляя систему координат неподвижной (таким образом, $Te^{-\alpha x^2} = e^{-\alpha(x-T)^2}$). Это соглашение принято называть «активной точкой зрения» на преобразования в противоположность «пассивной точке зрения», когда считают, что преобразованию (вращению, трансляции и т. п.) подвергается система координат, а функция не изменяется. Важно быть последовательным, и поэтому мы примем активную точку зрения, которой и будем придерживаться в дальнейшем изложении.

Множество некоторых элементов образует группу, если оно удовлетворяет следующим условиям:

1. Для элементов множества должно быть определено «умножение». Применительно к операциям симметрии произведение $R_1 \cdot R_2$ двух преобразований R_1 и R_2 по определению совпадает с результатом их последовательного выполнения. Сначала выполняется преобразование R_2 , а затем R_1 . Групповое умножение мы будем обозначать точкой.

2. Произведение любых двух элементов группы также должно принадлежать группе. Для операций симметрии это означает, что произведение двух преобразований симметрии также должно быть преобразованием симметрии, что, очевидно, верно.

3. Группа должна содержать единичный элемент. В случае операций симметрии тождественное преобразование (не изменяющее систему), очевидно, принадлежит группе. Единичный элемент обычно обозначается символом E и его можно определить как элемент, для которого выполняется условие

$$E \cdot R = R \cdot E = R.$$

4. Умножение ассоциативно, т. е.

$$R_1 \cdot (R_2 \cdot R_3) = (R_1 \cdot R_2) \cdot R_3,$$

где $(R_2 \cdot R_3)$ есть элемент, являющийся произведением элементов R_2 и R_3 , а $(R_1 \cdot R_2)$ — элемент, равный произведению элементов R_1 и R_2 . Для операций симметрии это верно, хотя, быть может, и не вполне очевидно.

5. Вместе с любым элементом группа должна содержать и обратный ему. Совокупность операций симметрии, очевидно, обладает этим свойством. Действительно, если под действием некоторого преобразования гамильтониан не изменяется, то преобразование, уничтожающее это действие, также не изменяет гамильтониан. Элемент, обратный R , обозначается символом R^{-1} и, очевидно, обладает свойством

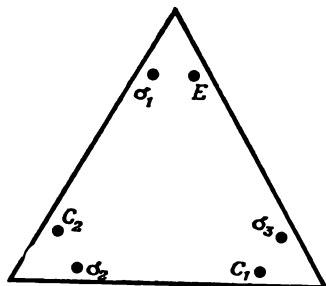
$$R \cdot R^{-1} = R^{-1} \cdot R = E.$$

Поясним понятие группы на примере операций симметрии для равностороннего треугольника. Нетрудно проверить, что существует 6 операций симметрии, переводящих треугольник в себя. Это легко увидеть, сделав треугольник из кусочка бумаги. Поворачивая бумажный треугольник на 120° , мы, очевидно, переводим его в эквивалентное положение. (Если бы мы имели дело с молекулой в форме треугольника, то при таком повороте ее гамильтониан не изменился бы.) Чтобы сохранить след произведенного преобразования, можно поставить на бумаге какую-нибудь метку, например точку E , как указано на фиг. 12. Поворот переводит метку E в положение, отмеченное буквой C_1 . (Повороты обычно обозначаются буквой C .) Другие операции симметрии переведут нашу метку в другие положения, отмеченные на фиг. 12. Заметим, что положения, отмеченные буквой σ , получаются лишь при переворачивании или отражении треугольника. (Отражения обычно обозначаются буквой σ .) На диаграмме фиг. 12 каждая операция симметрии представлена одной из эквивалентных позиций, в которую попадает наша метка при действии соответствующего преобразования.

Проведенное рассуждение без труда обобщается на трехмерный случай. Так, поставив опять метку на одной из граней куба вблизи его вершины, можно найти группу симметрии куба. Эта метка может занимать 6 эквивалентных позиций вблизи данной вершины,

Ф и г. 12. Операции симметрии группы равностороннего треугольника.

Каждая операция симметрии группы равностороннего треугольника представлена черным кружком, который первоначально занимает положение E . Например, поворот на 120° по часовой стрелке обозначается буквой C_1 ; он преобразует треугольник в себя и переводит кружок из точки E в точку C_1 .



причем 3 из них получаются лишь при использовании инверсии. Так как у куба 8 вершин, то всего получаем 48 операций симметрии, переводящих куб в себя.

Вернемся теперь к группе треугольника и составим для нее таблицу умножения. Проще всего это сделать, посмотрев на фиг. 12. Найдем, например, произведение двух преобразований C_1 . Преобразование C_1 переводит метку из E в C_1 ; применяя его еще раз, переведем ее из C_1 в C_2 , откуда получаем

$$C_1 \cdot C_1 = C_2.$$

Аналогично находим $C_1 \cdot \sigma_1$: преобразование σ_1 переводит метку из E в σ_1 , а преобразование C_1 переводит ее из σ_1 в σ_3 , так что

$$C_1 \cdot \sigma_1 = \sigma_3.$$

Действуя подобным образом, можно получить полную таблицу умножения:

E	σ_1	σ_2	σ_3	C_1	C_2
σ_1	E	C_1	C_2	σ_2	σ_3
σ_2	C_2	E	C_1	σ_3	σ_1
σ_3	C_1	C_2	E	σ_1	σ_2
C_1	σ_3	σ_1	σ_2	C_2	E
C_2	σ_2	σ_3	σ_1	E	C_1

Здесь произведение $R_1 \cdot R_2$ находится в строке правее R_1 в столбце под R_2 .

Заметим, что элементы рассмотренной группы не коммутируют. Например, $\sigma_1 \cdot \sigma_2$ не равно $\sigma_2 \cdot \sigma_1$. В общем случае элементы произвольно взятой группы не коммутируют. Группы, все элементы

которых коммутируют, составляют специальный класс групп, называемых *абелевыми группами*.

Два элемента A и B входят в один и тот же класс, если в группе существует такой элемент R , что

$$R \cdot A \cdot R^{-1} = B.$$

Заметим, что в абелевой группе каждый элемент принадлежит лишь своему классу, т. е. не существует двух различных элементов, входящих в один и тот же класс. Заметим также, что элемент E сам по себе всегда образует класс. Группа треугольника распадается на три класса

$$E$$

$$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$$

$$C_1, C_2$$

Термин *класс* весьма удачен. Элементы одного и того же класса являются совершенно однотипными преобразованиями; это ясно видно на примере группы треугольника. Определяя класс соотношением

$$R \cdot A \cdot R^{-1} = B,$$

мы тем самым, грубо говоря, показываем, что преобразование B получается из A «поворотом», индуцированным каким-либо преобразованием симметрии R . Обычно можно разбить группу на классы, непосредственно проверяя принадлежность элементов одинаковым классам; для этого также полезно воспользоваться таблицей умножения.

2. Представления

Представлением группы называется совокупность матриц, таблица умножения которых совпадает с таблицей группы. Представление группы обозначается как $D(R)$, где D есть матрица, соответствующая операции симметрии R . Величины $D_{ij}(R)$ при различных значениях индексов i и j представляют собой матричные элементы матриц представления. Каждой операции симметрии соответствует некоторая матрица. Совокупность всех этих матриц и образует представление. Выше было указано, что таблица умножения для представления должна быть такой же, как для группы. Произведение матриц представления определяется обычным правилом перемножения матриц. Это означает, что для любых двух элементов группы R_1 и R_2 , произведение которых равно R_3 , т. е.

$$R_1 \cdot R_2 = R_3,$$

должно выполняться соотношение

$$D_{ij}(R_3) = \sum_l D_{il}(R_1) D_{lj}(R_2). \quad (1.4)$$

Это соотношение имеет смысл только в том случае, если все матрицы данного представления имеют одинаковую размерность. В дальнейшем мы будем рассматривать только группы с помощью унитарных матриц. Смысл этого ограничения разъясняется чуть ниже.

Заметим, что матрицы, представляющие различные элементы группы, не обязаны отличаться друг от друга. Часто они могут совпадать; в частности, отметим специальный случай, когда каждому элементу ставится в соответствие 1, т. е. одномерная матрица, единственный элемент которой равен 1. Это представление, очевидно, удовлетворяет условию (1.4) и называется единичным (или тривиальным) представлением. Такое представление можно построить для любой группы симметрии.

Можно найти общий вид матрицы представления единичного элемента группы симметрии $D_{ij}(E)$. Она должна удовлетворять условию

$$\sum_l D_{il}(E) D_{lj}(R) = D_{ij}(R).$$

Это условие может быть выполнено для любых элементов R лишь в том случае, если матрица $D_{ij}(E)$ совпадает с единичной матрицей δ_{ij} . Таким образом, элементу E всегда соответствует единичная матрица представления.

Унитарная матрица, обозначаемая символом U , определяется условием

$$U^+ = U^{-1}, \quad (1.5)$$

где верхний индекс $+$ (часто употребляется также $\dagger$) обозначает эрмитово сопряженную матрицу (комплексное сопряжение каждого элемента, сопровождаемое перестановкой строк и столбцов), т. е.

$$(U^+)_{ij} = U_{ji}^*.$$

Действие унитарного преобразования на вектор-столбец сводится просто к повороту вектора. В отличие от унитарной матрицы эрмитова матрица удовлетворяет условию

$$H^+ = H.$$

Пользуясь правилом перемножения матриц, можно показать, что

$$(U^+U)_{ij} = \sum_l (U^+)_{il} U_{lj} = \sum_l U_{li}^* U_{lj} = E_{ij} = \delta_{ij},$$

где предпоследнее равенство следует из определения (1.5). Мы видим, что

$$\sum_l U_{li}^* U_{lj} = \delta_{ij}.$$

Таким образом, столбцы всякой унитарной матрицы являются компонентами ортогональных векторов. Аналогично из равенства $UU^+ = E$ следует, что строки унитарной матрицы также образуют систему ортогональных векторов.

Определим теперь унитарное преобразование матрицы и покажем, что оно не изменяет ее след. В теории групп след всякой матрицы представления называется ее *характером*. Характер матрицы D есть

$$\chi(R) = \sum_i D_{ii}(R).$$

Унитарное преобразование матрицы D определяется соотношением

$$D' = UDU^+$$

или в более подробной записи

$$D'_{ij} = \sum_{l,m} U_{il} D_{lm} U_{jm}^*.$$

Таким образом, характер матрицы D' равен

$$\chi'(R) = \sum_{i,l,m} U_{il} D_{lm}(R) U_{im}^* = \sum_{l,m} \delta_{lm} D_{lm}(R) = \sum_l D_{ll}(R) = \chi(R),$$

что и доказывает сделанное выше утверждение. Легко также показать, что унитарное преобразование унитарной матрицы оставляет ее унитарной.

3. Эквивалентное представление

Рассмотрим представление $D(R)$ группы симметрии с элементами R . Матрицы D должны быть унитарными. Возьмем некоторую унитарную матрицу U , имеющую ту же размерность, что и матрицы D , и применим ко всем матрицам $D(R)$ унитарное преобразование $UD(R)U^+$. Мы получим новую систему матриц, каждая из которых связана с одним из элементов R . Нетрудно показать, что эта новая система матриц также образует представление группы, т. е. что ее таблица умножения совпадает с таблицей умножения группы. Два представления, связанные таким образом, называются *эквивалентными*.

Из сохранения следа матрицы при любых унитарных преобразованиях следует: следы $\chi(R)$ одинаковы для всех эквивалентных представлений. Это также означает, что для заданного представления следы (т. е. характеры) элементов, принадлежащих одному и тому же классу, одинаковы. Оказывается, большую часть информации, извлекаемой из симметрии, можно получить, зная лишь характеры представлений. Это означает, что в большинстве случаев нет никакой необходимости отличать преобразования симметрии, принадлежащие одному и тому же классу группы, и что можно не

обращать внимания на различие эквивалентных представлений этой группы.

Если мы имеем два представления $D^1(R)$ и $D^2(R)$ некоторой группы (они могут быть эквивалентными или неэквивалентными), то система матриц

$$D^3(R) = \begin{bmatrix} D^1(R) & 0 \\ 0 & D^2(R) \end{bmatrix}$$

также, очевидно, образует представление этой группы. Размерность матрицы D^3 равна сумме размерностей матриц D^1 и D^2 , причем матрица D^1 занимает верхний левый угол, матрица D^2 — нижний правый угол, а остальные элементы матрицы D^3 равны нулю. Представление, все матрицы которого представимы в таком виде, называется *приводимым* представлением. Представление называется *неприводимым*, если не существует ни одного унитарного преобразования, которое приводит каждую матрицу этого представления к такой «блочной-диагональной» форме. Неприводимые представления играют центральную роль в приложениях теории групп.

Несколько позже мы вернемся к обсуждению математических следствий теории групп, а сейчас полезно проиллюстрировать понятие представления на примере все той же группы треугольника.

Как мы покажем ниже, группы с конечным числом элементов имеют лишь ограниченное число неэквивалентных неприводимых представлений. Для группы треугольника существуют лишь три неприводимых представления, которые можно записать в виде

	E	σ_1	σ_2	σ_3	C_1	C_2
Λ_1	1	1	1	1	1	1
Λ_2	1	-1	-1	-1	1	1
Λ_3	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$

где буквами Λ_i обозначены представления. Конечно, существует большое число представлений, эквивалентных представлению Λ_3 ; однако любое представление группы треугольника либо эквивалентно одному из выписанных выше, либо является приводимым представлением, сводящимся к комбинациям представлений Λ_1 , Λ_2 и Λ_3 .

4. Вырождение, обусловленное симметрией

Для построения представления группы симметрии можно пользоваться любой полной системой ортонормированных функций. Эти функции будем обозначать символом f_i , где индекс i означает номер функции в выбранной системе. Выбранные ортонормирован-

ные функции могут быть собственными состояниями некоторого гамильтониана, но для проводимых ниже рассуждений это несущественно. Представление группы можно построить, выбрав одну из этих функций и подвергнув ее какой-нибудь операции симметрии для получения новой функции. В силу полноты нашей системы полученная таким образом новая функция должна быть линейной комбинацией старых функций системы, т. е.

$$Rf_i = \sum_j D_{ji}(R) f_j.$$

Подвергая функцию f_i другим операциям симметрии, можно получить коэффициенты $D_{ji}(R)$ для любого элемента R . Аналогично можно построить такие коэффициенты для каждой функции f_i .

Может случиться, что некоторые функции f_i образуют такую систему, что все ее члены преобразуются только друг через друга. В этом случае такая подсистема функций образует базис некоторого представления группы. Фактически мы требуем только выполнения условия полноты системы по отношению к операциям симметрии (они должны входить в данную группу). Полученное представление группы содержит матрицы $D(R)$ для любой операции симметрии R . Матричными элементами матрицы, представляющей R , являются коэффициенты D_{ji} , полученные выше, причем первый индекс обозначает строку, а второй — столбец матрицы.

Чтобы показать, что эти матрицы действительно образуют представление группы, нужно проверить, совпадает ли их таблица умножения с таблицей группы. Рассмотрим, например, три операции симметрии, связанные соотношением $R_1 \cdot R_2 = R_3$. Выразим действие двух последовательных преобразований $R_1 \cdot R_2$ на функцию f_i с помощью матриц. Замечая, что результат должен быть равен $R_3 f_i$, приравняем матрицы, соответствующие $R_1 \cdot R_2$ и R_3 , и покажем, что матрица, представляющая R_3 , равна произведению матриц, представляющих R_1 и R_2 . Запишем $R_2 f_i$ в виде

$$R_2 f_i = \sum_j D_{ji}(R_2) f_j.$$

Применим к этому равенству преобразование R_1 ; действуя преобразованием R_1 на каждую функцию f_j в правой части, получаем

$$R_1 \cdot R_2 f_i = \sum_j \sum_l D_{ji}(R_2) D_{lj}(R_1) f_l = \sum_{j,l} D_{lj}(R_1) D_{ji}(R_2) f_l.$$

Левая часть этого равенства равна функции $R_3 f_i$, которую представим в виде

$$R_3 f_i = \sum_l D_{li}(R_3) f_l.$$

Приравнивая коэффициенты при каждой функции f_l , получаем

$$D_{li}(R_3) = \sum_j D_{lj}(R_1) D_{ji}(R_2).$$

Это соотношение совпадает с обычным правилом умножения матриц и показывает, что таблица умножения этих матриц действительно эквивалентна таблице умножения группы.

В теории групп принято говорить, что функции f_i образуют *базис* данного представления группы. Иногда эти функции преобразуются по данному представлению; тогда говорят, что они *принадлежат* данному представлению.

Использование базиса для представления оператора, в особенности гамильтониана, хорошо известно в квантовой механике. В качестве иллюстрации уместно построить представление гамильтониана в том же самом базисе f_i . Это позволит также пояснить происхождение вырождения, связанного с симметрией. При действии гамильтониана на некоторую функцию f_i получается новая функция, которую можно опять разложить по функциям нашей полной системы. Матрицу гамильтониана, таким образом, можно определить с помощью соотношения

$$\mathcal{H}f_i = \sum_j \mathcal{H}_{ji}f_j.$$

Если мы предусмотрительно не выбрали специальную систему функций f_j , то индекс j будет пробегать здесь все возможные значения.

Допустим теперь, что гамильтониан инвариантен относительно группы симметрии, для которой мы уже получили некоторое представление с помощью функций f_i . Тогда при вычислении действия гамильтониана на функцию f , определяемую соотношением

$$f = Rf_i,$$

несущественно, в каком порядке действуют операторы R и $\mathcal{H}$, т. е. гамильтониан коммутирует с преобразованиями симметрии. Действительно, так как преобразование симметрии переводит гамильтониан в себя, то

$$R(\mathcal{H}f_i) = \mathcal{H}(Rf_i).$$

На языке теории представлений это означает, что

$$\sum_{j,l} D_{lj}(R) \mathcal{H}_{ji}f_l = \sum_{l,j} \mathcal{H}_{lj}D_{ji}(R)f_l.$$

Сравнивая коэффициенты при одинаковых функциях f_l , находим, что представление элемента R из группы симметрии коммутирует с матрицей гамильтониана. Для получения этого утверждения мы использовали тот факт, что операции симметрии переводят гамильтониан в себя.

Полученный результат справедлив при любом выборе ортонормированной системы функций f_i . Если система f_i выбрана произвольно, то для построения матрицы гамильтониана потребуется большое число функций f_i , и соответствующее представление группы симметрии будет иметь очень высокую размерность. Если, с другой стороны, взять в качестве функций f_i собственные состояния гамильтониана, то действие на них гамильтониана сведется к умножению их на некоторое число (собственное значение энергии), и матрица гамильтониана окажется диагональной. Любое преобразование симметрии должно поэтому переводить f_i либо в себя, либо в вырожденное состояние. Размерность представления, порожденного данной функцией f_i , не может превышать степень вырождения состояния. Таким образом, между размерностью представления группы и степенью вырождения состояния, породившего это представление, существует тесная связь. В частности, если под действием неприводимого представления все состояния некоторой совокупности преобразуются друг через друга, то это означает, что и под действием операции симметрии эти состояния будут преобразовываться друг через друга, т. е. мы не можем найти никакой линейной комбинации (никакого унитарного преобразования), представляющей исключение. Из симметрии гамильтониана поэтому следует, что эти состояния должны быть вырожденными. Мы пришли тем самым, правда с помощью интуитивных соображений, к одному из важных результатов теории групп. Если группа симметрии гамильтониана имеет многомерные неприводимые представления, это означает, что собственные состояния гамильтониана должны быть вырожденными.

Этот вывод можно сформулировать более точно с помощью леммы Шура, которая гласит:

Любая матрица, коммутирующая со всеми матрицами некоторого неприводимого представления, должна быть кратной единичной матрице.

Отсюда непосредственно следует, что если все функции некоторой совокупности преобразуются друг через друга под действием гамильтониана, а под действием операций симметрии преобразуются по некоторому неприводимому представлению группы симметрии, то эти функции должны быть вырожденными собственными состояниями гамильтониана.

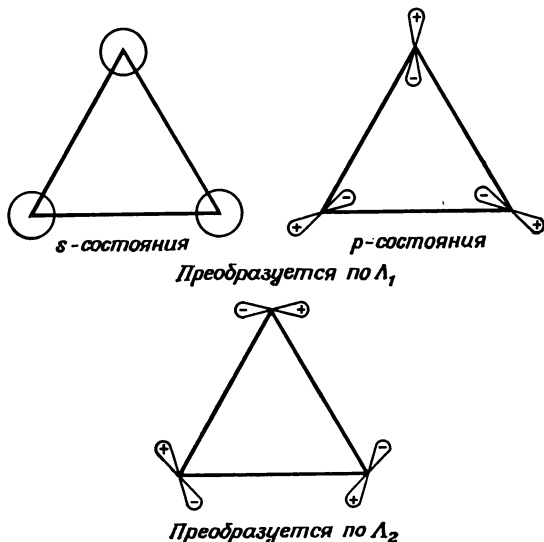
Принято говорить, что неприводимое представление, по которому преобразуются собственные состояния гамильтониана, описывает симметрию этих состояний. Так, например, если состояние преобразуется по одномерному представлению, то соответствующая волновая функция при инверсии либо не меняется вовсе, либо меняет знак. Аналогично три вырожденных состояния при вращении на 90° переходят друг в друга в точности так же, как три вектора.

Возможно, конечно, что у гамильтониана есть вырожденные собственные состояния, обладающие *различной* симметрией. Такое вырождение определяется конкретным видом гамильтониана, а не просто его симметрией, и называется *случайным* вырождением. Следует ожидать, что случайное вырождение снимается любой модификацией гамильтониана, даже если она сохраняет первоначальную симметрию.

Понятия случайного вырождения и вырождения, обусловленного симметрией, хорошо иллюстрируются на примере собственных

ф и г. 13. Схематическое изображение молекулярных волновых функций, преобразующихся по одномерным неприводимым представлениям группы равностороннего треугольника.

Первая из них соответствует линейной комбинации s -состояний всех трех атомов. Две другие соответствуют линейным комбинациям p -состояний. Знаки «плюс» и «минус» определяют знак волновой функции в соответствующей «лопасти» p -состояния.



состояний свободного атома водорода. В простейшей теории атома водорода $2s$ - и $2p$ -состояния вырождены, и эти четыре состояния можно взять в качестве базиса представления группы симметрии атома водорода. (Эта группа содержит все вращения и все отражения.) Такое представление, однако, оказывается приводимым. Действительно, в данном случае система функций ψ_i состоит из трех p -состояний и одного s -состояния, причем при вращениях и отражениях p -состояния линейно преобразуются друг через друга, а s -состояние не изменяется. Если немного изменить кулоновский потенциал, сохраняя его сферическую симметрию, то это приведет к разделению энергии s -состояния и энергии p -состояний (такое отклонение потенциала от кулоновского закона $1/r$ имеется, например, внутри ядра). Если мы ничего не знаем о потенциале, кроме того, что он сферически симметричен, то мы можем утверждать, что p -состояния вырождены, но не можем ничего сказать об энергии s -состояния.

Выше мы показали, что, зная представление, которому принадлежат собственные состояния, можно судить о степени их вырождения. Кроме того, если известны представления, то можно кое-что сказать и о свойствах симметрии волновых функций. Например, для гамильтониана, имеющего симметрию треугольника, мы знаем, что любое собственное состояние, принадлежащее представлению Λ_1 , под действием любых операций симметрии группы треугольника не изменяется. Отсюда следует, что волновая функция этого состояния обладает симметрией треугольника. Если состояние принадлежит представлению Λ_2 , то оно не изменяется при вращениях, но меняет знак при отражении. Мы можем заключить, что волновая функция обращается в нуль вдоль высот треугольника. Упомянутые волновые функции схематически представлены на фиг. 13. Наконец, известно, что собственные состояния, принадлежащие представлению Λ_3 , преобразуются так же, как p -состояния, т. е. как координаты. В двумерном случае такие состояния образуют пары, их конкретный вид будет найден после обсуждения колебаний молекул. В случае группы треугольника мы не ожидаем появления трехкратного вырождения, поскольку нет трехмерных неприводимых представлений группы. Ниже будет показано, каким образом можно убедиться, что мы нашли все неприводимые представления этой группы.

5. Соотношение ортогональности

Соотношение ортогональности является, пожалуй, самой важной теоремой, лежащей в основе теории представлений групп. Его можно записать в виде

$$\sum_R D_{\alpha\beta}^{(i)*}(R) D_{\alpha'\beta'}^{(j)}(R) = \frac{h}{l_i} \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{\beta\beta'} \delta_{ij},$$

где h — число элементов группы, l_i — размерность i -го неприводимого представления; индексами i и j нумеруются неэквивалентные представления; суммирование по R распространяется на все элементы группы.

Чтобы сделать это соотношение более наглядным, можно поступить следующим образом. Построим систему векторов-столбцов. Каждый элемент вектора-столбца соответствует некоторому матричному элементу неприводимого представления, например элементу, расположенному в левом верхнем углу матрицы представления Λ_3 . Вектор-столбец содержит этот матричный элемент, принадлежащий представлениям E , σ_1 , σ_2 , σ_3 , C_1 и C_2 . Число компонент каждого вектора равно числу элементов группы (в данном случае 6). Число векторов, которые можно построить таким способом, очевидно, равно сумме квадратов размерностей неприводимых представлений.

Теорема ортогональности выражает просто факт взаимной ортогональности построенных векторов.

Из этой теоремы можно немедленно получить одно важное следствие. Построенные векторы принадлежат h -мерному пространству в котором, очевидно, можно построить лишь h взаимно ортогональных векторов. Поэтому сумма квадратов размерностей неприводимых представлений не может превышать числа элементов группы. Оказывается, что в действительности эти числа должны быть равны, т. е.

$$\sum_i l_i^2 = h. \quad (1.6)$$

Здесь суммирование производится по всем неэквивалентным неприводимым представлениям. Это следует из того факта, что мы построили все неприводимые представления группы треугольника. Действительно, добавление еще одного нарушило бы соотношение (1.6), которое при $l_1 = l_2 = 1$, $l_3 = 2$, $h = 6$, очевидно, выполняется.

6. Характеры

Для многих приложений строить сами представления не нужно. Всю необходимую информацию можно получить, пользуясь лишь характерами. Напомним, что характер каждой матрицы представления равен просто сумме ее диагональных элементов

$$\chi^{(i)}(R) = \sum_{\alpha} D_{\alpha\alpha}^{(i)}(R).$$

Для каждого элемента группы треугольника легко написать все характеры, пользуясь таблицей неприводимых представлений, однако не обязательно для этого вычислять следы матриц каждого элемента группы. Мы показали выше, что след любой матрицы не изменяется при унитарном преобразовании. Из определения классов поэтому следует, что все элементы одного и того же класса имеют одинаковые характеры, и нам нужно только найти для каждого представления по одному характеру для каждого класса. В случае группы треугольника таблицу характеров можно, таким образом, записать в виде

	E	3σ	$2C$
Λ_1	1	1	1
Λ_2	1	-1	1
Λ_3	2	0	-1

Здесь обозначение 3σ указывает на то, что в соответствующем классе имеется три отражения.

Заметим далее, что из инвариантности следов при унитарном преобразовании следует, что следы (т. е. характеры) одинаковы для всех эквивалентных представлений. Таким образом, таблица характеров определяется однозначно и не зависит от того, какие неприводимые представления использовались для ее составления.

Полезно использовать общее соотношение ортогональности, чтобы получить соотношение ортогональности для характеров. Это легко сделать в два этапа. Действительно,

$$\chi^{(i)*}(R) \chi^{(j)}(R) = \sum_{l, m} D_{ll}^{(i)*}(R) D_{mm}^{(j)}(R),$$

откуда получаем

$$\sum_R \chi^{(i)*}(R) \chi^{(j)}(R) = \sum_{l, m} \frac{h}{l_i} \delta_{lm} \delta_{lm} \delta_{ij} = h \delta_{ij}.$$

Перенумеруем все классы с помощью индекса ρ , и пусть в ρ -классе содержится g_ρ элементов. Тогда полученное выше соотношение можно переписать в виде

$$\sum_\rho g_\rho \chi^{(i)*}(\rho) \chi^{(j)}(\rho) = h \delta_{ij}. \quad (1.7)$$

Это новое соотношение ортогональности также можно сделать более наглядным с помощью ортогональных векторов. При заданном i числа $\sqrt{g_\rho/h} \chi^{(i)}(\rho)$ можно считать элементами вектора-столбца. Тогда каждому неприводимому представлению соответствует свой вектор-столбец. Соотношение (1.7) утверждает, что эти векторы ортогональны. Число компонент каждого вектора равно числу классов в группе. Поэтому число взаимно ортогональных векторов (т. е. число неприводимых представлений) не может превышать число классов. На самом деле эти числа строго равны, и, таким образом, число неприводимых представлений группы равно числу ее классов (в случае группы треугольника это число равно трем).

Соотношения (1.6) и (1.7) обычно позволяют сразу найти размерности неприводимых представлений группы. Например, для группы треугольника число неприводимых представлений равно 3, а сумма квадратов размерностей этих представлений равна 6. Этим условиям удовлетворяет единственный набор целых чисел: 1, 1, 2. Легко показать, что абелева группа, каждый класс которой содержит один элемент, имеет только одномерные неприводимые представления.

Существуют методы получения таблицы характеров, если известна таблица умножения группы. Однако мы не будем останавливаться на этих методах, так как для большинства случаев можно найти опубликованные таблицы.

7. Разложение представлений на неприводимые (приведение представлений)

В приложениях теории групп часто оказывается известным какое-то приводимое представление группы (например, полученное путем применения операций симметрии к некоторой пробной функции) и нужно разложить это представление на неприводимые. Оказывается, что для решения этой задачи достаточно знать характеры неприводимых представлений. Пусть некоторое представление распадается на неприводимые представления $D^{(i)}(R)$, причем каждое из них встречается в разложении a_i раз. Записывая соответствующие матрицы в приведенной форме, т. е. в виде

$$\begin{bmatrix} D_{11}^{(1)} & D_{12}^{(1)} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ D_{21}^{(1)} & D_{22}^{(1)} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & D^{(2)} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & D^{(2)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & D_{11}^{(3)} & D_{12}^{(3)} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & D_{21}^{(3)} & D_{22}^{(3)} \end{bmatrix},$$

нетрудно показать, что характер рассматриваемого приводимого представления равен

$$\chi(R) = \sum_i a_i \chi^{(i)}(R).$$

Умножим обе части этого равенства на $\chi^{(j)*}(R)$ и просуммируем по R . Применяя теорему ортогональности для характеров [см. (1.7)], получаем

$$a_j = \frac{1}{h} \sum_R \chi^{(j)*}(R) \chi(R) = \frac{1}{h} \sum_{\rho} g_{\rho} \chi^{(j)*}(\rho) \chi(\rho),$$

что и решает задачу о разложении представления на неприводимые представления. Это разложение часто записывают в виде

$$D(R) = \sum_j a_j D^{(j)}(R).$$

§ 5. ПРИЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ ГРУПП

Чтобы пояснить абстрактные понятия теории групп, мы приведем в этом параграфе некоторые приложения. Идеи и методы теории групп используются в дальнейшем во многих местах этой книги.

1. Понижение симметрии

Если в результате деформации системы или введения в нее некоторого потенциала ее симметрия понижается, то число операций симметрии, переводящих систему в себя, уменьшается. Получающаяся при этом меньшая совокупность операций симметрии называется *подгруппой* исходной группы. Матрицы любого неприводимого представления группы определяют также некоторое представление подгруппы (для этого, конечно, достаточно оставить лишь матрицы, соответствующие элементам подгруппы), но это представление подгруппы может оказаться *приводимым*. В этом случае деформация системы уменьшает степень вырождения, связанного с симметрией. Разлагая представление на неприводимые, мы можем выяснить природу соответствующего расщепления уровней.

В качестве примера рассмотрим треугольную молекулу, помещенную в магнитное поле, перпендикулярное ее плоскости. Рассмотрим сначала операции симметрии измененной задачи. Отражения меняют направление магнитного поля на противоположное, поэтому если гамильтониан зависит от магнитного поля, то он может быть неинвариантным при отражениях. С другой стороны, вращения вокруг оси, направленной вдоль магнитного поля, не изменяют гамильтониан. Поэтому в данном случае подгруппа состоит из преобразований E , C_1 и C_2 . Пользуясь полученными выше правилами, основанными на соотношении ортогональности, заключаем, что подгруппа имеет три одномерных неприводимых представления и является абелевой группой. Заметим далее, что все элементы этой группы можно представить как степени одного из ее элементов: C^3 , C и C^2 . Группа, обладающая таким свойством, называется *циклической группой*. Любая циклическая группа, очевидно, является абелевой. Таблица характеров рассматриваемой группы, совпадающая в данном случае с таблицей неприводимых представлений, имеет вид

	E	C_1	C_2
L_1	1	1	1
L_2	1	$e^{2\pi i/3}$	$e^{4\pi i/3}$
L_3	1	$e^{-2\pi i/3}$	$e^{-4\pi i/3}$

Неприводимые представления циклической группы всегда имеют такой периодический вид. Нетрудно проверить, что выписанные представления имеют соответствующую таблицу умножения, следовательно, они являются правильными неприводимыми представлениями этой группы.

Рассмотрим представление изучаемой подгруппы, индуцированное двумерным неприводимым представлением всей группы тре-

угольника, характеры которого равны

$$\begin{array}{c|ccc} & E & C_1 & C_2 \\ \hline \Lambda_3 & 2 & -1 & -1 \end{array}$$

Посмотрим, каким образом внешнее магнитное поле расщепляет два вырожденных состояния треугольной молекулы, принадлежащих этому неприводимому представлению. Волновые функции этих состояний преобразуются друг через друга под действием трех операций подгруппы согласно представлению с таблицей характеров 2, -1 , -1 . Если, выбирая подходящие линейные комбинации, можно получить состояния, не переходящие друг в друга под действием операций подгруппы, то у нас нет никаких оснований ожидать, что эти состояния являются вырожденными. Указанные линейные комбинации, разумеется, соответствуют некоторому унитарному преобразованию нашего приводимого представления.

Применяя сформулированное выше правило разложения представления на неприводимые, при помощи таблицы характеров находим коэффициенты неприводимых представлений

$$\begin{aligned} a_1 &= 0, \\ a_2 &= \frac{2 - e^{-2\pi i/3} - e^{-4\pi i/3}}{3} = 1, \\ a_3 &= \frac{2 - e^{2\pi i/3} - e^{4\pi i/3}}{3} = 1. \end{aligned}$$

Таким образом, мы убедились, что вырождение исчезло (у подгруппы нет двумерных представлений) и что состояния, которые были вырожденными, теперь симметричны относительно преобразований L_2 и L_3 .

Посмотрим еще, как все это описывается на языке волновых функций. Представление Λ_3 описывает преобразование собственных состояний в отсутствие магнитного поля. При построении эквивалентного ему представления мы все еще не учитывали влияния магнитного поля на состояния. Когда мы включаем сколь угодно малое поле, то группа симметрии уменьшается, и при преобразованиях подгруппы каждое из двух состояний переходит в себя. Симметрия теперь не требует, чтобы существовало вырождение. Конечно, возможно, что существует случайное вырождение. В этом случае приводимое представление может описывать вырожденные состояния. В общем случае, однако, нет никаких оснований предполагать, что состояния модифицированного гамильтониана будут случайно вырожденными.

Аналогичное расщепление происходит, если поместить атом в кристаллическую решетку. В этом случае первоначальная полная сферическая симметрия (любые вращения и отражения) уменьшает-

ся до симметрии, определяемой расположением атомов, окружающих в решетке данный атом. Например, пятикратно вырожденные d -состояния свободного атома расщепляются при помещении его в кубическую решетку на двукратно и трехкратно вырожденные. Чтобы показать это, необходимо сначала расширить класс рассматриваемых нами групп, включив в него бесконечную непрерывную группу вращений трехмерного пространства. Учет отражений для наших целей не существен, так что мы ограничимся рассмотрением группы чистых вращений. Теорию представлений непрерывной группы вращений можно построить аналогично теории представлений дискретных групп, которая была кратко изложена выше. Здесь мы ограничимся тем, что приведем один или два простых результата этой теории.

Бесконечная непрерывная группа вращений содержит бесконечное число классов. Вращения на одинаковые углы всегда входят в один и тот же класс независимо от направления оси вращения. Перенумеруем неприводимые представления индексом l . При заданном значении l характер, соответствующий классу вращений на угол φ , равен

$$\chi^{(l)}(\varphi) = \sum_{m=-l}^l e^{im\varphi}. \quad (1.8)$$

Характер единичного элемента, очевидно, совпадает с размерностью представления, и, как видно из формулы (1.8), он равен $2l + 1$. Базис l -го неприводимого представления образуют сферические гармоники $Y_l^m(\theta, \varphi)$. При заданном l индекс m может принимать $2l + 1$ значений, причем соответствующие $2l + 1$ функций Y_l^m преобразуются при вращениях друг через друга. d -состояния свободного атома, очевидно, принадлежат неприводимому представлению с $l = 2$. Характеры этого представления можно найти по формуле (1.8).

Чтобы описать расщепление уровней в поле кубического кристалла, необходимо также найти характеры неприводимых представлений группы симметрии куба. Так как эта группа очень часто встречается в физике твердого тела, мы выпишем таблицу ее характеров в явном виде.

Как было указано раньше, группа преобразований симметрии, переводящих куб в себя, содержит 48 элементов. Выделим подгруппу собственных вращений (включая тождественное преобразование), содержащую 24 элемента. Помимо этих преобразований группа куба содержит элементы, каждый из которых можно представить как произведение собственного вращения на инверсию, но нам эти преобразования не понадобятся. Группа всех преобразований симметрии куба обозначается символом O_h , подгруппу собственных вращений обычно обозначают просто как O . Таблица характеров

группы O имеет вид

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_2$	$6C_4$
Γ_1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	1	-1	-1
Γ_{12}	2	-1	2	0	0
Γ'_{15}	3	0	-1	-1	1
Γ'_{25}	3	0	-1	1	-1

Здесь все преобразования, кроме единичного, являются вращениями, на что и указывает символ C . Индекс при букве C указывает на величину угла вращения; так, преобразование C_3 есть вращение на 120° (вращение вокруг оси третьего порядка). Восемь таких преобразований соответствуют вращениям куба вокруг его диагоналей, направленных по $[111]$ и т. д. Преобразования $3C_2$ — это три вращения второго порядка (на угол 180°) вокруг осей $[100]$ и т. д. Преобразования $6C_2$ — это вращения второго порядка вокруг шести осей $[110]$ и т. д. Преобразования $6C_4$ — вращения четвертого порядка по часовой стрелке и против часовой стрелки вокруг трех осей $[100]$ и т. д. Символом Γ обычно обозначают представления групп O и O_h , причем индекс 1 обозначает единичное представление, а остальные индексы и штрихи соответствуют обозначениям Боукарта, Смолуховского и Вигнера [4]. Мы находим, что группа O имеет два одномерных, два трехмерных и одно двумерное представления.

Теперь, пользуясь формулой (1.8), нетрудно построить характеры d -состояний ($l = 2$) для вращений, входящих в группу симметрии куба. Для E , $8C_3$, $3C_2$, $6C_2$ и $6C_4$ найдем соответственно значения характеров, равные 5, -1 , $+1$, $+1$ и -1 . Пользуясь полученными выше правилами, можно показать, что пятимерное представление разлагается на представления Γ_{12} и Γ'_{25} , т. е. d -состояние расщепляется полем кубического кристалла на двукратно вырожденные и трехкратно вырожденные состояния. Представления Γ_{12} и Γ'_{25} часто называют d -подобными представлениями группы куба. Трехкратное вырождение p -состояний кубическая симметрия не снимает, и эти состояния преобразуются по Γ'_{15} . Поэтому представление Γ'_{15} часто называют p -подобным; по аналогичным причинам Γ_1 называют s -подобным представлением.

2. Колебательные состояния

Займемся теперь приложением математических методов теории групп к задаче совершенно иного типа. Это — классическая задача о колебаниях гармонической системы, которую мы будем решать физически наглядным способом.

Рассмотрим совокупность атомов, связь между которыми имеет гармонический характер. Смещение системы из положения равновесия в любой момент времени можно описать, задав компоненты смещений атомов $x_1, x_2, \dots, x_N$. Обычно набор этих компонент содержит по три компоненты смещений для каждого атома системы. Другой способ определения смещений системы из положения равновесия состоит в том, что задают значения обобщенных координат Q_i , которые связаны с координатами x_i унитарным преобразованием

$$Q_i = \sum_j U_{ij} x_j$$

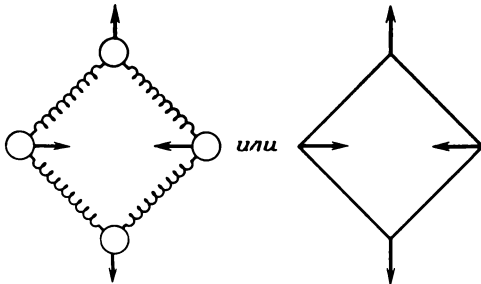
Если известны значения Q_i в данный момент времени, то величины смещений в этот момент можно найти с помощью обратного преобразования. Вспоминая, что матрица, обратная матрице U , есть просто U^+ , получаем

$$x_i = \sum_j U_{ji}^* Q_j.$$

Особенно удобны обобщенные координаты, называемые *нормальными координатами* и соответствующие нормальным модам колебаний системы (или собственным колебаниям). Нормальные координаты изменяются со временем по синусоидальному закону с частотами, равными частотам соответствующих нормальных мод (или собственным частотам системы). Если возбуждена только одна нормальная мода, то все смещения x_i изменяются по синусоидальному закону с одинаковыми частотами. Они определяются выражением

$$x_i(t) = U_{ji}^* Q_j(0) (\cos \omega_j t - \operatorname{tg} \varphi_j \sin \omega_j t). \quad (1.9)$$

Здесь $Q_j(0)$ есть значение Q_j при $t = 0$, ω_j — угловая частота данной моды, а φ_j — ее фаза в момент $t = 0$. Мы можем характеризовать



Ф и г. 14. Схема для одной из мод колебаний квадратной молекулы.

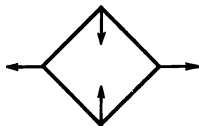
Векторами показаны смещения атомов в нулевой момент времени в случае, когда возбуждена только эта мода.

j -ю моду заданием матричных элементов U_{ji}^* при любых значениях i — от 1 до N .

Полезно делать это графически: нарисовать схематическое изображение рассматриваемой системы и указать на этой схеме направления векторов с компонентами $x_i = U_{ji}^*$. Такая схема для

некоторой конкретной моды колебаний четырехатомной молекулы изображена на фиг. 14. Схему такого типа можно было бы назвать *диаграммой смещений*. Если все атомы сдвинуть на векторы смещения, указанные на диаграмме, и затем в момент $t = 0$ отпустить (не придавая им начальной скорости), то движение системы будет определяться выражением (1.9), в котором отлично от нуля только одно значение $Q_j(0)$, а фаза φ_j равна нулю. Движение системы будет таким в том случае, если мы возбудим в ней единственное нормальное колебание. Диаграмма изображает вид соответствующей моды особенно наглядно.

Теперь покажем, как применять соображения симметрии для изучения нормальных колебаний. Пусть R — преобразование симметрии, переводящее молекулу в себя. Представим, что молекула выведена из состояния равновесия, как указано на фиг. 14, и выполним преобразование R . Возьмем, например, в качестве R поворот на 90° по часовой стрелке. Тогда диаграмма на фиг. 14 перейдет в диаграмму

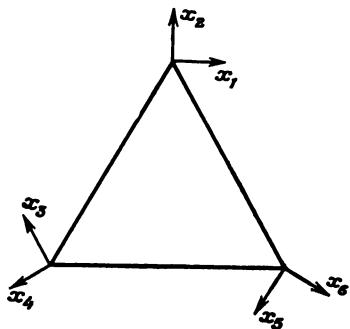


Можно считать, что диаграмма описывает некоторую новую деформацию системы. Очевидно, что частота колебания, возбужденного этой деформацией, будет такой же, как и частота колебаний в случае деформации, представленной на фиг. 14. Если новая мода колебаний эквивалентна первоначальной, как это имеет место в данном случае (с точностью до изменения знака), то мы не узнаем ничего нового. Однако если новая мода отличается от исходной, то мы получим в результате некоторое новое нормальное колебание, частота которого равна частоте первого. Как и в квантовой механике, возникает вырождение, с необходимостью вытекающее из наличия симметрии. Таким образом, если все нормальные координаты не изменяются или переходят в эквивалентные координаты при операциях симметрии, то следует ожидать, что спектр колебаний невырожден. Если же некоторые нормальные координаты переходят при операциях симметрии друг в друга, то мы заключаем, что соответствующие нормальные колебания будут вырожденными.

Это утверждение можно сформулировать несколько иначе. Допустим, что мы нашли унитарное преобразование от координат смещений к нормальным координатам (что эквивалентно полному решению задачи). Нормальные координаты невырожденных мод при операциях симметрии не должны изменяться, или, иными словами, они должны принадлежать одномерным неприводимым представлениям. С другой стороны, координаты вырожденных мод могут пре-

образовываться друг через друга. Выбирая подходящие линейные комбинации вырожденных мод (любые ортогональные линейные комбинации вырожденных нормальных мод также суть нормальные моды), можно прийти к новым нормальным координатам, преобразующимся по неприводимым представлениям.

Это позволяет нам выяснить характер вырождения нормальных колебаний системы, не решая задачи о нахождении этих колебаний. Это возможно потому, что, как показано выше, нормальные координаты преобразуются по неприводимым представлениям, а эти



Ф и г. 15. Система координат, в которой задаются смещения атомов треугольной молекулы.

представления можно сразу получить, используя теорию групп. При этом может остаться некоторая неопределенность лишь в том случае, если две совокупности нормальных колебаний (вырожденные или нет) преобразуются по одному и тому же неприводимому представлению. Одни лишь соображения симметрии не позволяют отделить такие моды. Проще всего это увидеть на примере.

Метод приведения координат к нормальной форме совершенно очевиден. Мы проиллюстрируем его на примере плоской молекулы треугольной формы. Разместим систему координат для каждого атома так, как это указано на фиг. 15. Смещение, скажем, верхнего атома определяется заданием его компонент в направлениях осей x_1 и x_2 . Численные значения этих компонент обозначим буквами x_1 и x_2 . Смещения всех атомов молекулы описываются шестимерным вектором-столбцом. Такие векторы-столбцы образуют базис для шестимерного представления группы симметрии молекулы. Мы построим это представление, введя в рассмотрение некоторый специальный набор смещений для каждого атома молекулы. Например, для C_2 — поворота на 120° — возьмем деформированную молекулу и повернем ее на 120° . По отношению к старой системе координат, которая остается неизменной, мы получаем таким образом некоторый новый набор смещений. Так, смещение верхнего атома молекулы в направлении x_2 будет теперь выглядеть как смещение нижнего левого атома в направлении x_4 . Обозначим смещения после такого поворота на 120° штрихованными буквами, а до поворота — ;

нештрихованными. В этих обозначениях мы получили $x'_4 = x_2$. В более общем виде вектор-столбец x' выражается через вектор-столбец x с помощью матрицы, которую для преобразования C_2 обозначим как $D_{ij}(C_2)$. Таким образом, в матричных обозначениях имеем

$$x'_i = \sum_j D_{ji}(C_2) x_j.$$

Матрицы $D_{ij}(R)$ образуют представление группы симметрии молекулы. Переход от вектора смещений к нормальным координатам соответствует некоторому унитарному преобразованию от данного представления к эквивалентному. Нам нужно разложить представление D на неприводимые, для чего, как обычно, сначала найдем его характеры.

Искомые характеры проще всего получить с помощью диаграмм. Характеры определяются лишь диагональными элементами матрицы, т. е. ненулевой вклад в них могут дать лишь те элементы, которые связывают смещения x_i и x'_i . В случае описанного выше поворота на 120° все атомы переставляются так, что штрихованное смещение одного атома связано с нештрихованным смещением другого атома. Все диагональные элементы матрицы поэтому равны нулю, и мы заключаем, что для всех вращений характеры равны нулю. При отражении, скажем при отражении относительно вертикально расположенной высоты треугольника, два атома — нижний левый и нижний правый — переставляются, так что матричные элементы с $i = 3, \dots, 6$ не дают вклада в характер. С другой стороны, верхний атом при данном отражении остается на месте, и диагональные элементы для первой и второй компонент отличны от нуля. В частности, смещение x_1 меняет знак, откуда следует, что $D_{11}(\sigma) = -1$. Смещение же x_2 не изменяется и поэтому $D_{22}(\sigma) = +1$. Поскольку других ненулевых диагональных элементов нет, то, складывая $D_{11}(\sigma)$ и $D_{22}(\sigma)$, получаем, что характеры равны нулю и для отражений. При тождественном преобразовании смещения, очевидно, не изменяются, так что все диагональные элементы равны единице и характер равен 6. Выпишем полученную таблицу характеров

	E	3σ	$2C$
Λ	6	0	0

Пользуясь этой таблицей характеров неприводимых представлений группы треугольника, мы можем теперь разложить матрицу преобразования на неприводимые представления:

$$\Lambda = \Lambda_1 + \Lambda_2 + 2\Lambda_3.$$

Таким образом, колебания треугольной молекулы, обладающей шестью степенями свободы, распадаются на 2 невырожденных

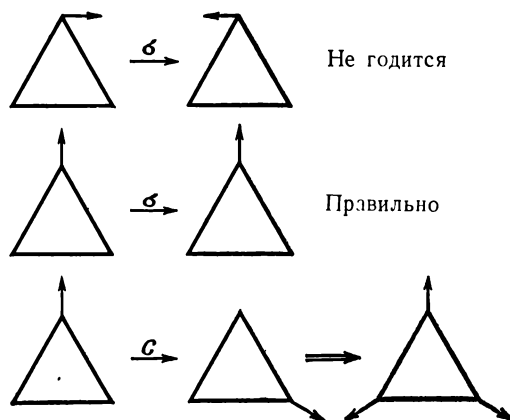
нормальных колебания и две системы двукратно вырожденных колебаний. Если исключить возможность случайного вырождения, этот результат однозначен.

Мы получили искомый результат. Теперь продвинемся несколько дальше и попытаемся найти еще и форму нормальных колебаний. Оказывается, что эта задача полностью решается для невырожденных нормальных колебаний, но в случае двукратно вырожденных мод, преобразующихся по одному и тому же неприводимому представлению, остается некоторая неопределенность. Для данной цели необходимо, конечно, знать явный вид неприводимых представлений, и мы используем неприводимые представления, полученные выше. Если бы мы воспользовались другими двумерными неприводимыми представлениями, эквивалентными перечисленным выше, то получили бы другие линейные комбинации вырожденных мод, отличные от тех, которые приводятся здесь. Эти комбинации также давали бы правильное решение задачи, которое фактически эквивалентно получаемому ниже. Обратимся теперь к решению этой задачи.

Нормальное колебание с номером j в x -представлении, очевидно, определяется величинами $x_i = U_{ji}^*$. При различных значениях i эти величины задают смещения отдельных атомов для нормального колебания с единичной амплитудой. Представим, как и раньше, нормальное колебание диаграммой, векторы на которой соответствуют смещениям атомов при j -м нормальном колебании с единичной амплитудой. Задача теперь сводится к построению совокупности таких диаграмм, преобразующихся по соответствующему неприводимому представлению. С этой целью допустим, что какая-нибудь определенная компонента x отлична от нуля, и с помощью преобразований симметрии найдем остальные компоненты.

Рассмотрим сначала неприводимое представление Λ_1 . Допустим, что компонента x_1 вектора смещений отлична от нуля. Мы можем немедленно убедиться, что это предположение несовместимо с преобразованием вектора смещений по неприводимому представлению Λ_1 . Действительно, при отражении относительно вертикальной высоты треугольника смещение x_1 меняет знак и направление соответствующей стрелки меняется на противоположное. Однако преобразование по неприводимому представлению Λ_1 не изменяет моду колебания (тождественное преобразование), откуда мы заключаем, что компонента x_1 должна быть равна нулю. Допустим теперь, что $x_1 = 0$, но компонента x_2 отлична от нуля. При отражении, использованном выше, стрелка x_2 не меняется, и поэтому противоречия с преобразованием по Λ_1 не возникает. В представлении Λ_1 повороту на 120° по часовой стрелке также соответствует тождественное преобразование моды. Поэтому атом, попавший в результате вращения в верхнее положение, должен быть смещен в направлении от центра. Это означает, что на диаграмме, изображающей

нормальную моду, смещение атома, который перемещается за счет поворота в верхнее положение (левый нижний атом), должно быть направлено от центра. Это также означает, что смещение атома, занимающего позицию, в которую попадет при повороте верхний атом (правый нижний атом), также направлено от центра. Мы получили моду, в которой все атомы смещены на одинаковые расстояния по направлениям от центра треугольника. Такое нормальное колебание естественно назвать пульсацией. Если бы стрелка x_2 была направлена внутрь треугольника, а не наружу, мы, разумеется, получили бы ту же самую моду колебания, но сдвинутую по фазе на 180° . Проведенные рассуждения иллюстрируются на диаграммах следующим образом:



Рассматривая остальные преобразования симметрии, нетрудно проверить, что полученная мода инвариантна относительно всех преобразований группы. Отметим также, что при другом, менее удобном выборе систем координат для начальных смещений рассмотрение несколько усложнится, но приведет к тому же самому результату.

Проведя аналогичные рассуждения для неприводимого представления Λ_2 , получаем нормальное колебание, для которого $x_1 = x_3 = x_5$, $x_2 = x_4 = x_6 = 0$; это вращательное колебание. Для свободной молекулы частота этого колебания, очевидно, равна нулю. Однако, не нарушая симметрии задачи, можно прикрепить молекулу пружинками к какой-нибудь жесткой плоскости, и тогда частота вращательной моды колебания будет отличной от нуля.

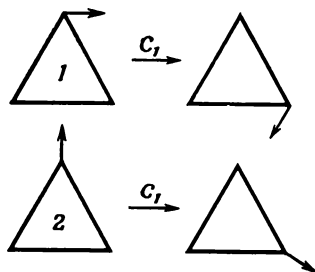
Для представления Λ_3 рассуждения уже не столь просты, так как в этом случае приходится рассматривать одновременно две моды. Мы также увидим, что решение оказывается неоднозначным и зависит от нашего выбора представления. Как и раньше, начнем с обсуждения операции симметрии σ_1 , т. е. отражения относительно

вертикально расположенной высоты треугольника. В представлении Λ_3 преобразованию σ_1 соответствует матрица

$$D^{(3)}(\sigma_1) = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & +1 \end{bmatrix},$$

т. е. первая мода меняет знак, а вторая не меняется. Отсюда следует, что в первой моде верхний атом смещен в горизонтальном направлении, а во второй — в вертикальном. В зависимости от выбора знаков соответствующих стрелок мы получим различные системы мод. Направим сначала смещения соответственно вправо и вверх.

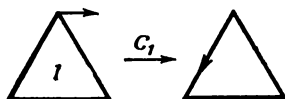
Применим теперь операцию симметрии C_1 , которая преобразует смещения следующим образом:



Этому преобразованию соответствует матрица неприводимого представления

$$D^{(3)}(C_1) = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} \quad \text{или} \quad \begin{aligned} D_{11} &= -\frac{1}{2}, & D_{12} &= \frac{\sqrt{3}}{2}, \\ D_{21} &= -\frac{\sqrt{3}}{2}, & D_{22} &= -\frac{1}{2}. \end{aligned}$$

Из вида этой матрицы следует, что после вращения первая мода переходит в сумму первой моды, умноженной на $D_{11} = -1/2$, и второй моды, умноженной на $D_{21} = -\sqrt{3}/2$ (напомним, что $Q'_i = \sum_j D_{ji} Q_j$). Беря такую комбинацию первой и второй мод, получаем



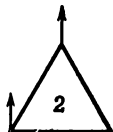
На повернутой первой моде теперь имеем две стрелки:



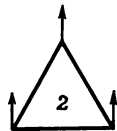
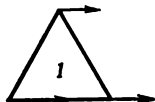
Выполнив обратное вращение, получим две стрелки на первой моде в первоначальном положении:



Аналогично можно получить дополнительную стрелку на диаграмме второй моды. Для этого накладываем стрелку второй моды, умноженную на $-1/2$, со стрелкой первой моды, умноженной на $\sqrt{3}/2$. Нарисуем эту стрелку на повернутой второй моде и повернем ее в исходное положение. Тогда получим



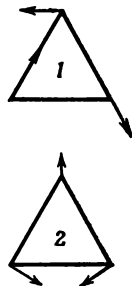
Проведем затем точно такие же рассуждения для вращения C_2 , добавив в результате еще по одной стрелке на диаграмме обеих мод. Окончательно получим



Мы получили линейные колебания, при которых молекула перемещается как единое целое, без изменения расстояний между атомами. Для свободной молекулы частоты таких колебаний равны нулю, но если бы атомы молекулы были прикреплены пружинками к жесткой плоскости, то частоты были бы отличны от нуля.

Мы пока нашли лишь одну из систем нормальных колебаний, принадлежащих представлению Λ_3 . Чтобы получить другую, повто-

рим все предыдущие рассуждения, переименовав в первой моде направление смещения верхнего атома на противоположное и оставив вторую моду неизменной. В результате получим теперь следующие две моды:



Не используя теорию групп, выделить эти две моды представляется довольно затруднительным. Заметим также, что полученный результат не зависит от величины взаимодействия между атомами.

Выбирая другую линейную комбинацию мод, можно получить более симметричное представление для колебания этого типа. В частности, если увеличить фазу моды 2 на 90° и сложить с модой 1, то получим некоторую новую моду. Другую можно получить, складывая с модой 1 моду 2 с уменьшенной на 90° фазой. Построенные таким образом две новые моды соответствуют вращению всех атомов, причем фаза движения каждого атома отличается от фазы соседнего атома на 120° . Для одной моды атом, расположенный справа, опережает по фазе атом, расположенный слева, а для другой — отстает.

Необходимо подчеркнуть, что конкретный вид только что обсуждавшихся нормальных колебаний зависит от нашего выбора неприводимого представления. Если бы мы воспользовались каким-либо эквивалентным неприводимым представлением, то получили бы смесь колебательной и вращательной мод. В случае свободной молекулы мы нашли трансляционную моду и сумели отделить ее от колебательных мод. Для этого на самом деле необходимо было воспользоваться трансляционной инвариантностью, которая не входит в число преобразований симметрии треугольной молекулы, положенных в основу нашего рассмотрения. Можно было бы, например, прикрепить нашу систему пружинками к жесткой плоскости таким образом, что для точного решения задачи о ее колебаниях потребовалось бы смешать трансляционные и колебательные моды. Для отделения этих мод друг от друга необходима какая-то дополнительная информация помимо информации о треугольной симметрии системы. Точно так же в атоме водорода любая линейная комбинация $2p$ - и $3p$ -состояний преобразуется по представлению полной

группы вращений с $l = 1$. Чтобы отделить эти состояния друг от друга, необходимо знать зависимость потенциала от расстояния.

Тем не менее удивительно, что мы сумели получить так много информации о нормальных колебаниях, ни разу не воспользовавшись уравнениями движения. Разумеется, для явного вычисления частот необходимо использовать уравнения движения, а для однозначного определения нормальных мод нужна некоторая дополнительная информация.

Так как смещения в нормальных координатах получаются из декартовых смещений путем некоторого унитарного преобразования, то в силу ортогональности декартовых смещений нормальные моды взаимно ортогональны, т. е. ортогональны друг другу векторы-столбцы, соответствующие рассмотренным выше диаграммам. Скалярные произведения двух таких векторов можно получить, если сложить скалярные произведения векторов смещений для отдельных атомов соответствующих мод. Полученные нами результаты проверяются непосредственно. Отметим, в частности, что центр масс смещается лишь в найденных выше трансляционных модах.

Приложения теории групп к классификации состояний электронов и к молекулярным колебаниям представляют собой, пожалуй, простейшие нетривиальные примеры использования соображений симметрии. Теперь мы перейдем к приложениям, более тесно связанным с физикой твердого тела.

3. Группа трансляций — одно измерение

В § 2 этой главы мы обсуждали группу трансляций трехмерных кристаллов. Эта группа будет использована в § 1 гл. II при изучении структуры электронных состояний в трехмерных кристаллах.



Ф и г. 16. Одномерная цепочка тождественных атомов, в которой каждый атом находится на расстоянии a от своего ближайшего соседа.

Полезно, однако, предварительно изучить электронные состояния в одномерном кристалле. Принципиальные черты одномерной и трехмерной проблем не отличаются, а вычисления в одномерном случае намного проще, так что мы только выиграем, изучив сначала эту простую модель.

Представим себе одномерную цепочку тождественных атомов, находящихся на расстоянии a друг от друга (фиг. 16). Для этой одномерной решетки трансляции (1.1), совмещающие решетку с собой, приобретают вид

$$T = na,$$

где n — положительное или отрицательное целое число. Прежде чем применять теорию групп, мы должны решить, как поступить с границами нашего кристалла. Проще всего сделать так. Возьмем цепочку из N атомов и свернем ее в кольцо. Тогда трансляции превратятся в перемещения атомов по этому кольцу. Так, выписанная выше трансляция переводит каждый атом в положение, которое ранее занимал какой-то другой атом.

Такой способ рассмотрения эквивалентен наложению периодического граничного условия на линейную цепочку, состоящую из N атомов. Используя представление о периодическом граничном условии, можно сказать, что трансляция, выводящая атом за пределы кристалла через один конец, переносит его обратно внутрь кристалла через другой конец. В трехмерном случае проще пользоваться периодическими граничными условиями, а не представлять себе, что трехмерный кристалл сворачивается в кольцо в четырехмерном пространстве.

В рассматриваемой нами цепочке имеется всего N конфигураций атомов, которые можно получить из исходной с помощью приведенных выше трансляций, поэтому припишем каждой конфигурации номер n , где n пробегает целые значения от 0 до $N - 1$. Можно не принимать во внимание трансляции, соответствующие другим значениям n , так как они, очевидно, эквивалентны уже учтенным. Например, трансляция с $n = N$ переводит атомы кристалла в исходное положение, и поэтому можно считать, что эта трансляция совпадает с тождественной, соответствующей значению $n = 0$.

Нетрудно убедиться, что определенные выше N трансляций образуют группу. Произведение трансляций определяется просто последовательным выполнением соответствующих преобразований. Так как каждая трансляция переводит кристалл в положение, не отличное от исходного, то это верно и для произведения трансляций, т. е. произведение также входит в группу. Единичный элемент есть просто трансляция с $n = 0$. Очевидно, что умножение ассоциативно и что обратные трансляции содержатся в группе.

Заметим далее, что все элементы этой группы коммутируют между собой, поэтому группа является абелевой и все ее неприводимые представления одномерны. Более того, поскольку каждый элемент группы можно представить как некоторую степень элемента с $n = 1$, то группа является циклической, и мы немедленно получаем все ее неприводимые представления:

$$D^{(\kappa)}(T_n) = e^{-2\pi i \kappa n / N}.$$

Здесь символ κ есть целое число, нумерующее представление. В рассматриваемой группе существует N различных трансляций и, следовательно, N значений κ определяют различные представления, которые исчерпывают все неприводимые представления.

Обычно принимают, что индекс κ пробегает значения от $-N/2$ до $N/2$. Если N — нечетное число, то берутся все положительные и отрицательные целые числа в этом интервале (и нуль). Если N — четное число, то учитывается один из двух концов интервала. Таким образом, в обоих случаях мы можем написать $-N/2 \leq \kappa < N/2$.

Электронные состояния данной системы можно выбрать таким образом, что каждое из них преобразуется по одному из неприводимых представлений (т. е. электронные состояния образуют базис неприводимых представлений). Для более удобной записи этих представлений введем волновое число $k = 2\pi\kappa/(Na)$ и обозначим собственное состояние, преобразующееся по k -му представлению, через ψ_k .

Для изучения структуры этих состояний посмотрим, как они трансформируются под действием операций симметрии T . (Чтобы отличать преобразование трансляции от расстояния, на которое производится перенос, мы записываем преобразование как T .) Итак, состояние ψ_k преобразуется при трансляции по закону

$$T\psi_k = e^{-ikT}\psi_k.$$

Если теперь с помощью волновой функции ψ_k определить новую функцию

$$u_k = e^{-ikh}\psi_k,$$

где x — расстояние, измеряемое вдоль цепочки, то нетрудно убедиться, что

$$Tu_k = u_k.$$

Таким образом, функция u_k инвариантна относительно всех преобразований трансляции решетки, и электронные состояния можно представить в виде

$$\psi_k = u_k e^{ikh}.$$

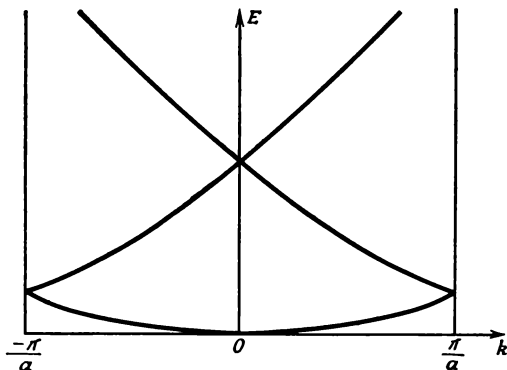
Такую запись называют *представлением в форме Блоха*; функции u_k часто называют *блоховскими функциями*¹⁾.

Разъясним теперь смысл всех этих манипуляций. Если бы функция u_k была постоянной, то собственные состояния были бы просто плоскими волнами свободных электронов. Из данного выше определения волнового числа k непосредственно следует, что эти плоские волны удовлетворяют периодическим граничным условиям на концах цепочки (т. е. если цепочка свернута в кольцо, то в точке соединения значение волновой функции на одном конце гладко переходит в ее значение на другом конце). Даже если функции u_k не постоянны, нам удалось установить взаимно однозначное соответствие между состояниями электрона в кристалле и состояниями

¹⁾ Эти функции носят имя Блоха, так как он первый их ввел [5].

свободного электрона, причем наличие атомов учитывается просто переходом к функциям Блоха. Значение этого результата очень велико — с его помощью многие наглядные представления и методы, разработанные для изучения газа свободных электронов, можно приспособить для исследования состояний электронов в кристаллах.

Необходимо, однако, отметить, что значения, принимаемые волновым числом k , ограничены интервалом от $-\pi/a$ до $+\pi/a$. Поэтому блоховскому состоянию соответствуют состояния свободного электрона, волновые числа которых заключены в небольшом



Ф и г. 17. Зависимость энергии электрона от приведенного волнового числа для свободного одномерного движения электрона.

интервале значений. Возникает законный вопрос: что же произойдет с состояниями, отвечающими большим значениям волнового числа, которые обязательно возникали бы при обращении в нуль потенциала, созданного атомами? Любое такое состояние можно, очевидно, представить в виде

$$(Na)^{-1/2} e^{ikh} = (Na)^{-1/2} e^{2\pi i n x/a} e^{i(h - 2\pi n/a)x},$$

где n — положительное или отрицательное целое число, подбираемое таким образом, что *приведенное волновое число* $k - 2\pi n/a$ лежит в интервале от $-\pi/a$ до $+\pi/a$. Множитель $(Na)^{-1/2}$ введен для нормировки плоской волны. Мы записали волновую функцию в форме Блоха, причем блоховская функция имеет вид

$$\frac{e^{2\pi i n x/a}}{\sqrt{Na}}.$$

Нетрудно непосредственно проверить, что, как и требуется, эта функция инвариантна относительно всех трансляций, совмещающих решетку с собой. Каждому состоянию свободного электрона соответствует теперь некоторое значение приведенного волнового числа, а зависимость энергии электрона от приведенного волнового числа можно представить, как показано на фиг. 17.

Заметим, что мы изобразили собственные значения энергии с помощью непрерывных кривых, называемых *энергетическими зонами* (полосами). Такое приближение разумно для больших систем (как для свободных электронов, так и для электронов в кристалле), в которых разрешенные значения волнового числа чрезвычайно близки друг к другу. Так, для цепочки, состоящей из 10^8 атомов (что соответствует типичному межатомному расстоянию в макроскопических кристаллах), разрешенные значения волнового числа $2\pi n/Na$ остаются в области приведенных волновых чисел для 10^8 значений n . Поэтому переменная k квазинепрерывна и можно считать зоны непрерывными функциями k .

Собственные состояния свободного электрона представляют собой набор энергетических зон, каждая из которых соответствует волновым числам, принадлежащим *зоне Бриллюэна*, т. е. области в пространстве волновых чисел, занимаемой приведенными волновыми числами. О состоянии, которое имеет наименьшую энергию при заданном значении волнового числа, говорят, что оно лежит в первой энергетической зоне. Следующее состояние с наименьшей энергией лежит во второй зоне и т. д. Таким образом, состояние теперь определяется заданием приведенного волнового числа и *номера зоны*. Для описания состояний свободного электрона такой способ неоправданно сложен, однако для задания состояний в кристалле он очень удобен.

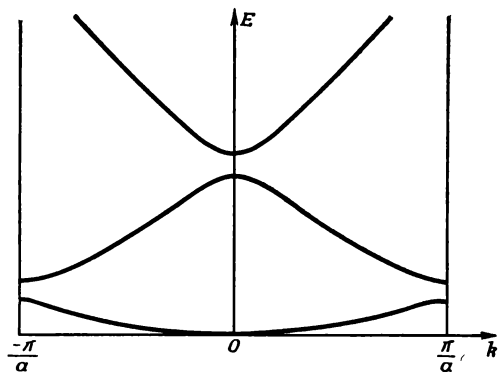
Теперь мы покажем, что в слабом периодическом потенциале функции u_k не постоянны, а энергия каждого из состояний несколько сдвигается по отношению к энергии свободного электрона. В частности, оказывается, что в точках $\pm\pi/a$ и 0, где зоны были вырожденными, они теперь отделяются друг от друга. Таким образом, в случае почти свободных электронов в кристалле энергетические зоны можно схематически представить в том виде, в каком они изображены на фиг. 18. Оказывается, что в простых металлах эффект периодического потенциала *действительно* очень мал, и поэтому такое представление о зонах почти свободных электронов вполне оправданно.

Можно рассмотреть зоны нашего одномерного кристалла и в другом предельном случае, когда потенциал, создаваемый ионами, очень велик. Если потенциал соответствует притяжению и достаточно велик (или если атомы расположены достаточно далеко друг от друга), то можно представить себе, что каждый ион образует некое атомоподобное состояние. Волновую функцию такого состояния изолированного одномерного атома, находящегося в точке na , можно записать в виде $\psi(x - na)$. Вполне законно описывать состояния рассматриваемой нами системы с помощью набора из таких функций N , каждая из которых соответствует энергии E_0 . Можно, однако, составить эквивалентную систему состояний, представленных в блоховской форме. Так как атомные состояния вырождены,

то мы можем составить *суммы Блоха*

$$\psi_k = N^{-1/2} \sum_n e^{ikna} \psi(x - na).$$

Нетрудно проверить, что эти состояния имеют *блоховский вид* и ортонормированы, если волновые функции отдельных атомов не



Фиг. 18. Зависимость энергии электрона от приведенного волнового числа для одномерного движения электрона в слабом периодическом потенциале с периодом a .

перекрываются. Такое представление состояний эквивалентно описанному выше. Соответствующая энергетическая зона содержит одно значение энергии, равное E_0 при всех k , лежащих в зоне Бриллюэна.

Если мы несколько ослабим потенциал, позволив атомным волновым функциям перекрываться (*приближение сильной связи*), то мы увидим, что выписанные только что блоховские функции остаются хорошим приближением к точным, но энергия начинает зависеть от волнового числа. Однако пока перекрытие волновых функций мало, ширина энергетической полосы остается малой. В дальнейшем мы увидим, что наличие узких полос, соответствующих сильной связи, характерно для зонной структуры изоляторов. Разумеется, при дальнейшем уменьшении потенциала эти полосы, постепенно деформируясь, превратятся в конце концов в энергетические полосы почти свободных электронов, обсуждавшиеся выше. В тех случаях, когда приближение сильной связи пригодно для описания энергетических полос в реальных кристаллах, мы можем связать каждую полосу с атомным состоянием, из которого она произошла. Так, в случае кристалла хлористого натрия можно говорить о $3p$ -полосах хлора и $3s$ -полосах натрия. В § 7 гл. II мы, однако, увидим, что в случае очень узких полос (как для хлористого натрия) есть все основания полагать, что зонная картина вообще теряет смысл.

Аналогичным образом, используя соображения симметрии, можно проанализировать колебания кристалла. Рассмотрим небольшие смещения ионов (или атомов) линейной цепочки в направлении

оси x . Обозначим смещение n -го иона как u_n . Задание N таких смещений полностью определяет состояние деформации этой системы.

Как и при описании колебаний молекулы, можно ввести нормальные координаты, являющиеся линейными комбинациями смещений отдельных ионов, и, как и в случае молекулы, нормальные координаты преобразуются по неприводимым представлениям группы симметрии системы, в данном случае по представлениям группы трансляций. Так как представления этой группы одномерны и определяются заданием волнового числа k , мы можем связать с каждой нормальной модой волновое число k , относящееся к неприводимому представлению, по которому эта мода преобразуется.

Сначала, как и при рассмотрении молекулярных колебаний, разложим представление, основанное на смещениях, на неприводимые представления. Для этого надо найти характеры представления, порожденного преобразованием

$$u'_n = \sum_m D_{mn}(T) u_m.$$

Характер матрицы представления единичного элемента ($T = 0$), очевидно, равен N . Все остальные трансляции сдвигают каждый атом, поэтому диагональные элементы соответствующих матриц равны нулю и характеры равны нулю. Разложение представления на неприводимые получаем теперь, следуя методу п. 7 § 4:

$$a_k = N^{-1} \sum_T e^{-ikT} \chi(T) = \frac{N}{N} = 1.$$

Таким образом, каждому неприводимому представлению соответствует одна мода, преобразующаяся по этому представлению.

Теперь можно найти вид нормальных мод, как это было сделано для молекулярных колебаний. Рассмотрим моду, преобразующуюся по представлению с волновым числом k . Определим трансляцию деформированной цепочки как перенос ее в деформированном состоянии на соответствующий вектор трансляции. Если трансляция соответствует переносу на расстояние, равное ma , то смещение иона, занимающего n -е положение после трансляции, будет равно смещению u_{n-m} до трансляции. Так как смещения преобразуются по представлению с волновым числом k , то каждое смещение при этой трансляции приобретает множитель e^{-ikam} , т. е.

$$u_{n-m} = e^{-ikam} u_n.$$

Это позволяет нам выразить смещение каждого иона через смещение иона с $n = 0$:

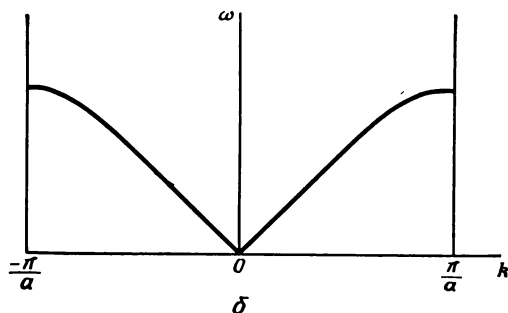
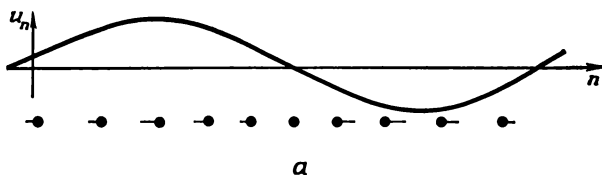
$$u_m = e^{ikam} u_0.$$

Таким образом, вид нормальной моды полностью определяется заданием смещения единственного иона.

Поскольку координаты u_m являются нормальными координатами, изменение их фазы со временем определяется фазовым множителем $e^{-i\omega t}$, где ω — угловая частота данной моды. Считая, что u_0 определяет смещение иона с $n = 0$ в момент $t = 0$, найдем смещение каждого иона как функцию времени:

$$u_m = u_0 e^{i(kam - \omega t)}.$$

Таким образом, мы нашли решение задачи в виде бегущей волны. Сложив полученное выражение с комплексно сопряженным ему,



Ф и г. 19. Колебательные моды одномерной цепочки.

a — график смещений для моды с длиной волны, равной длине цепочки, и набросок диаграммы смещений атомов; b — зависимость частоты от волнового числа.

можно получить вещественные смещения, но можно непосредственно использовать и комплексное выражение.

Физическая природа найденных мод совершенно ясна и схематически проиллюстрирована на фиг. 19, a . Нормальным модам колебаний соответствует распространение вдоль линейной цепочки волн сжатия. Следует ожидать, что при больших длинах волн скорость распространения нормальных колебаний постоянна и равна скорости распространения продольных звуковых колебаний по цепочке. Мы полагаем, следовательно, что в этом случае частота пропорциональна волновому числу k . Однако число нормальных мод ограничено тем, что волновое число должно лежать в зоне Бриллюэна, и поэтому существует лишь конечное число нормаль-

ных мод, соответствующих конечному числу степеней свободы системы. В дальнейшем будет показано, что кривая зависимости частоты от волнового числа при уменьшении длины волны идет ниже прямой, определяющей низкочастотную зависимость, и постепенно становится пологой, так что $\partial\omega/\partial k$ при $k = \pm \pi/a$ обращается в нуль (фиг. 19, б). Если учесть смещения атомов в двух других направлениях, то в дополнение к полученной выше продольной моде мы найдем две поперечные моды. Трехмерные моды колебаний мы подробнее обсудим позже, но до того, как это будет сделано, нам придется один раз воспользоваться представлением мод нормальных колебаний в виде бегущих волн. Поэтому, предваряя анализ, выполненный в гл. IV, мы просуммируем и обобщим найденные здесь результаты. Детали можно восстановить, пользуясь аналогией со структурой электронных энергетических полос, подробно обсуждаемых в следующей главе.

В трехмерном кристалле нормальные колебания могут распространяться в любом направлении и поэтому волновое число k заменяется волновым вектором k . Значения волнового вектора и в этом случае лежат в зоне Бриллюэна, которая имеет вид многогранника в трехмерном пространстве волновых чисел. Каждому значению волнового числа теперь соответствуют три моды, одна из которых отвечает смещениям, примерно параллельным вектору k , а для двух других смещения приблизительно перпендикулярны волновому вектору k . (Неполная продольность или поперечность нормальных колебаний связана с анизотропией упругих свойств кристалла.) Эти моды описываются тремя частотными полосами в зоне Бриллюэна. При малых значениях k частоты мод пропорциональны k ; такие моды называют акустическими модами.

Если примитивная ячейка содержит два (или больше) атома, то в кристалле существуют и другие моды, называемые оптическими. Можно представлять себе, что эти моды соответствуют колебаниям атомов внутри ячейки друг относительно друга, причем изменение фазы колебаний от ячейки к ячейке описывается блоховским фазовым множителем. При любых значениях волновых чисел частоты оптических колебаний отличны от нуля, и их полосы целиком расположены над акустическими полосами. Каждой степени свободы примитивной ячейки ставится в соответствие одна оптическая полоса. Мы ограничимся здесь этим грубым описанием колебаний трехмерного кристалла, учитывая, что в дальнейшем мы вернемся к детальному анализу колебаний решетки.

В следующей главе будет сформулирована задача о трансляционной симметрии произвольной кристаллической решетки. Пользуясь соображениями симметрии, мы получим некоторые дополнительные сведения об энергетических зонах и затем перейдем к выяснению их детальной структуры в кристаллах. Вид состояний электронов удастся найти с помощью соображений симметрии, но для

определения зависимости энергии отдельного электронного состояния от волнового числа и соответственно для получения явных выражений частот колебаний как функций волнового числа необходимы конкретные расчеты.

ЗАДАЧИ

1. Рассмотрим объемноцентрированную кубическую решетку, состоящую из одинаковых атомов. Каковы примитивные трансляции этой решетки? Добавим теперь по одному такому же атому в центр каждой грани кубической ячейки. Каковы примитивные трансляции полученной решетки? Какова теперь примитивная ячейка и сколько в ней атомов?

2. Рассмотрим кристалл, обладающий осью симметрии, которую обозначим буквой c . Группа симметрии этого кристалла содержит вращения и отражения группы симметрии равностороннего треугольника, расположенного в плоскости, перпендикулярной оси c . Пусть она, кроме того, содержит отражение кристалла в этой плоскости (и произведения этого отражения на остальные элементы). Найдите общий вид тензора электропроводности, учитывая все требования симметрии.

3. Рассмотрим гамильтониан $H(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1; \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2)$, описывающий динамику двух взаимодействующих частиц. Если частицы тождественны, то гамильтониан не изменяется при перестановке двух частиц:

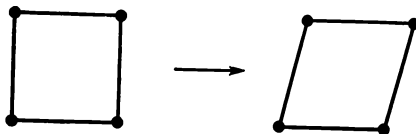
$$H(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1; \mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2) = H(\mathbf{r}_2, \mathbf{p}_2; \mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1).$$

Что можно *точно* утверждать о собственных функциях $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ этого гамильтониана?

4. Найдите группу симметрии квадрата. Постройте таблицу умножения этой группы и разбейте ее на классы.

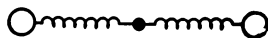
5. а. Постройте для группы квадрата таблицу характеров. Для этого проще всего сначала построить представления.

б. Снимается ли двукратное вырождение, если подвергнуть квадрат деформации сдвига (при которой длина его сторон не изменяется)?



6. Постройте таблицу характеров для группы симметрии задачи 2. Найдите расщепление атомного d -уровня в окружении, обладающем этой симметрией.

7. Рассмотрим симметричную молекулу CO_2 , атомы которой можно представлять себе связанными пружинками. Будем считать, что атомы могут двигаться только вдоль одной прямой, а в остальном свободны.

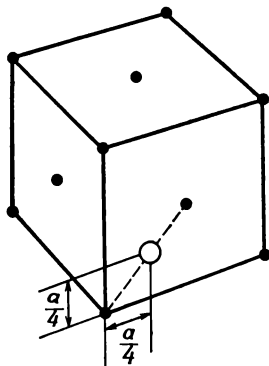


а. Что можно сказать о нормальных модах, пользуясь только соображениями симметрии?

б. Нарисуйте диаграммы нормальных мод для движения вдоль прямой.

8. Найдите вид нормальных колебаний молекулы, обладающей симметрией квадрата.

9. Рассмотрим состояния электронов примесного атома, расположенного в точке $[110]$ $a/4$ ячейки гранецентрированной кубической решетки.



а. Найдите подгруппу операций симметрии, оставляющих на месте примесный атом [например, отражение в плоскости (001)].

б. Постройте таблицу характеров неприводимых представлений этой подгруппы.

в. Как расщеплены при наличии этой симметрии состояния s , p , d ? (Необязательно находить симметрию состояний, достаточно найти лишь расщепление.).

10. Рассмотрим молекулу, обладающую симметрией правильного пятиугольника.

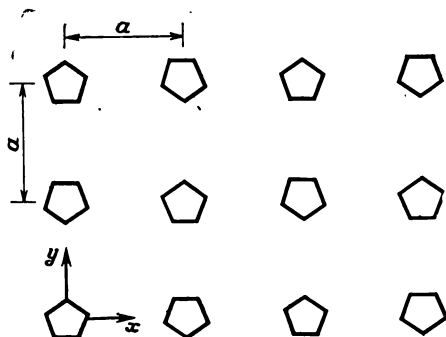
а. Найдите группу преобразований плоскости, не изменяющих гамильтониан.

б. Разбейте ее на классы.

в. Постройте часть таблицы характеров. Для всех представлений, кроме одномерных, достаточно найти характеры матриц, соответствующих единичному элементу E . Для одномерных представлений нужны все характеры.

г. Найдите все нормальные моды, преобразующиеся по одномерному представлению.

д. Рассмотрим кристалл, построенный из таких молекул, которые расположены в кубической решетке таким образом, что одна из плоскостей решетки имеет вид



Плоскость, расположенная над этой плоскостью (и под ней), имеет такой же вид, но сдвинута по отношению к ней на расстояние a в направлении x

- и на расстояние a в направлении z . Какова группа трансляций кристалла?
е. Какова точечная группа кристалла?
ж. Может ли кристалл с такой симметрией быть пьезоэлектриком?

ЛИТЕРАТУРА ¹⁾

1. *Harrison W. A.*, Pseudopotentials in the Theory of Metals, Benjamin, New York, 1963. (Имеется перевод: *У. Харрисон*, Псевдопотенциалы в теории металлов, изд-во «Мир», 1968.)
2. *Nye J. F.*, Physical Properties of Crystals, Their Representation by Tensors and Matrices, Clarendon, Oxford, 1957. (Имеется перевод: *Дж. Ней*, Физические свойства кристаллов и их описание при помощи тензоров и матриц, изд-во «Мир», 1970.)
3. *Tinkham M.*, Group Theory and Quantum Mechanics, McGraw-Hill, New York, 1964.
4. *Bouckaert L. P.*, *Smoluchowski R.*, *Wigner E. P.*, Phys. Rev., 50, 58 (1936). (Имеется перевод в книге: *Р. Нокс* и *А. Голд*, Симметрия в твердом теле, изд-во «Наука», М., 1970.)
5. *Bloch F.*, Zs. Phys., 52, 555 (1928).
- 6*. *Ландау Л. Д.*, *Лифшиц Е. М.*, Квантовая механика, Физматгиз, М., 1963.
- 7.* *Хейне В.*, Теория групп в квантовой механике, ИЛ, М., 1963.

¹⁾ Литература, отмеченная звездочкой, здесь и в других главах добавлена переводчиком и редактором перевода. — *Прим. ред.*

В последнем параграфе предыдущей главы мы показали, каким образом благодаря существованию группы трансляций появляются энергетические зоны в одномерном кристалле. Теперь мы сначала обобщим такое описание на случай трех измерений, а затем более подробно рассмотрим природу самих энергетических зон.

§ 1. СТРУКТУРА ЗОН

Мы уже определили для произвольной структуры примитивные векторы трансляций τ_1 , τ_2 и τ_3 . Группа трансляций кристалла содержит всевозможные суммы целых чисел этих трех трансляций. В общем случае векторы τ_i кристаллической структуры могут иметь различные длины и не обязательно должны быть ортогональными. Однако мы требуем, чтобы они не были компланарными.

Как и для одномерного кристалла, мы снова примем периодические граничные условия. Мы будем рассматривать кристалл в форме параллелепипеда с ребрами $N_1\tau_1$, $N_2\tau_2$ и $N_3\tau_3$. Тогда при трансляции, например, параллельной τ_1 , мы будем считать, что атомы, сдвигаемые за пределы границы кристалла, вновь появляются на противоположной грани, так что в пределах своих границ кристалл остается при трансляции инвариантным. Кроме того, периодические граничные условия требуют, чтобы значения любой волновой функции и ее производной на противоположных гранях кристалла были одинаковыми. Группа трансляций содержит $N_1N_2N_3$ различных трансляций, которые можно записать в виде

$$T_n = n_1\tau_1 + n_2\tau_2 + n_3\tau_3, \quad (2.1)$$

где $0 \leq n_i < N_i$. Аналогично одномерному случаю неприводимые представления имеют вид

$$D^{(k)}(T_n) = e^{-ik \cdot T_n}, \quad (2.2)$$

где теперь k — вектор, и в показателе стоит скалярное произведение. Каждый вектор k отвечает определенному неприводимому представлению группы. Эти векторы можно записать в виде линейных

комбинаций примитивных векторов обратной решетки $\mathbf{k}_1$, $\mathbf{k}_2$ и $\mathbf{k}_3$:

$$\mathbf{k} = \frac{\kappa_1 \mathbf{k}_1}{N_1} + \frac{\kappa_2 \mathbf{k}_2}{N_2} + \frac{\kappa_3 \mathbf{k}_3}{N_3}, \quad (2.3)$$

где κ_i — целые числа, а

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_1 &= \frac{2\pi \boldsymbol{\tau}_2 \times \boldsymbol{\tau}_3}{\boldsymbol{\tau}_1 \cdot (\boldsymbol{\tau}_2 \times \boldsymbol{\tau}_3)}, \\ \mathbf{k}_2 &= \frac{2\pi \boldsymbol{\tau}_3 \times \boldsymbol{\tau}_1}{\boldsymbol{\tau}_2 \cdot (\boldsymbol{\tau}_3 \times \boldsymbol{\tau}_1)}, \\ \mathbf{k}_3 &= \frac{2\pi \boldsymbol{\tau}_1 \times \boldsymbol{\tau}_2}{\boldsymbol{\tau}_3 \cdot (\boldsymbol{\tau}_1 \times \boldsymbol{\tau}_2)}. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Подставляя (2.1) и (2.3) в (2.2), легко убедиться, что эти представления имеют такую же таблицу умножения, как и группа трансляций, и являются поэтому представлениями этой группы. Для каждого из N_i последовательных целых значений κ_i имеется свое представление. Таким образом, существует столько неприводимых представлений вида (2.2), сколько операций симметрии в группе трансляций, и представления (2.2) исчерпывают все неприводимые представления данной группы трансляций.

Мы снова будем характеризовать каждое электронное состояние волновым вектором $\mathbf{k}$, отвечающим тому неприводимому представлению, по которому преобразуется данная волновая функция:

$$T_n \psi_{\mathbf{k}} = e^{-i\mathbf{k} \cdot T_n \mathbf{r}} \psi_{\mathbf{k}}.$$

Как и раньше, определим блоховские функции

$$u_{\mathbf{k}} = e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \psi_{\mathbf{k}}.$$

Тогда волновые функции $\psi_{\mathbf{k}}$ будут иметь вид

$$\psi_{\mathbf{k}} = u_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}};$$

видно, что $u_{\mathbf{k}}$ обладает полной трансляционной симметрией данной решетки.

Отметим, что представление, отвечающее волновому вектору $\mathbf{k}$, то же самое, что и отвечающее волновому вектору:

$$\mathbf{k} + m_1 \mathbf{k}_1 + m_2 \mathbf{k}_2 + m_3 \mathbf{k}_3,$$

где m_i — целые числа. Добавление этих дополнительных членов не изменяет ни одного из представлений (2.2). Таким образом, в выборе вектора $\mathbf{k}$, который должен быть связан с данным представлением, существует произвол. Поэтому желательно иметь какой-то рецепт, который позволил бы сделать такой выбор однозначным. С этой целью для каждого из представлений обычно отбирается наименьший по величине волновой вектор, который и будет генерировать это представление. (Такая процедура согласуется с тем,

что мы предпринимали в случае одного измерения.) Область, в которой заключены все эти векторы $\mathbf{k}$, есть трехмерная зона Бриллюэна, а волновые векторы, находящиеся в зоне Бриллюэна, часто называются *приведенными волновыми векторами*.

Совокупность векторов $m_1\mathbf{k}_1 + m_2\mathbf{k}_2 + m_3\mathbf{k}_3$ образует *решетку в пространстве волновых векторов*¹⁾. Величины $\mathbf{k}_1$, $\mathbf{k}_2$ и $\mathbf{k}_3$ являются примитивными векторами трансляций этой решетки.

Прежде чем следовать дальше по пути формального использования теории трансляционной симметрии, стоит, вероятно, дать более наглядное описание электронных состояний и посмотреть, какой смысл могут иметь целые значения волновых векторов, связанных с этими состояниями. Рассмотрим потенциал, имеющий полную трансляционную симметрию решетки. Для линии, проходящей через ряд атомов, он схематически изображен на фиг. 20. Благодаря своей периодичности этот потенциал может быть разложен в ряд Фурье, содержащий только плоские волны с волновыми векторами, отвечающими узлам обратной решетки. (Это следует из интеграла Фурье и подробно показано в п. 2 § 4 настоящей главы.)

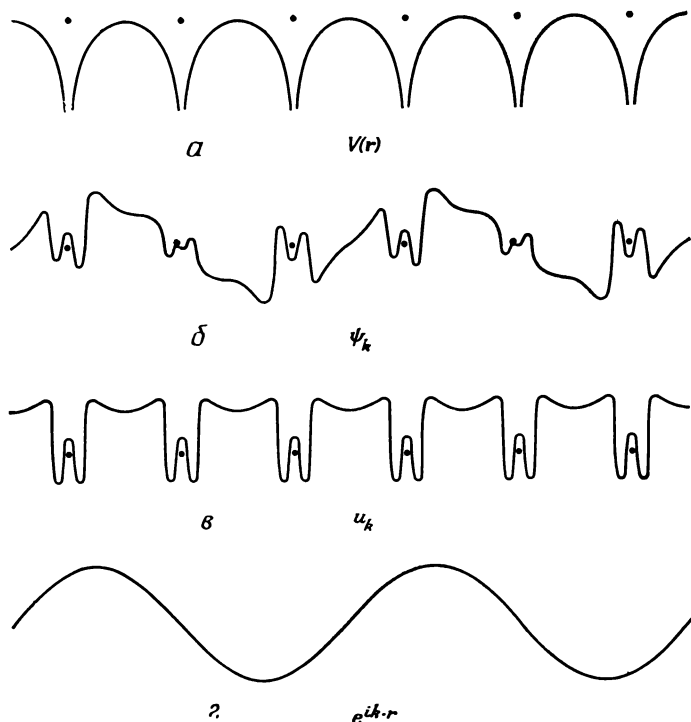
Мы уже видели, что собственную функцию электрона (схематически изображенную на фиг. 20, б) можно представить в виде произведения блоховской функции $u_{\mathbf{k}}$ и плоской волны $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ (фиг. 20, в и г). Плоская волна (так же как и $u_{\mathbf{k}}$) удовлетворяет периодическим граничным условиям. Так как функция $u_{\mathbf{k}}$ имеет полную периодичность решетки, ее также можно было бы разложить в ряд Фурье, содержащий только плоские волны, отвечающие векторам обратной решетки. Отсюда следует, что собственную функцию можно разложить в ряд Фурье, содержащий плоские волны с волновым вектором $\mathbf{k}$ и волновыми векторами, отличающимися от $\mathbf{k}$ на вектор обратной решетки; эти волновые векторы как раз и генерируют то представление, по которому преобразуется функция $\psi_{\mathbf{k}}$.

Соответственно, если бы мы могли точно измерить истинный импульс электрона в состоянии $\psi_{\mathbf{k}}$, то мы получили бы значения, соответствующие каждому из этих волновых векторов. Функция $\psi_{\mathbf{k}}$ не является собственной функцией истинного импульса, поскольку, пролетая в потенциальном поле, электрон непрерывно обменивается импульсом с решеткой. Однако благодаря своей периодичности функция $\psi_{\mathbf{k}}$ содержит компоненты, отвечающие не любым значениям импульса, а лишь тем, которые соответствуют волновым векторам, генерирующим соответствующее представление. Такое описание — это один из путей физического объяснения неоднозначности

¹⁾ В теории дифракции чаще говорят об *обратной решетке*, соответствующей решетке волновых векторов. Векторы обратной решетки в 2π раз меньше, однако в физике твердого тела решетку волновых векторов обычно называют обратной решеткой. Помня о множителе 2π , мы также будем всюду использовать термин «обратная решетка».

при выборе волнового вектора, который должен отвечать некоторому состоянию.

Мы нашли, что данный волновой вектор k генерирует некоторое неприводимое представление, но любой волновой вектор, отличающийся от данного k на вектор обратной решетки, также даст



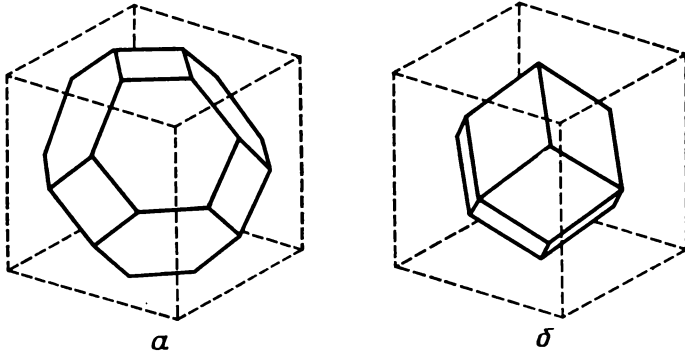
Ф и г. 20. Схематическое изображение электронных волновых функций в кристалле.

a — потенциал вдоль цепочки атомов; b — пример собственной функции. Сама функция комплексна; здесь показана только ее действительная часть. Эту функцию можно представить в виде произведения функции Блоха (ϕ), имеющей периодичность решетки, и плоской волны (g); здесь показана действительная часть последней.

в соответствии с (2.2) то же самое неприводимое представление. Для обозначения данного представления мы выбрали наименьший из этой совокупности волновых векторов. Можно сказать, что все точки, содержащиеся в области, которую мы называем зоной Бриллюэна, лежат к точке $k = 0$ ближе, чем к любому другому узлу обратной решетки. Эта область ограничивается плоскостями, делящими пополам векторы обратной решетки.

Отметим, что для простой кубической решетки обратная решетка также простая кубическая, а зона Бриллюэна представляет собой

куб. Для гранецентрированной кубической решетки обратную решетку можно построить, если воспользоваться соотношениями (2.4). Легко видеть, что в этом случае обратная решетка оказывается объемноцентрированной кубической. Соответствующая зона Бриллюэна показана на фиг. 21, а. Аналогичным образом находим, что объемноцентрированная кубическая решетка имеет обратную решетку гранецентрированную кубическую. Зона Бриллюэна для этого случая изображена на фиг. 21, б. У гексагональной плотно упакованной (и простой гексагональной) решетки обратная решетка



Ф и г. 21. Зоны Бриллюэна для гранецентрированной (а) и объемноцентрированной (б) кубических решеток.

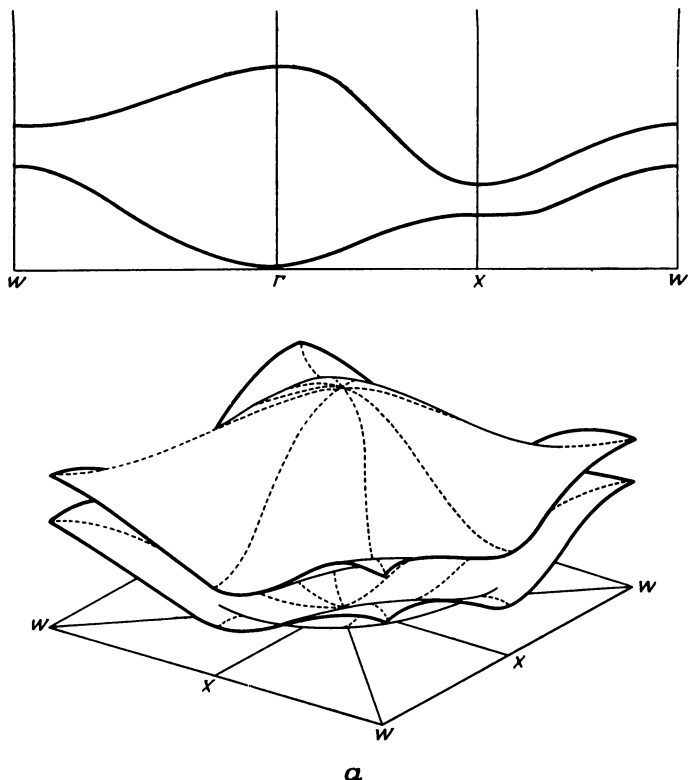
Каждая из зон вписана в куб со стороной $4\pi/a$, где a — ребро кубической ячейки реальной решетки. В случае гранецентрированной кубической решетки объем зоны Бриллюэна равен половине объема куба, для объемноцентрированной решетки — одной четверти объема куба.

гексагональная, а зона Бриллюэна имеет вид правильной гексагональной призмы.

Таким образом, каждое состояние характеризуется некоторым волновым вектором в зоне Бриллюэна. Заметим, что для большого кристалла эти волновые векторы, так же как и в одномерном случае, расположены очень близко друг к другу. Запишем еще раз выражение (2.3):

$$\mathbf{k} = \frac{x_1 \mathbf{k}_1}{N_1} + \frac{x_2 \mathbf{k}_2}{N_2} + \frac{x_3 \mathbf{k}_3}{N_3}.$$

Числа N_i очень большие, порядка корня кубического из полного числа атомов в кристалле, и каждому набору значений x_i отвечают различные состояния. На самом деле, легко можно показать, что внутри зоны Бриллюэна имеется столько значений $\mathbf{k}$ (разрешенных периодическими граничными условиями), сколько существует примитивных ячеек в кристалле. Лучше всего это видно из следующего. Объем зоны Бриллюэна равен объему примитивной ячейки обратной решетки; это вытекает из того факта, что если построить зоны Брилл-



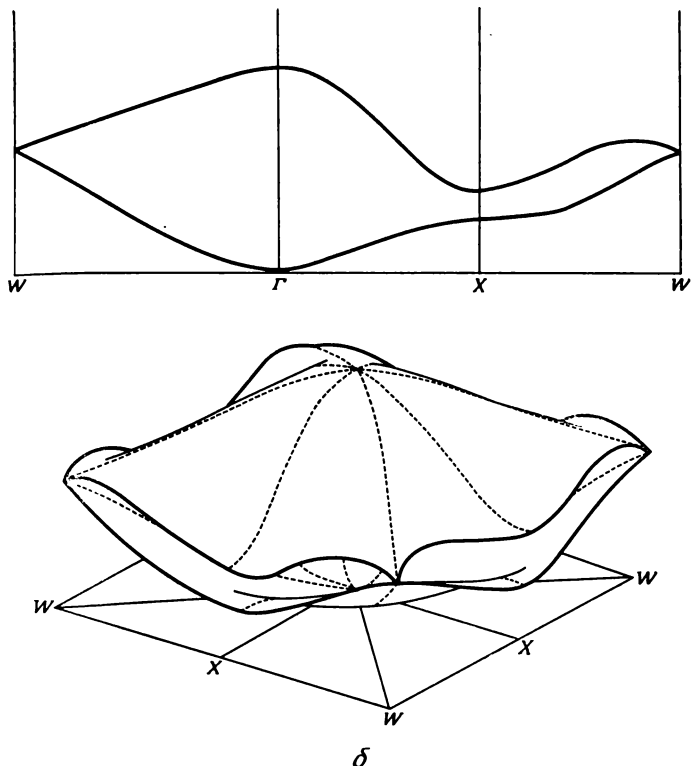
а

Ф и г. 22. Возможные энергетические зоны

Вверху показаны две первые зоны вдоль линий симметрии (используются общепринятые зоны в зоне Бриллюэна; по вертикали отложена энергия. В случае «а» зоны перекрываются «б» зоны вырождаются

люэна около каждого узла обратной решетки, то они как раз заполнят все пространство и на каждую примитивную ячейку обратной решетки будет приходиться по одной зоне. Конечно, подобным же образом и примитивные ячейки обратной решетки заполняют пространство и на каждый узел также приходится по одной ячейке. Наконец, мы уже видели, что внутри примитивной ячейки обратной решетки имеется $N_1 N_2 N_3$ различных волновых векторов, а поэтому столько же разрешенных волновых векторов находится и внутри зоны Бриллюэна. Это равенство числа состояний в зоне Бриллюэна числу примитивных ячеек в кристалле окажется очень важным, когда мы будем рассматривать заполнение состояний в энергетических зонах реальных кристаллов.

Отметим еще раз, что хотя существует только конечное число волновых векторов, которые характеризуют состояния, но само число электронных состояний бесконечно. Это следует из того, что



в двумерной квадратной решетке.

тые обозначения). Внизу изображена объемная картина энергетических поверхностей тех паются: вторая зон в точке X имеет меньшую энергию, чем первая в точке W . В слудены в точке W .

каждому волновому вектору должно отвечать бесчисленное множество состояний. Тогда, чтобы однозначно определить данное состояние, мы не только фиксируем отвечающий ему волновой вектор, но и нумеруем все состояния, отвечающие каждому из волновых векторов в порядке возрастания энергии. Так же как и в одномерном случае, мы будем считать, что состояние с наименьшей энергией, отвечающее данному волновому вектору, находится в *первой зоне*. Следующее по энергии состояние с тем же волновым вектором находится во *второй зоне* и т. д. Таким образом мы однозначно определяем каждое энергетическое состояние, указывая его волновой вектор и зонный индекс. Теперь энергия каждого состояния хорошо определена. Мы будем обозначать энергии состояний в n -й зоне с помощью функции $E_n(\mathbf{k})$. Оказывается, что в каждой зоне $E_n(\mathbf{k})$ есть квазинепрерывная функция волнового вектора (как и для одномерного случая). В большом кристалле, когда точки в обратном

пространстве, разрешенные периодическими граничными условиями, находятся очень близко друг от друга, эти функции становятся почти непрерывными. Совокупность функций $E_n(\mathbf{k})$ называется энергетической зонной структурой данного кристалла. Позже мы увидим, каким образом эти функции используются при расчете различных свойств твердого тела.

Мы уже видели примеры таких зон для одного измерения. Прежде чем переходить к трехмерному случаю, полезно, быть может, получить соответствующие результаты для двух измерений.

Рассмотрим двумерную квадратную решетку с периодом a . Можно показать, что векторы обратной решетки имеют величину $2\pi/a$ и лежат в направлениях примитивных трансляций решетки. Зона Бриллюэна представляет собой квадрат, и энергия в энергетической зоне есть функция двух компонент $\mathbf{k}$. Таким образом, мы можем представить энергию в виде поверхности, откладывая ее в третьем измерении как функцию двумерной переменной $\mathbf{k}$. Это показано на фиг. 22 для двух возможных ситуаций. На фиг. 22, *a* изображены две зоны, которые отделены друг от друга при всех значениях волнового вектора. Здесь же сверху изображены зависимости энергии двух зон от волнового вектора, рассчитанные вдоль трех линий в зоне Бриллюэна: линии, выходящей из угла зоны (обозначаемого через W) в центр (Γ), из центра (Γ) в середину стороны квадрата (X) и из X в W . Результаты расчетов энергетических зон обычно традиционно изображаются в виде подобных кривых для линий симметрии в зоне Бриллюэна.

Обратим внимание, что энергия второй зоны в точке X лежит ниже, чем энергия первой зоны в точке W . В подобных случаях говорят о перекрытии зон. Такое перекрытие оказывается важным в металлах. В результате мы не должны заполнять электронами только нижнюю зону, оставляя верхнюю пустой. Мы увидим, что обязательно возникающие при этом частично заполненные зоны существенны для свойств металла.

На фиг. 22, *б* показаны две зоны, вырожденные в точке W , но не перекрывающиеся во всех остальных точках зоны Бриллюэна. Такой «контакт» часто возникает и в реальных кристаллах.

Знание группы трансляций кристалла позволяет нам установить структуру энергетических зон, однако, чтобы найти зависимости $E_n(\mathbf{k})$, мы должны, конечно, прибегнуть к детальным расчетам.

§ 2. ДИНАМИКА ЭЛЕКТРОНОВ

Теперь мы получим некоторые общие результаты, относящиеся к движению электронов в кристаллах. Это позволит нам придать большее содержание идее об энергетической зонной структуре и будет полезно при описании конкретных материалов.

Общие результаты, которые мы здесь получим, покажутся интуитивно очевидными, когда мы будем описывать простые металлы в рамках приближения почти свободных электронов, но они остаются справедливыми и в более общих ситуациях.

Мы характеризуем каждое из электронных состояний волновым вектором $\mathbf{k}$ и зонным индексом n . Энергия в любой зоне представляет собой квазинепрерывную функцию $E_n(\mathbf{k})$. Волновую функцию электрона в данном состоянии можно записать в блоховском виде:

$$\psi_{\mathbf{k}} = u_{\mathbf{k}}^n e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}.$$

Для описания движения электрона удобно сконструировать волновой пакет. Мы можем локализовать состояние в одном измерении, построив пакет около состояния с волновым вектором $\mathbf{k}_0$ в определенной зоне. Так как мы имеем дело только с одной зоной, мы будем опускать зонный индекс n . Суммируя по совокупности волновых векторов $\mathbf{k}$, параллельных $\mathbf{k}_0$, построим волновой пакет вида

$$\psi = \sum_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} e^{-\alpha(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)^2} = e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}} \sum_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r}} e^{-\alpha(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)^2}.$$

Если величина α достаточно велика, то все $u_{\mathbf{k}}$, кроме $u_{\mathbf{k}_0}$, не дают существенного вклада в сумму, и мы имеем простой гауссов пакет около $\mathbf{r} = 0$, модулированный функцией $u_{\mathbf{k}_0} \exp(i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r})$. Легко получить и зависимость волновой функции от времени, умножив каждый член на соответствующий фазовый множитель $\exp\{-iE(\mathbf{k})t/\hbar\}$. Для векторов $\mathbf{k}$, лежащих вблизи $\mathbf{k}_0$, мы можем заменить $E(\mathbf{k})$ на $E(\mathbf{k}_0) + (dE/d\mathbf{k}) \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)$. Величина $dE/d\mathbf{k}$ представляет собой, конечно, градиент энергии в пространстве волновых векторов. Теперь можно записать волновую функцию в виде

$$\psi = e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r} - iE(\mathbf{k}_0)t/\hbar} \sum_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} e^{-\alpha(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)^2} e^{i(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot [\mathbf{r} - (1/\hbar)(dE/d\mathbf{k})t]}.$$

Как легко видеть, мы получили пакет той же формы, что и раньше, но смещенный в направлении $\mathbf{k}_0$ (или $\mathbf{k} - \mathbf{k}_0$) на соответствующую компоненту вектора

$$\mathbf{r} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{d\mathbf{k}} t.$$

Пакет движется со скоростью

$$\frac{1}{\hbar} \frac{dE}{d\mathbf{k}},$$

где производная по $\mathbf{k}$ берется в направлении, параллельном $\mathbf{k}_0$. Конструируя волновой пакет, локализованный в трех измерениях, мы видим, что в общем случае его скорость

$$\mathbf{v} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE(\mathbf{k})}{d\mathbf{k}}. \quad (2.5)$$

Этот результат просто двойник классического результата, который гласит, что скорость есть производная гамильтониана по импульсу. В выражении (2.5) роль импульса играет величина $\hbar \mathbf{k}$; ее называют *квазиимпульсом* (если $\mathbf{k}$ — приведенный волновой вектор). Пока электрон локализован в области, размеры которой велики по сравнению с межатомным расстоянием (и поэтому флуктуации $u_{\hbar}$ около k_0 малы), естественно, связывать скорость с данным электронным состоянием в кристалле. Для свободного электронного газа эта скорость есть просто $\hbar \mathbf{k}/m$. Для более сложных зонных структур скорость принимает более сложный вид (2.5).

Теперь можно задать вопрос: каким будет поведение электрона, если кроме периодического потенциала самой решетки на него действует еще некоторое внешнее поле? Пусть $\mathbf{F}$ — внешняя сила; тогда изменение во времени энергии построенного нами волнового пакета будет

$$\frac{dE}{dt} = \mathbf{F} \cdot \mathbf{v} = \frac{1}{\hbar} \mathbf{F} \cdot \frac{dE(\mathbf{k})}{d\mathbf{k}}. \quad (2.6)$$

Но если мы связываем волновой пакет с некоторым электронным состоянием, то мы можем написать

$$\frac{dE}{dt} = \frac{d\mathbf{k}}{dt} \cdot \frac{dE(\mathbf{k})}{d\mathbf{k}}. \quad (2.7)$$

Выражения (2.6) и (2.7) согласуются с уравнением движения для волнового вектора:

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = \mathbf{F}. \quad (2.8)$$

Это уравнение, конечно, есть просто уравнение закона Ньютона, в котором импульс заменен на квазиимпульс. И оно оказывается справедливым в общем случае, независимо от того, имеет смысл описание электрона с помощью волнового пакета или нет. В частности, это уравнение остается справедливым и когда в $\mathbf{F}$ дает вклад сила магнитного происхождения. Так, в случае силы Лоренца

$$\mathbf{F} = -e\mathcal{E} - \frac{e}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{H};$$

здесь e — абсолютная величина электронного заряда ($e > 0$), а $\mathbf{v}$, как и раньше, — скорость электрона.

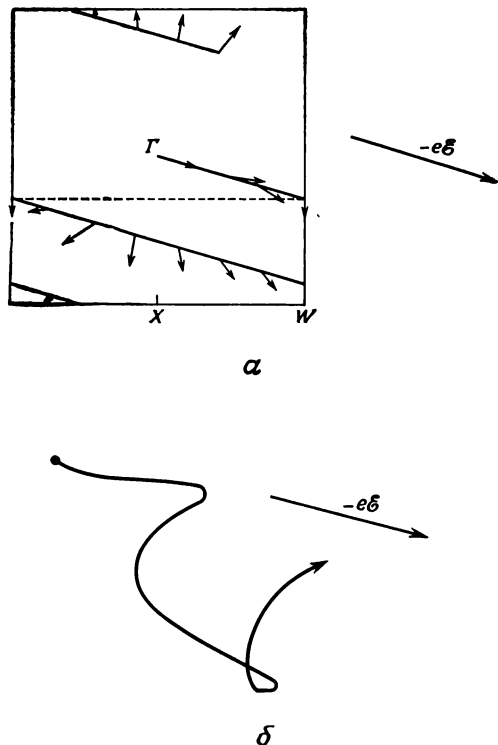
Можно проиллюстрировать полученные результаты в терминах зонной структуры, как мы это делали в предыдущем параграфе. Рассмотрим электрон в двумерной квадратной решетке. Его поведение схематически изображено на фиг. 23. Пусть сначала электрон находится в состоянии $\mathbf{k} = 0$. Если мы теперь приложим электрическое поле, волновой вектор начнет меняться вдоль линии, параллельной электрическому полю, с постоянной (в обратном простран-

стве) скоростью. В то время как волновой вектор движется через холмы и долины энергетической зоны, скорость электрона в реальном пространстве может меняться очень сложным образом. Когда волновой вектор достигает грани зоны Бриллюэна, то же самое состояние электрона может быть описано с помощью волнового

Ф и г. 23. Движение электрона в двумерной квадратной решетке при наличии однородного постоянного во времени электрического поля $\mathcal{E}$.

a — прямолинейное движение в обратном пространстве из точки Γ . Производная dk/dt постоянна всюду, кроме точек пересечения с границами зоны Бриллюэна. Скорости $v = (1/\hbar) \nabla_k E$ в реальном пространстве показаны в виде стрелок, отходящих от траектории; предполагается, что энергетическая зона такая же, как и первая зона на фиг. 22, a ;

b — форма соответствующей электронной траектории в реальном пространстве. Масштаб зависит от величины электрического поля.



вектора на противоположной грани зоны, отличающегося от данного волнового вектора на вектор обратной решетки. Если мы хотим продолжать следить за волновым вектором электрона в первой зоне Бриллюэна, нам придется совершить этот скачок с одной грани на другую. Затем волновой вектор продолжает меняться внутри зоны, снова двигаясь по прямой линии, параллельной приложенному электрическому полю. Если электрическое поле приложено вдоль направления симметрии, то на следующем «заходе» электрон вернется в состояние $k = 0$. Следовательно, электрон будет совершать циклическое движение, которое можно рассматривать как ускорение электрона, его дифракцию на решетке и, наконец, возвращение в исходное состояние. Конечно, в реальном кристалле электрон обычно оказывается рассеянным каким-нибудь несовершен-

ством решетки или границами задолго до того, как он закончит такой цикл.

Рассмотрим теперь движение электрона в однородном магнитном поле:

$$\hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = -\frac{e}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{H}. \quad (2.9)$$

Из уравнений (2.5) и (2.9) мы видим, что вектор $\mathbf{k}$ перемещается перпендикулярно градиенту энергии в пространстве волновых векторов, поэтому энергия электрона со временем не меняется. Следовательно, движение в магнитном поле ограничено только поверхностью постоянной энергии в пространстве волновых векторов. Для простоты мы рассмотрим такую энергию и такую зонную структуру, чтобы эта поверхность была замкнутой. Получаемую картину мы легко могли бы распространить и на поверхности, пересекающие грани зоны. Из уравнения (2.9) мы видим, что $\mathbf{k}$ движется перпендикулярно магнитному полю, т. е. конец волнового вектора должен двигаться по линии пересечения некоторой плоскости, перпендикулярной $\mathbf{H}$, с соответствующей поверхностью постоянной энергии. Такая орбита изображена на фиг. 24, а. Волновой вектор электрона перемещается вдоль показанной на чертеже линии пересечения.

Интересно также задать вопрос: каким образом движется электрон в реальном пространстве? В уравнении (2.9) мы можем записать скорость как производную по времени от координаты $\mathbf{r}$: $d\mathbf{r}/dt$. Интегрируя тогда обе стороны уравнения по времени, мы найдем, как меняется компонента координат, перпендикулярная магнитному полю. Нетрудно видеть, что проекция реальной орбиты электрона на плоскость, перпендикулярную $\mathbf{H}$, имеет с точностью до множителя подобия $\hbar c/eH$ ту же самую форму, что и орбита в пространстве волновых векторов. Кроме того, благодаря векторному произведению она повернута на 90° . Таким образом, знание поверхностей постоянной энергии, т. е. энергетической зонной структуры, позволяет нам точно установить форму траекторий, описываемых электроном в реальном кристалле в присутствии магнитного поля.

Кроме описанного движения могло бы быть еще и движение электрона вдоль магнитного поля, которое не учитывается уравнением (2.9). Однако, зная траекторию в пространстве волновых векторов по поверхности постоянной энергии и зонную структуру, мы можем рассчитать скорость в любой момент времени и восстановить полную трехмерную орбиту электрона. Если изоэнергетические поверхности сферические, то траектория электрона в кристалле будет представлять собой спираль с осью, параллельной магнитному полю. Для энергетической поверхности более сложной формы траектория будет гораздо сложнее (фиг. 24, б), но ее проекция на плоскость, перпендикулярную магнитному полю, будет иметь тот

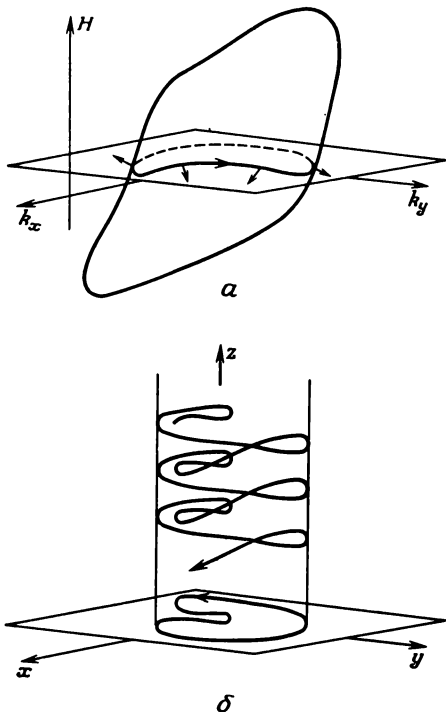
же вид, что и соответствующее сечение изоэнергетической поверхности в пространстве волновых векторов.

Есть еще и другие аспекты движения в магнитном поле, которые следует упомянуть, прежде чем мы перейдем к детальному изучению зонной структуры. Мы уже отмечали, что если поверхности постоянной энергии замкнутые, то волновой вектор электрона совершает

ф и г. 24. Движение электрона в магнитном поле.

а — траектория в обратном пространстве, представляющая собой линию пересечения некоторой плоскости, перпендикулярной $\mathbf{H}$, с поверхностью постоянной энергии. В нескольких точках орбиты показаны также скорости в реальном пространстве.

б — движение в реальном пространстве. Полная траектория очень сложна, но ее проекция на плоскость xy имеет ту же форму, что и траектория в обратном пространстве, только повернута на 90° .



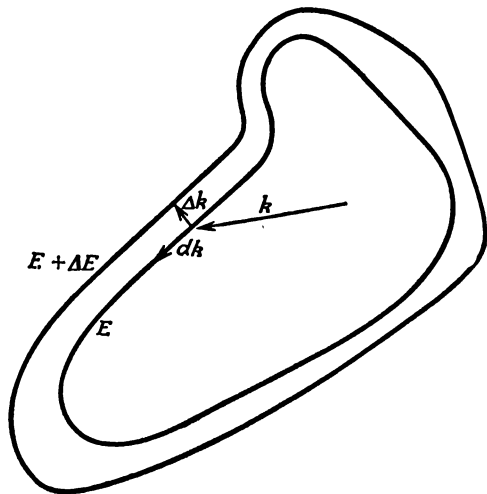
периодическое движение в обратном пространстве. Частота этого движения называется *циклотронной частотой*. Можно получить удобное выражение для циклотронной частоты, если построить две орбиты в пространстве волновых векторов, лежащие в одной и той же плоскости, перпендикулярной $\mathbf{H}$, но отвечающие двум различным энергиям, разность которых есть малая величина ΔE . Две такие близко расположенные орбиты показаны на фиг. 25. В конце расчета мы устремим ΔE к нулю. А пока, считая ΔE бесконечно малой величиной, мы можем вычислить правую часть уравнения (2.9). Компонента скорости, перпендикулярная $\mathbf{H}$, есть просто

$$\frac{1}{\hbar} \frac{dE(\mathbf{k})}{d\mathbf{k}}.$$

Мы аппроксимируем этот градиент величиной $\Delta E/\Delta k$ (где Δk отсчитывается в направлении, параллельном компоненте $dE(k)/dk$ в данной плоскости) и получаем

$$\hbar \frac{dk}{dt} = -\frac{eH}{\hbar c} \frac{\Delta E}{\Delta k}.$$

Здесь dk — бесконечно малое изменение волнового вектора вдоль орбиты за бесконечно малое время dt . Умножив теперь обе части



Ф и г. 25. Линии пересечения двух изоэнергетических поверхностей в обратном пространстве некоторой плоскостью, перпендикулярной направлению магнитного поля $\mathbf{H}$.

Разность энергий, соответствующих этим поверхностям, ΔE мала, равно как и Δk — расстояние между поверхностями по нормали. Величина Δk различна в разных точках орбиты; dk — изменение волнового вектора вдоль орбиты.

этого уравнения на $\Delta k dt$, проинтегрируем его вдоль орбиты. Заметим, что интеграл

$$\oint \Delta k dk$$

есть просто разность площадей в обратном пространстве, ограниченных двумя орбитами, т. е. ΔA , а

$$\oint dt$$

— период движения T по орбите. Таким образом, мы имеем

$$\Delta A = \frac{eH}{\hbar^2 c} T \Delta E,$$

и, следовательно, циклотронная частота $\omega_c = 2\pi/T$ определяется как

$$\omega_c = \frac{2\pi eH}{\hbar^2 c} \left(\frac{\partial A}{\partial E} \right)^{-1}, \quad (2.10)$$

где производная по энергии от площади, ограниченной орбитой (в пространстве волновых векторов), берется при постоянном значении компоненты k , параллельной магнитному полю. Теперь мы можем рассчитать циклотронные частоты для любой зонной структуры и любых орбит в магнитном поле. В отличие от случая, когда электрон движется через зону Бриллюэна в электрическом поле, часто оказывается возможным в эксперименте заставить электроны совершить в магнитном поле много оборотов.

Циклотронную частоту для газа свободных электронов можно определить из последнего выражения, однако она значительно более непосредственно получается и из уравнения (2.9), если подставить в него скорость для свободных электронов. В этом случае

$$\omega_c = \frac{e\hbar}{mc} \cdot \quad (2.11)$$

В реальной зонной структуре очень естественно приписать электронам, вращающимся по орбите с данной циклотронной частотой, некоторую *эффективную* или *циклотронную массу*, выбираемую таким образом, чтобы при замене в выражении (2.11) массы m циклотронной массой получалась наблюдаемая циклотронная частота. Это позволяет нам описывать циклотронные частоты с помощью безразмерного параметра порядка единицы, равного отношению циклотронной массы к истинной массе электрона.

Такой общий подход при изучении динамики электронов может быть назван *полуклассическим*; мы будем им широко пользоваться при обсуждении явлений переноса. Полученная нами зонная энергия является функцией k и играет в точности ту же роль, что и гамильтониан, в котором импульс равен $\hbar k$. Таким образом, расчеты зонной структуры дают нам полуклассический гамильтониан $\mathcal{H}(\mathbf{p})$. Далее, можно ввести внешние силы (которые должны медленно меняться на расстояниях порядка межатомных), просто добавив соответствующие потенциалы (или вектор-потенциалы в случае магнитного поля). В результате получим полуклассический гамильтониан $\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{r})$, и уравнения (2.5) и (2.8) становятся просто эквивалентными классическим уравнениям Гамильтона:

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{r}} &= \frac{\partial \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{r})}{\partial \mathbf{p}}, \\ \dot{\mathbf{p}} &= - \frac{\partial \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}}. \end{aligned}$$

Когда мы будем рассматривать одновременно много электронов, мы учтем дополнительно также и принцип Паули. Как именно это должно быть сделано, мы увидим при обсуждении явлений переноса.

§ 3. ПРИБЛИЖЕНИЕ САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ

Говоря об электронных состояниях, мы неявно предполагали, что можно рассматривать поведение некоторого индивидуального электрона, который движется в поле данного потенциала. Но такой подход является по необходимости приближенным, поскольку всегда имеется много электронов и они взаимодействуют друг с другом. Волновая функция системы зависит от координат всех присутствующих электронов, а благодаря взаимодействию между ними переменные в уравнении Шредингера не разделяются. Если бы мы смогли аппроксимировать взаимодействие данного электрона со всеми другими с помощью некоторого потенциала, зависящего лишь от координат данного электрона, то только в этом случае оказалось бы возможным представить гамильтониан в виде суммы членов, каждый из которых является функцией координат одного электрона, и только тогда можно было бы разделить переменные в уравнении и рассматривать электроны независимо. Такая аппроксимация называется *приближением самосогласованного поля*. Расчет должен быть самосогласованным, поскольку необходимо знать сами состояния, чтобы вычислить потенциал взаимодействия, который в свою очередь должен быть известен при определении состояний электрона.

Почти все теории твердого тела основываются на таком приближении самосогласованного поля. В гл. IV, когда будет введено вторичное квантование, мы непосредственно получим то же самое приближение Хартри — Фока, о котором мы сейчас будем говорить. Мы увидим также, рассматривая кооперативные явления, каким образом с помощью самосогласованного поля можно описать более сложные взаимодействия, ответственные за магнетизм и сверхпроводимость.

В настоящем параграфе, воспользовавшись вариационной процедурой, мы покажем, как можно построить «наилучшее» самосогласованное поле. В этом смысле мы получим наилучшее одноэлектронное приближение. Затем мы используем его для изучения электронных состояний в твердых телах.

Проблему определения собственных состояний многоэлектронной системы легко точно сформулировать, но, к сожалению, нельзя точно решить. Гамильтониан такой системы содержит прежде всего кинетические энергии индивидуальных электронов $-(\hbar^2/2m) \sum_i \nabla_i^2$.

Далее, в него входит взаимодействие каждого из этих электронов с потенциалом, создаваемым ядрами. Для наших целей сейчас достаточно считать ядра классическими точечными зарядами, положения которых зафиксированы; тогда можно записать взаимодействие между i -м электроном и ядрами в виде $V(\mathbf{r}_i)$. Наконец, гамильтониан содержит энергию кулоновского взаимодействия всевозможных пар электронов. Волновая функция системы зависит от коорди-

нат всех N электронов, так что уравнение Шредингера имеет вид

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j}' \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right] \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (2.12)$$

Кроме того, мы знаем, что многоэлектронная волновая функция должна быть антисимметричной по отношению к перестановке любых двух электронов. Записывая это уравнение, мы пренебрегли релятивистскими эффектами, в том числе эффектами, связанными со спином. Через E мы обозначаем, разумеется, полную энергию системы. Можно думать, что уравнение (2.12) представляет собой правильную основу для понимания почти всех свойств твердых тел. Однако из-за электрон-электронного взаимодействия это уравнение нельзя разбить на совокупность независимых уравнений, зависящих только от координат индивидуальных электронов. Чтобы его решить, нужна какая-то аппроксимация.

1. Приближение Хартри

Забудем пока о требовании антисимметрии волновой функции и рассмотрим математическую проблему, которую ставит перед нами уравнение (2.12). Если бы гамильтониан можно было записать в виде суммы гамильтонианов, зависящих только от индивидуальных частиц, то полная волновая функция имела бы вид произведения одноэлектронных волновых функций, каждая из которых является функцией координат одного электрона. Хотя в данном случае это и не так, но Хартри предложил вариационную процедуру, в которой волновая функция аппроксимируется произведением одноэлектронных функций и одновременно минимизируется энергия $\langle \Psi | H | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle$. Даже если волновая функция и не получается при этом очень точной, все-таки можно надеяться, что энергия будет определена в хорошем приближении.

Такая вариационная процедура сразу приводит к уравнениям Хартри, из которых можно определить одноэлектронные функции, минимизирующие энергию [1]:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + \sum_j' e^2 \int \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}).$$

Суммирование производится по всем занятым состояниям, кроме состояния ψ_i . Величины ε_i имеют смысл одноэлектронных собственных значений энергии и являются вариационными параметрами. В таком виде уравнения Хартри выглядят довольно правдоподобно. Они представляют собой одноэлектронные уравнения, в которых потенциал, действующий на каждый электрон, определяется

с помощью среднего распределения всех других электронов:

$$\sum_j' \psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}').$$

Величины ϵ_i не являются на самом деле одноэлектронными энергиями. Во-первых, в системе взаимодействующих частиц никогда невозможно однозначно определить одночастичные энергии, так как мы можем произвольно отнимать энергию у одной частицы или отдавать другой — лишь бы не изменилась полная энергия. Во-вторых, если мы захотим найти полную энергию, мы обнаружим, что она не равна просто сумме ϵ_i . Действительно,

$$\frac{\langle \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \sum_i \epsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i,j}' e^2 \int \frac{\psi_j^*(\mathbf{r}') \psi_j(\mathbf{r}') \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}.$$

Заметим, что, суммируя ϵ_i , мы учитываем взаимодействие каждой пары электронов дважды: когда вычисляем ϵ_i для первого электрона и когда вычисляем ту же величину для второго. Поэтому, чтобы не ошибиться, мы должны при определении энергии вычесть из $\sum_i \epsilon_i$ величину, равную энергии взаимодействия.

Уравнения Хартри можно решить самосогласованным образом путем итераций. Для этого необходимо задаться некоторой определенной совокупностью приближенных собственных функций, рассчитать потенциал, а затем заново определить собственные функции. Эти улучшенные собственные функции снова подставляются в выражение для потенциала, и процесс повторяется. Такая процедура является сходящейся и позволяет получить совокупность собственных функций, самосогласованных с потенциалом.

Мы видим, что единственная точка соприкосновения наших результатов и эксперимента — сравнение полной энергии. Если бы мы желали, например, рассчитать разность между энергиями двух различных собственных состояний (равную, скажем, энергии фотона, испускаемого при переходе из одного состояния в другое), то мы должны были бы в принципе заново провести процедуру самосогласования для второго собственного состояния. Аналогичным методом пользуются при расчетах величин атомных термов в свободном атоме. Такие расчеты были выполнены для большого числа атомов и ионов. Мы увидим, каким образом обычно избегают этой трудности в теории твердого тела, после того как рассмотрим эффекты, связанные с антисимметрией многоэлектронной волновой функции.

2. Приближение Хартри — Фока

Произведение волновых функций, которое фигурировало в методе Хартри, не обладает, конечно, требуемой антисимметрией. Чтобы полная волновая функция меняла знак при обмене местами любых

двух электронов, мы должны взять линейную комбинацию произведений волновых функций. Соответствующую антисимметричную волновую функцию можно записать в виде определителя Слэтера:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_1(r_2) & \dots & \psi_1(r_N) \\ \psi_2(r_1) & \psi_2(r_2) & \dots & \psi_2(r_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(r_1) & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix}. \quad (2.13)$$

Постулируя такую многоэлектронную волновую функцию в уравнении (2.12), легко провести вариационную процедуру аналогично тому, как мы это делали в случае приближения Хартри. В результате снова получаем уравнения для оптимизированных одноэлектронных функций [1]. Это так называемые уравнения Хартри — Фока:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) + \sum_j e^2 \int \frac{\psi_j^*(r') \psi_j(r') d\tau'}{|r-r'|} \right] \psi_i(r) - \\ - \sum_j e^2 \psi_j(r) \int \frac{\psi_j^*(r') \psi_i(r') d\tau'}{|r-r'|} = \varepsilon_i \psi_i(r). \quad (2.14)$$

Как и прежде, мы находим только приближенные решения исходного уравнения; для получения точного решения потребовался бы бесконечный ряд слэтеровских определителей. Опять мы можем написать выражение для полной энергии в приближении Хартри — Фока, которое также будет содержать кроме простой суммы величин ε_i некоторые поправочные члены.

Дополнительный член, появляющийся в уравнениях, описывает *обменное взаимодействие* — в отличие от *прямого взаимодействия*, которое уже фигурировало в приближении Хартри. Соответствующий вклад в полную энергию называется обменной энергией и равен

$$-\frac{e^2}{2} \sum_{i,j} \int \frac{\psi_i^*(r) \psi_j(r) \psi_j^*(r') \psi_i(r') d\tau d\tau'}{|r-r'|}.$$

По своему происхождению эта энергия чисто кулоновская и связана с корреляциями в движении электронов, возникающими благодаря антисимметрии волновой функции. Мы еще вернемся к более подробному обсуждению обменного взаимодействия, когда будем рассматривать явление магнетизма в твердых телах.

Наличие обменного члена в уравнениях Хартри — Фока осложняет расчеты, однако для свободного атома ситуация все же не является трагичной. С другой стороны, при расчетах твердых тел оказывается невозможным точно учесть обменное взаимодействие, и должны быть приняты какие-то аппроксимации.

Отметим, что благодаря присутствию в уравнениях обменного потенциала теперь уже не нужно, как это делалось в приближении

Хартри, исключать в суммах члены с $i = j$, так как соответствующие члены в прямом и обменном потенциалах в точности компенсируют друг друга. В твердом теле мы обычно вообще не беспокоимся об исключении одного члена, поскольку потенциал при этом меняется на величину порядка $1/N$.

3. Обменное взаимодействие свободных электронов

Прежде чем идти дальше, имеет смысл остановиться на общем методе, который, как правило, позволяет приближенно определить обменную энергию в твердых телах. Заметим, что уравнения Хартри — Фока можно точно решить в случае свободного электронного газа с однородным фоном положительного заряда. При этом одноэлектронные волновые функции оказываются плоскими волнами и обменная энергия вычисляется непосредственно. Благодаря присутствию в обменном члене множителя $1/r$ полная энергия пропорциональна корню кубическому из электронной плотности ρ , т. е. $\sim \rho^{1/3}$. Кажется довольно очевидным, что если электронная плотность будет медленно меняться в пространстве, то обменная энергия выразится в виде интеграла по объему от обменного потенциала $\sim \rho^{1/3}$. Слэтер предложил [2] использовать эту аппроксимацию даже в тех случаях, когда электронная плотность быстро меняется в пространстве, например на расстояниях порядка длины волны электрона.

Обменный член в уравнениях Хартри — Фока заменится потенциалом, пропорциональным $\rho(\mathbf{r})^{1/3}$. Однако остается еще неопределенность в коэффициенте пропорциональности, поскольку обменный член в свободном электронном газе зависит от волнового вектора рассматриваемого электрона, и нужно решить, какое именно значение волнового вектора должно входить в уравнения. Слэтер предположил, что в качестве обменного потенциала в уравнениях должна фигурировать средняя величина по всем занятым состояниям в соответствующей зоне. Кон и Шэм [3], используя соображения, основанные на вариационном принципе, показали, что обменный потенциал в уравнениях должен соответствовать наиболее высокоэнергетическому из занятых состояний в зоне. Коэффициент перед членом $\sim \rho^{1/3}$, найденный Коном и Шэмом, равен $2/3$ коэффициента Слэтера. В обоих случаях при вычислении полной энергии производится усреднение, однако состояния, получаемые этими методами, несколько отличаются.

4. Теорема Купмэнса

Чтобы можно было отождествить одночастичные уравнения, полученные в приближениях Хартри или Хартри — Фока, с одно-

электронным уравнением Шредингера, необходимо иметь более непосредственную связь между параметрами ϵ_i и интересующими нас энергиями в кристалле.

Купмэнс показал [4], что если вычислить полную энергию с помощью слэтеровского определителя из N одноэлектронных функций, а затем повторить тот же расчет, но со слэтеровским определителем из $N - 1$ одноэлектронных функций (предполагая, что индивидуальные одноэлектронные функции в обоих случаях одни и те же), то разность этих двух полных энергий как раз будет равна величине ϵ_i для того состояния, которое было исключено во втором расчете. Таким образом, предположив, что электронные волновые функции не изменяются при удалении из системы какого-нибудь электрона, мы приходим к выводу, что энергия ионизации кристалла, отвечающая любому данному электронному состоянию, равна просто величине соответствующего параметра Хартри — Фока ϵ_i .

Далее, поскольку удаление одного электрона приводит к изменению потенциала на величину порядка $1/N$, этим изменением можно пренебречь. Тогда теорема Купмэнса утверждает, что *параметр Хартри — Фока в твердом теле равен взятой с обратным знаком энергии ионизации для соответствующего состояния в кристалле, вычисленной в приближении Хартри — Фока*.

Сразу бросается в глаза, что главный аргумент, лежащий в основе доказательства теоремы Купмэнса, недостаточно убедителен. Действительно, удаление одного электрона изменяет потенциал только на величину порядка $1/N$, однако в результате появляются поправки к ϵ_i для всех N электронов, и можно ожидать, что суммарное изменение полной энергии окажется не зависящим от N . Чтобы сделать доказательство более строгим, необходимо вспомнить о вариационном аспекте приближения Хартри — Фока. Соответствующие уравнения были получены из требования, чтобы полная энергия системы была стационарной по отношению к небольшим вариациям функций Хартри — Фока. Таким образом, ошибка в любой функции порядка $1/N$ приводит к изменению полной энергии только на величину порядка $1/N^2$. Если же варьироваться все функции Хартри — Фока, то результат меняется лишь на величину $\sim 1/N$, пренебрежимо малую для большой системы¹⁾.

Теорема Купмэнса оказывается очень существенной, если мы хотим интерпретировать свойства твердых тел в терминах зонной структуры. Из этой теоремы непосредственно следует, что изменение энергии системы при перемещении электрона из одного состояния в другое есть просто разность двух параметров Хартри — Фока, поскольку энергии как исходного, так и конечного состояний можно отсчитывать от одного и того же уровня, отвечающего ионизации.

¹⁾ Автор приносит благодарность Херрингу, который обратил его внимание на вариационный аспект проблемы.

Таким образом, теорема Купмэнса позволяет нам рассматривать вычисленные значения энергии в энергетических зонах как одночастичные собственные значения энергии.

Теорема Купмэнса позволяет лучше понять смысл энергий, рассчитанных в рамках приближения Хартри — Фока. Она подчеркивает один новый аспект приближения Хартри — Фока, который важен, скорее, для больших систем, чем для изолированных атомов, а именно равенство разностей параметров Хартри — Фока соответствующим энергиям перехода. Может показаться (хотя такое мнение и не широко распространено, поскольку этот аспект является новым), что теория Хартри — Фока неприменима к большим системам. Вместо этого утверждения мы сформулируем другое, несколько более интуитивное, которое имеет смысл относить скорее к реальным системам, чем к системам Хартри — Фока: *во многих отношениях эффекты электрон-электронного взаимодействия не сильно изменяются при переходе от свободного атома к твердому телу*. Мы знаем, что разности полных энергий для различных конфигураций свободного атома, вычисленные в приближении Хартри — Фока, хорошо согласуются с экспериментальными энергиями перехода. Поэтому можно заключить, что если энергетические параметры Хартри — Фока ϵ_i , вычисленные для свободного атома, с хорошей степенью точности описывают энергии перехода (наблюдаемые или рассчитанные) в атоме, то они также будут хорошо описывать и твердое тело, построенное из этих атомов; если же аппроксимация плоха для атома, она будет непригодна и для твердого тела. В том и только в том случае, когда вычисленные параметры ϵ_i в свободном атоме можно рассматривать как одноэлектронные энергии, соответствующие величины, рассчитанные для твердого тела, построенного из этих атомов, тоже можно считать одноэлектронными энергиями. Иными словами, теорема Купмэнса справедлива для кристалла, только если она справедлива для свободных атомов, которые данный кристалл образуют.

Например, мы могли бы получить энергию перехода $3s \rightarrow 3p$ в атоме натрия, выполнив самосогласованные расчеты для обеих конфигураций и найдя затем разность полных энергий. При таком переходе состояния «сердцевины» атома натрия не меняются сильно, поэтому разность значений ϵ_i , вычисленных при одном и том же потенциале, даст неплохую оценку энергии перехода. В данном случае одноэлектронное приближение применимо, и теорема Купмэнса справедлива даже для атома. В твердом теле переход электрона между состояниями в зоне сопровождается еще меньшим изменением одноэлектронной волновой функции. В металле вряд ли следует ожидать каких-нибудь неприятностей, связанных с обоснованием теоремы Купмэнса, и их в действительности нет. Теорема Купмэнса, по-видимому, справедлива для всех твердых тел, кроме тех, которые построены из атомов переходных элементов. Одноэлектронная

картина со всей очевидностью становится неправильной, например, в случае атома хрома. Обычно считают, что конфигурация атома хрома — $3d^5 4s^1$. Ясно, что если бы мы рассчитали одноэлектронные энергии для хрома, то энергия самого низколежащего d -состояния оказалась либо меньшей, либо большей, чем энергия s -состояния. В первом случае в атоме вообще не должно было бы быть s -электронов, а во втором s -электронов должно было бы быть два. В данном случае энергии различных уровней существенно зависят от заполнения других состояний. Можно ожидать, что эта трудность перейдет и в твердое тело, и применимость теоремы Купмэнса окажется под сомнением в любом переходном металле. Как именно можно разумным образом определить одноэлектронные состояния в переходных металлах, мы увидим в п. 5 этого параграфа, когда будем обсуждать кристаллический потенциал. Тогда же мы сможем установить и связь между описанным методом и некоторым модифицированным описанием состояний свободного атома.

Очень важно, что энергетические зоны могут быть определены для реальной системы в любом случае. Мы всегда можем на основании трансляционной симметрии сконструировать многоэлектронные состояния, отвечающие хорошо определенным волновым векторам. Основное состояние, например, будет соответствовать $k = 0$. Мы можем определить зонную энергию как изменение энергии при перенесении электрона из бесконечности в систему из N электронов, первоначально находившуюся в основном состоянии. Такое изменение энергии можно выразить как функцию волнового вектора, характеризующего состояние системы из $N + 1$ электрона, в результате чего мы получим энергетические зоны, непосредственно наблюдаемые экспериментально. Такие зоны называются *зонами квазичастиц*. Мы будем говорить о них в следующей главе в связи с теорией ферми-жидкости. Расчеты в приближении самосогласованного поля — это просто попытки получить приближенные зоны квазичастиц.

Однако даже такой подход не позволяет полностью избежать трудности, возникающей в связи с теоремой Купмэнса. Если мы хотим найти изменение энергии при переходе электрона из одного состояния в другое, мы можем удалить электрон из основного состояния системы, но, возвращая его назад, в другое состояние, мы, в действительности, возвращаем этот электрон в систему, которая уже возбуждена нашим первоначальным вмешательством, поэтому в результате энергия будет отличаться от той, которую мы получили бы, добавляя электрон в основное состояние. Соответствующие поправки связаны с *взаимодействием квазичастиц*, о котором мы будем говорить в теории ферми-жидкости.

5. Кристаллический потенциал

Самосогласованный потенциал и обменные члены в кристалле определены так же хорошо, как и в свободном атоме. Поэтому если

мы хотим найти решения уравнений Хартри — Фока, мы можем оценить любые аппроксимации по тому, насколько близко они соответствуют аппроксимации Хартри — Фока. Однако хорошо известно, что истинный расчет в приближении Хартри — Фока в металле никогда не дает правильных результатов; возникающая при этом трудность появляется уже в свободном электронном газе. Как мы указывали, ее удается преодолеть (см., например, [5]) с помощью детерминанта Слэтера, построенного из плоских волн, отвечающих всем занятым состояниям с волновыми векторами, меньшими фермиевского волнового вектора k_F , который более строго будет определен позже. Параметры Хартри — Фока зависят от k и содержат член, пропорциональный $(k - k_F) \ln(k - k_F)$. Благодаря такому члену возникает, например, вопреки эксперименту бесконечная скорость $(1/\hbar) d\epsilon_k/dk$ при $k = k_F$. По этой и аналогичным причинам часто оказывалось, что приближение Хартри, не учитывающее обмен, дает лучшие результаты, чем приближение Хартри — Фока. И все же приближение Хартри оказывается недостаточно адекватным при расчете энергетических зон. Для разрешения этой дилеммы потребовалось много лет; мы увидим, что эта проблема тесно связана с вопросом о потенциале, который «видят» электроны.

• В свободном атоме энергетические состояния можно разделить на две группы: *состояния сердцевин*, которые отвечают низколежащим уровням вплоть до последней заполненной оболочки инертных газов, и *более высокоэнергетические состояния*. При переходе от свободного атома к твердому телу волновые функции сердцевин совершенно не меняются. Действительно, часто, когда производят расчеты атомных волновых функций для свободного иона и для свободного атома, между ними не удается обнаружить разницы. Вероятно, в твердом теле волновые функции этих низколежащих состояний должны быть чем-то средним между волновыми функциями в только что упомянутых двух предельных случаях, и снова их нельзя различить.

Поэтому, прежде чем начинать расчет для твердого тела, необходимо знать уровни сердцевин. В натрии, например, это $1s$ -, $2s$ - и $2p$ -уровни. Задача состоит в том, чтобы рассчитать волновые функции и энергии тех состояний, которые в твердом теле существенно изменяются. В натрии таким состоянием свободного атома является $3s$ -состояние. Аналогично в кремнии мы считаем состояниями сердцевин $1s$ -, $2s$ - и $2p$ -состояния и должны рассчитать состояния в твердом теле, отвечающие $3s$ - и $3p$ -состояниям свободного атома. В благородных и переходных металлах состояния, отвечающие последней заполненной или частично заполненной d -оболочке, сильно искажены по сравнению с тем, какими они были бы в свободном атоме. Так, в меди, например, мы должны были бы рассматривать $1s$ -, $2s$ -, $2p$ -, $3s$ - и $3p$ -состояния как состояния сердце-

вины; тогда нам нужно было бы рассчитать $3d$ - и $4s$ -состояния. Состояния, которые нас интересуют и которые лежат выше уровней сердцевин, обычно называются *валентными состояниями*, или *состояниями электронов проводимости*. В переходных металлах принято отличать d -состояние от состояний электронов проводимости, хотя, как мы увидим, это отличие не такое уж резкое.

Таким образом, начиная расчет энергетической зонной структуры, мы уже знаем состояния сердцевин и потенциал, создаваемый ядрами и электронами внутренних оболочек. Кроме того, зная волновые функции внутренних оболочек, можно написать обменные члены, связывающие валентные состояния и состояния сердцевин атомов. Эти члены существенны и их необходимо учесть. Однако их, по-видимому, можно хорошо аппроксимировать соответствующими обменными членами для свободных электронов.

Нужно также хорошо определить прямое взаимодействие между валентными электронами. Это можно сделать самосогласованным образом, многократно возвращаясь к занятым состояниям, или приближенно с помощью теории возмущений, как это будет описано в § 4 гл. III. Проблема возникает при определении обменного взаимодействия между валентными электронами. Если бы мы захотели учесть его в приближении Хартри — Фока, мы бы встретились с трудностями, о которых уже говорилось выше. Если мы вовсе им пренебрежем, мы получим потенциал, существенно отличающийся от того, который был использован в расчетах для свободного атома. Как мы уже указывали, электронная плотность в кристалле приближенно равна суперпозиции плотностей электронов в свободных атомах, поэтому прямой кулоновский потенциал в окрестности одного атома близок к потенциалу, действующему в данной точке со стороны *всех* электронов, в то время как при расчетах для свободного атома мы не учитываем потенциала, создаваемого именно рассматриваемым электроном. Таким образом, если мы учтем только прямое парное взаимодействие, мы фактически будем считать, что валентный электрон «видит» в кристалле нейтральные атомы, в то время как в свободном атоме он «видит» заряженные ионы.

В этом месте наша интуиция терпит поражение, и нам приходится учитывать обмен. Выше уже отмечалось, что в приближении Хартри — Фока нет необходимости исключать взаимодействие между электроном и его собственным вкладом в потенциал кристалла, так как прямой и обменный вклады в самосогласованное взаимодействие компенсируют друг друга. Простой выход из положения состоит в том, чтобы учитывать обмен для взаимодействующих валентных электронов с помощью соответствующего выражения для свободных электронов. Это позволяет избавиться от самодействия и одновременно не приводит в отличие от приближения Хартри — Фока к сингулярностям на поверхности Ферми. Таким образом, создается впечатление, что указанная аппроксимация истинного обменного

взаимодействия должна улучшать расчеты. Чтобы обосновать такую процедуру, мы могли бы апеллировать к эксперименту (или к расчетам, выходящим за рамки приближения Хартри — Фока, хотя в настоящее время они не столь убедительны).

В простых металлах рассчитанная плотность валентных электронов оказывается почти однородной, так что обменный потенциал, отвечающий свободным электронам, очень мало отличается от константы, поэтому энергетические зоны существенно не изменяются. Следовательно, зонная структура, учитывающая обменную энергию свободных электронов, очень близка к той, которая получается в приближении Хартри; фактически в большинстве расчетов обменной энергией валентных электронов вообще пренебрегают, и результаты обычно хорошо согласуются с экспериментом. В полупроводниках электронная плотность далеко не однородна, поэтому расчеты, учитывающие обменное взаимодействие валентных электронов в приближении свободного электронного газа, оказываются исключительно успешными [6]. В переходных металлах, в частности в меди, попытки использовать приближение Хартри в том виде, как это делается для простых металлов, приводят к энергетической структуре, в которой состояния d -типа совершенно неправильно расположены относительно состояний s -типа. Однако если ввести потенциал типа потенциала Ходорова [7], который приближенно имитирует обменное взаимодействие в свободном атоме, то различные энергетические зоны становятся на свои места в согласии с экспериментом [8, 9]. Вполне вероятно, что того же эффекта можно было бы достичь, включив обменное взаимодействие свободного электронного газа. Таким образом, во всех случаях сравнение с экспериментом, по-видимому, говорит в пользу аппроксимации обменной энергии взаимодействующих валентных электронов обменной энергией свободного электронного газа.

Явный успех расчетов в приближении самосогласованного поля для переходных металлов создает впечатление, что наше интуитивное представление о сходстве между потенциалами в твердом теле и свободном атоме оказывается неверным. Это очень интересный вопрос. В хrome, который имеет конфигурацию свободного атома $3d^5 4s^1$, в металлическом состоянии появились бы зоны, связанные как с d -, так и с s -состояниями, и эти зоны были бы только частично заполнены. Такое описание, по-видимому, согласуется с наблюдаемыми оптическими переходами в этом металле, хотя, как мы уже говорили, чтобы описать переходы в свободном атоме, нам пришлось бы для нахождения соответствующих правильных разностей энергий заново рассчитывать волновые функции и отвечающие им энергии в конечном состоянии. Став на точку зрения, прямо противоположную нашей интуиции, можно было бы предположить — и это было бы самым простым выходом из положения, — что в свободном атоме также возможно частичное заполнение уровней. Такая

конструкция является, однако, довольно искусственной. Недавно Слэтер [10] добился значительного успеха, развивая эти идеи. В его методе энергия перехода находится через изменение энергии свободного атома, когда число заполнения одного уровня уменьшается на бесконечно малую величину, а число заполнения другого уровня увеличивается. Весьма вероятно, что такого рода описание свободного атома окажется особенно полезным как исходная точка при расчетах в твердом теле, состоящем из атомов переходных элементов.

§ 4. РАСЧЕТЫ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОН

Расчет энергетических зон в любом данном кристалле, коль скоро мы выбрали подходящую аппроксимацию для обменного взаимодействия, представляет собой довольно прозрачную, хотя и исключительно сложную процедуру. Прежде всего мы должны построить затравочный потенциал и, решая уравнение на собственные значения, найти собственные функции и отвечающие им энергии. Можно затратить некоторые усилия, добиваясь путем итераций самосогласования, хотя с самого начала потенциал все-таки надо постулировать. Было детально разработано довольно много методов самих расчетов, но мы остановимся только на тех их аспектах, которые позволяют глубже понять природу твердых тел или могут послужить для нас отправными пунктами при дальнейшем изучении их свойств. Более полный обзор различных методов читатель найдет в книге [6].

1. Метод ячеек

Вигнер и Зейтц [12] рассматривали щелочные металлы, причем основное внимание они уделяли наинизшему состоянию в зоне, т. е. состоянию с $k = 0$. Для него волновая функция есть просто функция Блоха $u_0(\mathbf{r})$, обладающая полной симметрией решетки. В этой задаче оказалось удобным разбить кристалл на атомные ячейки таким образом, чтобы ячейка, относящаяся к каждому атому, содержала все точки пространства, находящиеся ближе к данному атому, чем ко всем остальным. Из соображений симметрии непосредственно следует, что в простых структурах нормальная составляющая градиента $u_0(\mathbf{r})$ на границах всех атомных ячеек обращается в нуль. Тогда для заданного потенциала задача сводится к решению уравнения на собственные значения внутри единственной ячейки с хорошо определенными граничными условиями на ее поверхностях. В качестве потенциала Вигнер и Зейтц взяли потенциал свободного иона, т. е. тот же потенциал, который должен был бы фигурировать в расчете атомных состояний. В свете того,

что говорилось в предыдущих параграфах, такой выбор кажется вполне разумным. Используемый потенциал — потенциал свободного иона — в каждой ячейке сферически симметричен. Для упрощения задачи атомная ячейка была заменена сферой равного объема. Таким образом, проблема свелась к решению сферически симметричного уравнения, очень похожего на то, которое определяет состояние свободного атома. Единственное отличие этих двух задач — в граничных условиях. В твердом теле необходимо потребовать, чтобы обращалась в нуль величина $du_0(r)/dr$ на поверхности сферы Вигнера — Зейтца, в то время как для свободного атома должна быть равна нулю сама волновая функция на бесконечности. В результате Вигнер и Зейтц смогли рассчитать разность между энергией дна первой зоны и энергией свободного атома. Это позволило им, используя еще и некоторые другие аппроксимации, оценить энергии связи простых металлов.

Такой подход был обобщен также на случай расчета других состояний в зоне, однако долгое время считалось, что трудности, связанные с подгонкой волновых функций на границах ячейки, делают результаты неточными. В настоящее время эта проблема, по-видимому, решена. Благодаря работам Алтмана с сотр. в Оксфорде (см., например, [13, 14]) метод ячеек можно считать теперь весьма надежным и полезным при расчете энергетической зонной структуры.

2. Метод плоских волн

Если известен потенциал, который «видят» электроны проводимости, то с идейной точки зрения самым простым из всех методов расчета зонной структуры является, вероятно, метод плоских волн. Поэтому на нем стоит остановиться, хотя, как мы увидим, для конкретных расчетов он не очень удобен.

Возьмем в качестве потенциала суперпозицию потенциалов свободных атомов $v(\mathbf{r})$. Каждый из этих потенциалов должен уже содержать обменное взаимодействие, например в приближении свободных электронов, плотность которых равна плотности электронов в данном изолированном атоме. Полный потенциал можно записать в виде

$$V(\mathbf{r}) = \sum_j v(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j),$$

где суммирование производится по всем $\mathbf{r}_j$ — координатам N атомов. Мы будем разлагать волновые функции по нормированным плоским волнам

$$|\mathbf{k}\rangle = \Omega^{-1/2} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}},$$

где Ω — нормировочный объем (объем кристалла). Тогда любую

собственную функцию можно записать в виде

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} |\mathbf{k}\rangle.$$

Подставим это выражение в уравнение Шредингера:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V(\mathbf{r}) \psi = E \psi.$$

Умножая его слева на

$$\langle \mathbf{k}' | = \Omega^{-1/2} e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}}$$

и интегрируя по всему объему, получаем систему линейных уравнений для коэффициентов разложения $a_{\mathbf{k}}$:

$$\frac{\hbar^2}{2m} k'^2 a_{\mathbf{k}'} + \sum_{\mathbf{k}} \langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle a_{\mathbf{k}} = E a_{\mathbf{k}'}. \quad (2.15)$$

Рассмотрим какой-нибудь коэффициент $a_{\mathbf{k}'}$, не равный нулю, для которого $\mathbf{k}'$ лежит в зоне Бриллюэна. Уравнения (2.15) связывают только такие $a_{\mathbf{k}}$ и $a_{\mathbf{k}'}$, для которых $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$ отличаются на вектор обратной решетки. В этом легко убедиться, если расписать матричный элемент V :

$$\langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{\Omega} \int e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} \sum_j v(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\tau.$$

Для удобства поменяем местами суммирование и интегрирование, а также умножим и разделим каждый член суммы на $\exp[i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}_j]$. Тогда

$$\langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{N} \sum_j e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}_j} \frac{1}{\Omega_0} \int e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)} v(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) d\tau.$$

Мы представили нормировочный объем в виде произведения числа атомов N на атомный объем Ω_0 . Нормированная на число атомов сумма, стоящая перед интегралом, появляется обычно в теории дифракции и называется *структурным фактором*. Эта величина будет занимать центральное место при обсуждении нами многих проблем, однако на данном этапе мы используем только одно из ее свойств. Отметим, что структурный фактор содержит сумму по всем положениям атомов. Следовательно, $\mathbf{r}_j$ можно записать в виде $\mathbf{T}_j + \delta_j$, где $\mathbf{T}_j$ — вектор трансляции, характеризующий положение одного атома в ячейке; $\mathbf{T}_j$ представляет собой линейную комбинацию целого числа примитивных векторов трансляций решетки. Если в примитивной ячейке содержится более одного атома, то каждой трансляции решетки будут отвечать один или более векторов δ_j , характеризующих положение этих атомов в примитивной ячейке по отношению к первому. Тогда структурный фактор можно

представить в виде двойной суммы по векторам трансляций решетки и по векторам δ_j в каждой примитивной ячейке. Последняя сумма будет одинаковой для всех примитивных ячеек, и ее можно вынести из-под знака суммы по векторам трансляций. Если выразить векторы трансляций через соотношение (2.1), то структурный фактор можно будет представить в виде произведения:

$$\left(\sum_{j, \text{ в ячейке}} e^{-i(k' - k) \cdot \delta_j} \right) \left(\sum_{n_1 n_2 n_3} e^{-i(k' - k) \cdot (n_1 \tau_1 + n_2 \tau_2 + n_3 \tau_3)} \right).$$

Подставляя k' и k из (2.3) и (2.4), мы найдем, что, если векторы k' и k отличаются на вектор обратной решетки, то каждый из членов второй суммы есть единица, и вся сумма равна числу примитивных ячеек в кристалле. С другой стороны, если разность $k' - k$ не равна вектору обратной решетки, то вторая сумма выражается в виде произведения сумм трех геометрических прогрессий, из которых по крайней мере одна обращается в нуль. Отсюда мы заключаем, что величина $\langle k' | V | k \rangle$ равна нулю, если $k' - k$ не есть вектор обратной решетки. Таким образом, для данного k' в уравнении (2.15) остаются члены только с такими a_k , для которых k отличается от k' на вектор обратной решетки.

Это обстоятельство, конечно, чрезвычайно упрощает уравнение (2.15), уменьшая число членов в нем в огромное число раз, равное количеству ячеек в кристалле. И все-таки у нас остается еще бесконечно много различных a_k .

Однако, к счастью для нас, матричные элементы очень быстро убывают, когда разность $k' - k$ делается достаточно большой. Поэтому можно оборвать сумму по k , оставив в ней только несколько сотен членов. В результате мы получим систему из нескольких сотен уравнений, которые с помощью вычислительной машины можно решить и найти несколько сотен неизвестных. Для каждого вектора k' в зоне Бриллюэна существует своя система уравнений. Решив эти уравнения, мы бы получили несколько сотен значений энергии в первых нескольких сотнях зон. В принципе все эти вычисления можно было бы выполнить, и мы нашли бы энергетическую зонную структуру как функцию от k' . Мы видим, что этот довольно простой в идейном отношении метод сопряжен с необычайно длинными численными расчетами. Другие методы, которые мы также обсудим, не проще этого, но обладают значительно лучшей сходимостью благодаря выбору в качестве базиса для разложения в ряд более подходящей системы функций.

3. Метод ортогонализированных плоских волн

Остроумный способ улучшения метода плоских волн был много лет назад предложен Херрингом [15]. Херринг обратил внимание на тот факт, что медленная сходимость рядов связана с сильными

осцилляциями волновых функций электронов проводимости в области сердцевин иона. В этой области волновые функции очень похожи на атомные волновые функции валентного электрона. Чтобы воспроизвести такие осцилляции в методе плоских волн, необходимо было строить разложение из многих плоских волн. Сходимость можно улучшить, только если каким-то образом учесть эти осцилляции в самом базисе, по которому мы будем разлагать волновые функции.

Именно это и сделал Херринг, воспользовавшись тем, что волновые функции, которые требуется найти, должны быть ортогональны волновым функциям внутренних оболочек (последние считаются известными). Таким образом, полное разложение для волновых функций зоны проводимости можно получить, если пользоваться не просто плоскими волнами, а плоскими волнами, которые предварительно были сделаны ортогональными к волновым функциям внутренних оболочек. В процессе ортогонализации мы учтем осцилляции в области сердцевин ионов, что позволит нам в дальнейшем достаточно хорошо описать и соответствующие осцилляции в волновых функциях, которые мы ищем. Следовательно, *метод ортогонализированных плоских волн*, или *OPW метод*¹⁾, очень похож на метод плоских волн, но только в нем вместо обычных плоских волн фигурируют ортогонализированные плоские волны. Такой подход оказался очень полезным при расчетах зонных структур; на его основе был построен и метод псевдопотенциалов, который мы обсудим несколько позже.

Нам удобно будет снова прибегнуть к помощи нормированных плоских волн $|k\rangle$. Определим также нормированные собственные функции внутренних оболочек, относящиеся к данному иону:

$$|t, j\rangle = \psi_t(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j).$$

Здесь индекс t характеризует состояние внутренних оболочек: $1s, 2s, 2p, \dots$, а индекс j снова указывает на положение иона. Запишем теперь ортогонализированную плоскую волну в виде

$$\text{OPW}_k = |k\rangle - \sum_{t,j} |t, j\rangle \langle t, j | k \rangle, \quad (2.16)$$

где

$$\langle t, j | k \rangle = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \int \psi_t^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\tau.$$

В том, что такая OPW действительно ортогональна функциям внутренних оболочек, можно убедиться, если умножить выражение для нее слева на какую-нибудь из этих функций и проинтегрировать. Интеграл оказывается равным нулю, если мы предположим,

¹⁾ Сокращенная запись термина «Orthogonalized Plane Waves». — Прим. перев.

что волновые функции внутренних оболочек, относящиеся к различным ионам, не перекрываются (что на самом деле является хорошей аппроксимацией), а также учтем ортогональность таких функций, отвечающих различным состояниям одного иона. Отметим также, что различные OPW не ортогональны друг к другу и не нормированы. Однако они образуют полную систему для разложения функций зоны проводимости, и именно это важно.

Произведем такое разложение волновых функций по OPW и подставим его в уравнение Шредингера. Мы снова увидим, что связаны между собой только OPW, у которых волновые векторы отличаются на вектор обратной решетки. Соответствующие матричные элементы можно найти, если известен потенциал и волновые функции внутренних оболочек. И снова мы получаем систему уравнений, но на этот раз матричные элементы, связывающие a_k и $a_{k'}$, убывают с ростом $k - k'$ значительно быстрее, и можно ограничиться гораздо меньшим числом уравнений. Как будет видно в дальнейшем, для многих применений достаточно только двух или трех OPW; для полного расчета зонной структуры необходимо 25—30, а для очень точных расчетов — иногда 50 или 60 OPW. Использование OPW позволяет значительно сократить объем вычислений, необходимых для расчета энергетических зон. Подробнее о методе OPW мы будем говорить несколько позже при обсуждении псевдопотенциалов.

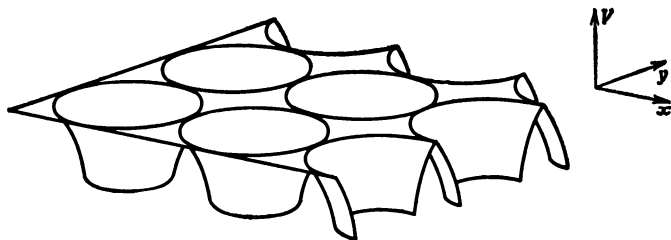
4. Метод присоединенных плоских волн [16]

Несколько ранее Слэтер [17] предложил в качестве базиса для разложения волновых функций другой тип функций — так называемые *присоединенные плоские волны*, или APW¹⁾. Прежде чем начать конструировать эти функции, целесообразно сначала выбрать какую-то аппроксимацию для потенциала, который будет использоваться в расчетах. Можно ожидать, что вблизи каждого ядра потенциал будет, скорее всего, сферически симметричным, а в пространстве между ядрами — слабо меняться. Поэтому естественно сконструировать потенциал следующим образом. Внутри сфер некоторого радиуса, окружающих каждое из ядер, будем считать потенциал точно сферически симметричным (радиус сфер должен быть достаточно малым, чтобы потенциалы, отвечающие различным атомам, не перекрывались), а в пространстве между сферами положим потенциал равным некоторой константе (фиг. 26). Обычно, конструируя истинный потенциал, которого можно было бы ожидать в кристалле, аппроксимируют его именно таким «ячеечным» потен-

¹⁾ Сокращенная запись термина «Augmented Plane Waves». — Прим. перев.

циалом ¹⁾. Однако, постулируя такой потенциал, мы не можем производить точные самосогласованные расчеты. Кроме того, возникают серьезные трудности, если мы хотим обобщить теорию на случай неупорядоченных кристаллов, или кристаллов с дефектами. Для расчетов энергетической зонной структуры такая аппроксимация оказывается сама по себе очень хорошей, однако, затратив дополнительные усилия, удастся даже несколько улучшить это «ячеечное» приближение.

Присоединенные плоские волны определяются следующим образом: в пространстве между сферами волновые функции представляют



Ф и г. 26. Схематическое изображение ячейечного потенциала.

Каждая яма вблизи центра атома уходит в $-\infty$, но на фигуре ямы обрезаны.

собой, очевидно, плоские волны. В интересующей нас области энергий мы строим также решения и для сферически симметричного потенциала. Коэффициенты перед этими функциями подбираются затем таким образом, чтобы волновая функция на поверхности сферы, переходя в плоскую волну, не испытывала скачка. Однако избежать таким образом разрывности производной не удастся. Собственные функции электронов, отвечающие данной энергии, могут быть точно разложены по таким APW. При этом APW заменяют нам в расчетах плоские волны или OPW. Как и в случае OPW, требуется лишь ограниченное число членов суммы, и поэтому для расчета энергетических зон метод APW является очень эффективным. Однако для точных расчетов приходится использовать быстродействующие вычислительные машины.

Третий метод расчета зонной структуры — это метод функций Грина или метод Корринги — Кона — Ростокера (KKR). Он формулируется совершенно иначе, но, как было установлено, все методы при одном и том же потенциале дают одинаковые результаты. Мы не будем останавливаться на деталях метода KKR; читатель сможет найти подробности в работе [18].

¹⁾ В оригинале используется термин «muffin-tin potential», что дословно означает «потенциал в виде формочек для приготовления сдобы». — Прим. перев.

5. Симметрия энергетических зон

Прежде чем говорить о результатах расчетов энергетической зонной структуры, имеет смысл остановиться на вопросе о том, какой отпечаток накладывает симметрия кристаллов на энергетические зоны. Соображения симметрии широко используются как в самих расчетах энергетических зон, так и при формулировке результатов этих расчетов. Для описания зонной структуры мы уже использовали трансляционную симметрию решетки; теперь мы попытаемся получить дополнительную информацию из свойств симметрии относительно поворотов и отражений, которые составляют точечную группу или пространственную группу кристалла.

Рассмотрим снова кристалл, обладающий некоторой группой поворотов и отражений, которая преобразует кристалл, а следовательно, и гамильтониан сам в себя. Пусть R — одна из операций симметрии этой группы. Будем считать, что мы нашли волновую функцию электрона ψ_k , соответствующую некоторому волновому вектору k в зоне Бриллюэна. Предположим, что операция R «вращает» волновую функцию. Но при «вращении» волновой функции точно таким же образом должен вращаться и волновой вектор, т. е.

$$R\psi_k = \psi_{Rk}.$$

Операция симметрии дает нам новую волновую функцию, отвечающую новому волновому вектору Rk . Подействовав всеми операциями симметрии группы на данную волновую функцию ψ_k или на ее волновой вектор k , мы получим *звезду* вектора k . Эта совокупность волновых векторов в случае кубической симметрии может содержать 48 векторов. Операции симметрии оставляют гамильтониан неизменным, следовательно, всем состояниям, возникающим в результате преобразования, должна отвечать одна и та же энергия. Таким образом, любая энергетическая зона имеет полную симметрию кристалла, т. е. при всех преобразованиях из группы симметрии кристалла энергетическая зона остается неизменной. Это справедливо и для энергетических зон в квадратной решетке, показанных на фиг. 22 и 23.

Обратим внимание еще на одно свойство симметрии энергетических зон. Рассмотрим уравнение, комплексно сопряженное уравнению на собственные значения энергии:

$$\mathcal{H}\psi_k = E\psi_k.$$

Гамильтониан, будучи действительным, переходит при этом сам в себя, но волновой вектор k меняется на $-\mathbf{k}$. Это справедливо при любой симметрии кристалла. Следовательно, энергетические зоны обладают симметрией по отношению к операции инверсии, даже если группа кристалла инверсии не содержит. Поскольку переход к комплексно сопряженному уравнению Шредингера эквивалентен

изменению знака времени, мы здесь фактически воспользовались симметрией уравнения Шредингера *относительно инверсии времени*.

При некотором специальном выборе $\mathbf{k}$, например в направлении [100] кубического кристалла, определенные операции симметрии не превращают этот вектор $\mathbf{k}$ в другой, а оставляют его неизменным. Совокупность таких операций называется *группой вектора $\mathbf{k}$* . Группа $\mathbf{k}$ является подгруппой полной группы симметрии кристалла.

С помощью волновых функций, отвечающих такому симметричному волновому вектору, можно получить представление группы $\mathbf{k}$. Если состояние с данным волновым вектором $\mathbf{k}$ вырождено, то всегда можно построить такие линейные комбинации соответствующих волновых функций, что эта совокупность функций $\{\psi_{\mathbf{k}}\}$ будет преобразовываться по неприводимому представлению группы $\mathbf{k}$. Таким образом, зная группу волнового вектора $\mathbf{k}$, мы сможем указать, какого именно вырождения следует ожидать вследствие симметрии, а также классифицировать волновые функции в соответствии с неприводимыми представлениями, по которым они преобразуются.

Рассмотрим, например, состояние в кубическом кристалле, отвечающее волновому вектору в направлении [111] зоны Бриллюэна. В данном случае группа волнового вектора — это группа равностороннего треугольника (для простоты мы пренебрегаем симметрией обращения времени). Можно ожидать, что этому направлению будут отвечать как невырожденные, так и двукратно вырожденные зоны. Мы будем обозначать соответствующие зоны в зависимости от их свойств симметрии через Λ_1 , Λ_2 , Λ_3 .

Разумеется, для произвольного волнового вектора группа симметрии есть просто E . Единственное неприводимое представление этой группы — единичное представление, и можно ожидать, что вырождения состояний не будет (кроме вырождения, отвечающего обращению времени). Линии в зоне Бриллюэна, для которых группы волновых векторов содержат не только единичные элементы, называются линиями симметрии. Аналогично плоскости называются плоскостями симметрии, если отвечающие им векторы преобразуются не только по единичному представлению. Наконец, в некоторых точках зоны Бриллюэна группа волнового вектора может содержать больше элементов, чем группы симметрии линий, на пересечении которых лежат эти точки. Такие точки называются точками симметрии. Вырождение в одной из точек симметрии W было показано на фиг. 23. Другие случаи вырождения мы проиллюстрируем на примерах зонных структур, которые будут обсуждаться в п. 6 данного параграфа.

Для состояний, лежащих вдоль линий симметрии, вычисления детерминантов при расчете зон упрощаются, поскольку, воспользовавшись определенной симметрией кристалла, мы можем умень-

шить количество уравнений, которые нужно решить. Поэтому расчеты энергетических зон выполняются главным образом для линий и точек симметрии в зоне Бриллюэна.

Дополнительную информацию об энергетических зонах в кристалле можно получить, если воспользоваться методами, аналогичными тем, которые применяются при анализе расщепления кристаллическим полем атомных состояний. Рассмотрим состояния, отвечающие некоторой точке симметрии в зоне Бриллюэна. Будем классифицировать эти состояния в соответствии с неприводимыми представлениями группы симметрии волнового вектора в данной точке. Если волновой вектор начинает смещаться из этой точки, его группа становится меньше, и часть вырождения снимается. Как и в случае расщепления атомных уровней кристаллическим полем, мы можем определить те неприводимые представления, на которые расщепляется исходное представление. Условия, связывающие неприводимые представления в соседних точках, линиях и плоскостях, называются *условиями совместности*. Впервые эти условия были рассмотрены Боукартом, Смолуховским и Вигнером [19]¹⁾.

Кроме того, проследив за изменениями неприводимых представлений от линии к линии через всю зону Бриллюэна, часто удастся предсказать, что зоны определенной симметрии должны пересекаться вдоль некоторых линий симметрии. Такое вырождение называется случайным, поскольку положение линий вырождения точно не определяется симметрией. Небольшое изменение потенциала приведет к смещению этих линий. Часто линия такого случайного вырождения оказывается лежащей в плоскости симметрии; тогда она называется *линией контакта* между двумя зонами, которые вырождены вдоль этой линии.

Таким образом, мы видим, что значительное количество информации об энергетических зонах снова можно получить на основании только одной симметрии, однако, чтобы определить сами зоны, необходим детальный расчет.

6. Расчет энергетических зон

Электронные энергетические зоны являются фундаментальными характеристиками электронной структуры твердого тела, подобно тому как значения атомных термов в свободном атоме в основном определяют его электронную структуру. Расчеты энергетических зон — работа для специалиста, однако понимание их результатов существенно для понимания любых процессов в твердом теле. Поэтому мы ниже рассмотрим и обсудим несколько характерных

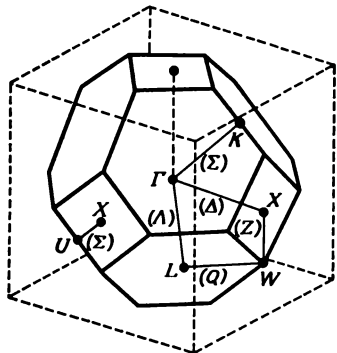
¹⁾ Более подробное обсуждение этих вопросов можно найти в книге [20]. (См. также [61].— *Прим. перев.*)

энергетических зон. В дальнейшем, при анализе свойств твердых тел, мы во многих случаях тоже будем начинать с грубого описания зонной структуры, которому соответствует несложный расчет. Однако такое описание всегда нужно рассматривать как приближение к истинной зонной структуре, типа той, которую мы сейчас рассмотрим.

Как мы уже указывали ранее, результаты расчетов зонных структур обычно представляют в виде зависимостей от волновых векторов, лежащих вдоль линий симметрии. На фиг. 27 изображена зона Бриллюэна для гранецентрированной кубической структуры

Ф и г. 27. Линии и точки симметрии в зоне Бриллюэна для гранецентрированной кубической структуры.

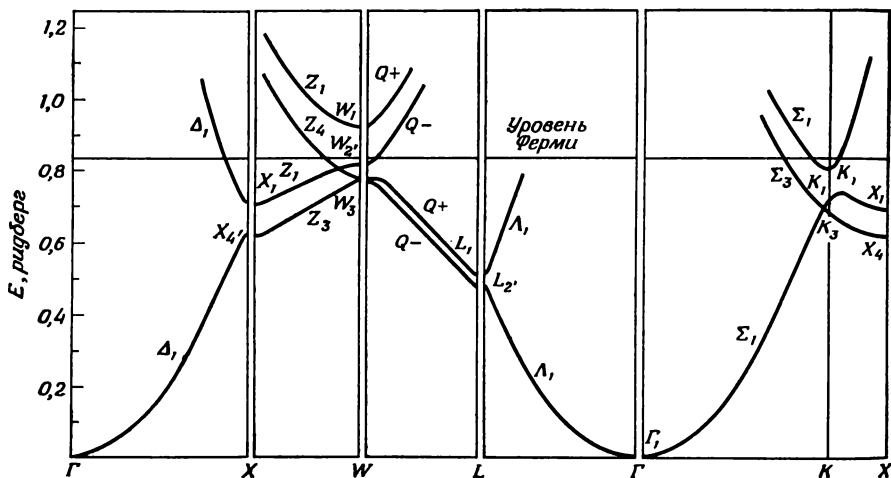
Точка Γ лежит в центре зоны. Обратите внимание, что точки K и U отличаются на вектор обратной решетки (в направлении $[111]$), а потому эквивалентны. Линия UX эквивалентна продолжению линии ΓK за пределы зоны Бриллюэна. В скобках указаны символы, принятые для обозначения соответствующих линий симметрии.



и показаны несколько линий и точек симметрии. Эта фигура пригодится нам во всех трех случаях, которые мы будем рассматривать. Так как энергетические зоны имеют полную симметрию кубической решетки, то, зная энергии вдоль немногих показанных на фиг. 27 линий, мы можем получить информацию почти о всей зоне Бриллюэна. Существуют, например, восемь направлений типа $[111]$, и энергетические зоны для одного из них такие же, как и для всех остальных. В то же время вид энергетических зон для линий симметрии может иногда сбивать с толку. Часто вдоль таких линий зоны оказываются вырожденными, а в произвольной точке зоны Бриллюэна мы не ожидаем никакого вырождения. Заметим, что группа волнового вектора, имеющего направление $[111]$, — это группа треугольника. По этой причине, когда мы описывали представления группы треугольника, мы выбрали для нее символ Λ . Аналогично симметрия на линии Δ — это симметрия квадрата, которая также уже обсуждалась. Однако указанные группы волновых векторов не вполне эквивалентны тем, которые фигурируют в рассматриваемых примерах, из-за существования дополнительной симметрии относительно обращения времени. Например, для волновых векторов в направлении $[100]$ операция отражения в плоскости, перпендикулярной этому направлению, с последую-

щей инверсией времени преобразует волновой вектор сам в себя и поэтому является элементом группы. В обозначениях представлений принято соответственно писать или не писать штрих в зависимости от их поведения по отношению к такой операции.

Первая зонная структура, которую мы рассмотрим, — это зонная структура простого металла. Прототипом такого металла может служить алюминий; его зонная структура показана на фиг. 28. Наиболее впечатляющая черта этих энергетических зон — существование небольших энергетических щелей между различными зонами, например между первой и второй зонами в точке X . Первая зона, начинающаяся из точки Γ , очень близка к параболе для свободного электронного газа. Мы увидим, что все энергетические зоны в алюминии действительно очень похожи на зоны для свободных электронов. Сложность показанной на фиг. 28 структуры воз-



Ф и г. 28. Энергетические зоны в алюминии для различных линий симметрии, рассчитанные Сегалом [26].

Показан также ферми-уровень, ниже которого все состояния заняты.

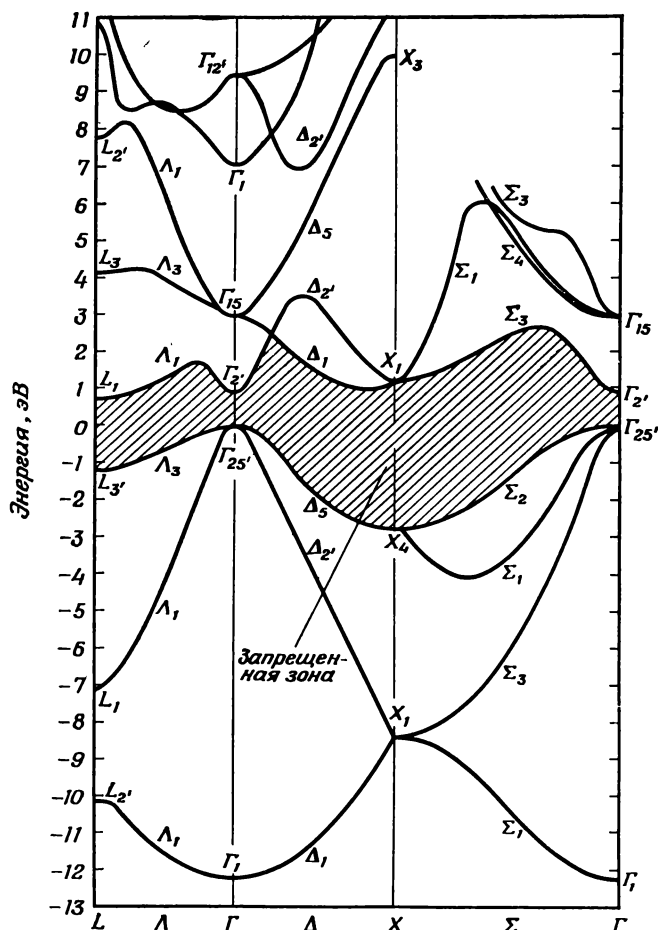
никает главным образом в результате приведения энергии свободных электронов к первой зоне Бриллюэна. Мы уже видели, как такое приведение усложняет зоны свободных электронов в одномерном случае. Сходство со свободными электронами — очень важная черта зонной структуры простых металлов; в дальнейшем мы будем очень часто ее использовать.

Обратите внимание на вырождение первой и второй зон в точке W (симметрия W_3), а также на случайное вырождение второй и третьей зон вдоль направления Z .

Ранее мы показали, что число состояний (волновых векторов) в зоне Бриллюэна равно числу примитивных ячеек в кристалле. Каждое из этих состояний дважды вырождено из-за спина, поэтому каждая энергетическая зона может вместить по два электрона на примитивную ячейку. Гранецентрированная кубическая решетка алюминия содержит один атом на примитивную ячейку, а каждый атом алюминия может отдать три электрона (лежащих вне уровней сердцевин). Таким образом, в алюминии достаточно электронов, чтобы заполнить ровно полторы зоны. В основном состоянии алюминия будут заняты все уровни вплоть до энергии, называемой *энергией Ферми*, или уровнем Ферми; в алюминии уровень Ферми проходит немного выше третьей зоны в точке W . Овечающая ему горизонтальная линия как раз указывает, до каких пор зоны заполнены. Оказывается, что в этом случае первая зона целиком заполнена, вторая и третья зоны заполнены частично, а четвертая и более высокие зоны пусты. Существование в основном состоянии частично заполненных зон — характерная черта металлов.

Вторая зонная структура, которую мы рассмотрим, принадлежит германию — типичному полупроводнику. Германий имеет кристаллическую структуру алмаза — гранецентрированную кубическую решетку с двумя одинаковыми атомами в каждой примитивной ячейке. Таким образом, зона Бриллюэна, линии и точки симметрии остаются теми же, что и раньше. Зонная структура германия показана на фиг. 29. В противоположность алюминию энергетические щели между зонами здесь довольно велики. Снова энергия в первой зоне начинает возрастать из точки Γ , сильно напоминая параболу для свободных электронов, но искажения теперь значительно более сильные. Зоны в алмазе и кремнии очень похожи на зоны в германии.

В структуре типа алмаза с двумя атомами на примитивную ячейку каждый атом (углерода, кремния или германия) отдает четыре электрона. Таким образом, количество электронов (восемь на примитивную ячейку) оказывается как раз достаточным, чтобы заполнить четыре зоны. Мы видим, что в основном состоянии германия первые четыре зоны целиком заполнены (зоны Λ_3 и Δ_3 дважды вырождены), в то время как пятая и следующие зоны совершенно пусты. Чтобы перевести электрон из основного состояния системы в возбужденное, требуется вполне конечная энергия (в случае германия около 0,6 эВ). В кремнии и алмазе такие энергетические пороги, или энергетические щели, больше. Наличие в основном состоянии энергетических щелей, целиком заполненных нижних или *валентных* зон и пустых более высоколежащих зон, или *зон проводимости*, типично для полупроводников. Что же касается изоляторов, то это просто полупроводники с большими энергетическими щелями, а сами зоны в них, как правило, еще уже.



Ф и г. 29. Энергетические зоны в германии в пренебрежении спин-орбитальным взаимодействием, рассчитанные в работе [27].

Зоны в полуметаллах обычно очень похожи на зоны в полупроводниках. Полуметаллы, как и полупроводники, содержат много электронов в примитивной ячейке; например, в полуметалле графите их восемь. Висмут, с двумя атомами в примитивной ячейке, имеет десять электронов на ячейку и является полуметаллом. Во всех случаях число электронов на ячейку четное, т. е. их как раз достаточно, чтобы заполнить целое число зон. Однако полуметаллы отличаются от полупроводников тем, что энергетический минимум зоны проводимости в них лежит немного ниже максимума валентной зоны, и поэтому в основном состоянии небольшое

число состояний в зоне проводимости занято, а такое же число состояний в валентной зоне свободно. Германий стал бы полуметаллом, если бы минимум зоны проводимости Δ_1 опустился ниже максимума валентной зоны $\Gamma_{25'}$. Благодаря частичному заполнению зон электронные свойства у полуметаллов такие же, как и у металлов, однако из-за малости перекрытия зон вклад в проводимость дает очень небольшое число носителей — в висмуте примерно 10^{-6} на атом.

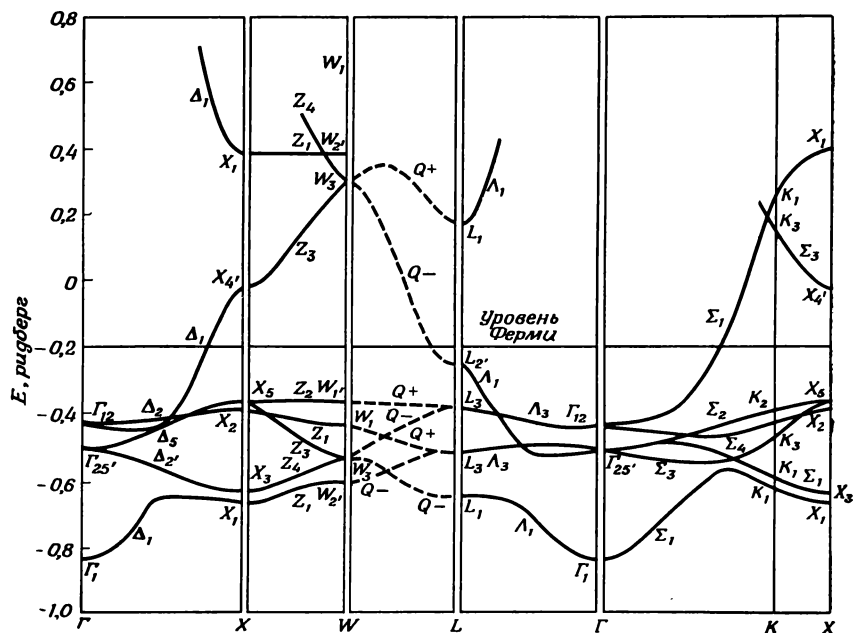
Как правило, но не всегда, полуметалл содержит нечетное число электронов на атом, но четное число электронов на примитивную ячейку. Так что, в принципе в нем можно заполнить целое число зон (в висмуте — пять). Однако зоны с нечетными номерами часто имеют линии контакта (о которых говорилось в п. 5 настоящего параграфа) с четными зонами, лежащими выше, в результате чего перекрытие энергий становится неизбежным. Спин-орбитальное взаимодействие может снять такое вырождение, но, как в случае висмута, не обязательно ликвидирует перекрытие зон. В результате почти все элементы — полупроводники — имеют четную валентность, а элементы — полуметаллы — нечетную.

В переходных и благородных металлах состояния, соответствующие последней заполненной оболочке конфигурации инертных газов, почти ничем не отличаются от состояний сердцевин в свободном атоме. Следовательно, интересующие нас энергетические зоны отвечают состояниям, которые в свободном атоме были бы d - или наиболее высокими s -состояниями. На фиг. 30 показана зонная структура меди. Снова энергия наинизшей зоны возрастает из точки Γ как парабола для свободных электронов. Однако немного выше Γ_1 по шкале энергий в спектр врывается сложная группа зон, которые часто называют d -зонами. Но такое описание не более чем качественное, потому что s - и d -зоны сильно перемешаны. Выше этих d -зон энергетический спектр опять очень напоминает зоны свободных электронов, только щели между зонами значительно больше, чем у простых металлов.

Медь, как и алюминий, содержит в элементарной ячейке один атом, но на каждый атом в ней приходится 11 электронов (в свободном атоме они занимают состояния над заполненными оболочками конфигурации аргона). Этих электронов достаточно, чтобы заполнить пять с половиной зон. В результате уровень Ферми в меди проходит выше d -зон. Что же касается структуры зон вблизи энергии Ферми, то она напоминает зонную структуру для свободных электронов, отвечающую плотности, равной одному электрону на примитивную ячейку, но зоны сильно искажены. Переходя от меди к цинку, мы замечаем, что d -зоны становятся значительно более узкими и опускаются в область энергии вблизи минимума Γ_1 . Вполне разумно (хотя это и является приближением) отнести d -зоны в цинке к сердцевине атома и рассматривать зонную структуру,

соответствующую только двум наружным электронам на атом. В следующем по атомному номеру элементе, галлии, d -зоны в действительности становятся совсем узкими и опускаются значительно ниже зон почти свободных электронов.

Переходя от меди к никелю, мы обнаруживаем, что зонная структура остается почти неизменной, но число электронов, которые могут заполнить те же зоны, уменьшается. В результате уровень



Ф и г. 30. Энергетические зоны в меди вдоль различных линий симметрии, рассчитанные Сегалом [8].

Ферми перерезает d -зоны. Такая ситуация типична для переходных металлов, и поэтому зонная структура вблизи поверхности Ферми очень сложна.

Следует отметить, что в никеле возникает дополнительная трудность: он ферромагнитен. Электроны, спины которых параллельны направлению намагничивания, имеют энергию, отличную от энергии электронов с антипараллельными спинами: спиновое вырождение снимается. Зонная структура ферромагнитного никеля действительно очень сложная.

После такого беглого взгляда на зонные структуры твердых тел мы перейдем теперь к значительно более детальному описанию зонной структуры индивидуальных материалов и разработаем приближенные методы, которые позволят нам глубже понять природу их электронных структур.

§ 5. ПРОСТЫЕ МЕТАЛЛЫ И ТЕОРИЯ ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛОВ

Мы сможем здесь остановиться только на основных чертах метода псевдопотенциалов в применении к простым металлам. Подробности и приложения этого метода к широкому спектру свойств металлов читатель найдет в книге [21] ¹⁾.

Как видно из фиг. 28, энергетические зоны в алюминии очень похожи на зоны для свободных электронов. С первого взгляда это могло бы убедить нас в том, что электроны в алюминии почти свободные, а потенциал, создаваемый ионами, совсем слабый. Такое предположение, однако, совершенно несостоятельно. Волновая функция электрона вблизи сердцевинки иона абсолютно не похожа на плоскую волну, т. е. влияние потенциала на *волновую функцию* очень сильно. В то же время, как мы видели, влияние потенциала на *энергетический спектр* оказывается слабым. Этот парадокс легко разрешить с помощью идеи о псевдопотенциале, который отражает воздействие потенциала на сами энергетические зоны ²⁾.

Мы увидим, что концепция псевдопотенциала и ее приложение к простым металлам исключительно важны для теории твердых тел. Малость псевдопотенциала позволяет нам во многих случаях рассматривать его как возмущение и дает возможность рассчитать для простых металлов значительно более широкий спектр свойств, чем для любых других конденсированных состояний вещества. В § 9 этой главы мы покажем, каким образом метод псевдопотенциалов можно обобщить на случай переходных металлов. Концепция псевдопотенциала оказывается также очень полезной при обсуждении свойств (в том числе зонной структуры) других твердых тел.

1. Псевдопотенциал

Пытаясь выяснить влияние потенциала на волновую функцию электрона, мы сталкиваемся с той же проблемой сходимости, что и при расчете энергетической зонной структуры. Снова приходится разложение по плоским волнам заменять разложением по какой-то другой, более подходящей системе функций. Так же как существует много методов расчета зонной структуры, существует и много способов введения псевдопотенциала. Наша формулировка основывается на методе ортогонализированных плоских волн.

¹⁾ Методу псевдопотенциалов целиком посвящен сборник [62]. См. также [73].— *Прим. перев.*

²⁾ Идея о псевдопотенциале впервые была выдвинута Э. Ферми для описания рассеяния нуклонов низкой энергии (элементарное изложение теории псевдопотенциала Ферми можно найти в книге [63]). Обсуждение концепции псевдопотенциала в твердом теле см. также в [62, 64, 73].— *Прим. ред.*

Чтобы ввести псевдопотенциал, нам потребуются только два допущения; они уже использовались при расчетах зонной структуры. Во-первых, мы заменим многоэлектронную задачу задачей о самосогласованном поле, в которой эффекты взаимодействия между электронами учитываются через определенный самосогласованным образом потенциал, включающий в себя также и обмен. Во-вторых, мы разобьем все электронные состояния на две группы: состояния «сердцевин» атома и состояния в зоне проводимости; затем будем предполагать, что состояния «сердцевин» в металле остаются теми же, что и в свободном атоме. На более поздней стадии мы сделаем еще одно предположение, основанное на том, что псевдопотенциал, который мы определим и рассчитаем, является слабым. Именно в этом пункте метод становится не применимым к переходным металлам. В этих металлах наиболее высоколежащие d -состояния совсем не такие, как в свободном атоме, и их нельзя поэтому рассматривать как состояния «сердцевин». В то же время зоны, возникающие из d -уровней, как это ясно видно из фиг. 30, совершенно не похожи на зоны свободных электронов. Таким образом, псевдопотенциал в том виде, как мы его сформулируем, не будет слабым. Каким образом преодолеть эту трудность, мы увидим в § 9. В простых металлах малость псевдопотенциала будет использоваться при самосогласованном определении самого потенциала. В данный момент мы предположим, что некоторый самосогласованный потенциал существует, и будем обозначать его через $V(\mathbf{r})$.

Теперь мы немедленно можем записать уравнение на собственные значения, которому должны удовлетворять волновые функции электронов проводимости:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V(\mathbf{r}) \psi = E \psi. \quad (2.17)$$

Волновые функции электронов «сердцевин» также удовлетворяют этому уравнению с тем же потенциалом $V(\mathbf{r})$. Как и раньше, мы будем различать состояния «сердцевин» по их индексам i и j , обозначающим квантовые числа и позиции ионов. Тогда уравнение Шредингера для волновых функций электронов «сердцевин» запишется в виде

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_{i,j} + V(\mathbf{r}) \psi_{i,j} = E_{i,j} \psi_{i,j} \quad (2.18)$$

Здесь следует отметить, что, хотя волновые функции электронов «сердцевин» в металле и свободном атоме предполагаются одинаковыми, энергии соответствующих состояний, вообще говоря, не совпадают. Потенциалы, создаваемые соседними атомами, перекрываются с потенциалами «сердцевин» данного атома. Однако поскольку сами «сердцевин» очень малы, эти потенциалы в пределах «сердцевин» почти не меняются. Таким образом, появляется

только сдвиг энергий, а волновые функции состояний «сердцевин» остаются неизменными.

Воспользуемся теперь методом OPW. Разложим волновую функцию зоны проводимости в ряд по ортогонализированным плоским волнам. Каждую OPW можно записать в виде (2.16):

$$\text{OPW}_k = |k\rangle - \sum_{t,j} |t,j\rangle \langle t,j|k\rangle.$$

В этом параграфе нам будет удобно выражать OPW через проекционный оператор P , проектирующий функции на состояния «сердцевин»:

$$P = \sum_{t,j} |t,j\rangle \langle t,j|. \quad (2.19)$$

Тогда

$$\text{OPW}_k = (1 - P) |k\rangle$$

и разложение волновой функции в ряд по OPW примет вид

$$\psi_k = (1 - P) \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} |k\rangle. \quad (2.20)$$

Обратим внимание на то, что мы здесь поменяли местами суммирование по $\mathbf{k}$ и суммирование, входящее в проекционный оператор.

Подставив разложение (2.20) в уравнение (2.17), мы как раз получим уравнения метода OPW. В методе псевдопотенциалов мы отклонимся от этой процедуры. Заметим, что разложение по OPW довольно быстро сходится; иными словами, основной вклад в сумму по $\mathbf{k}$ дают только относительно малые $\mathbf{k}$, и функция

$$\varphi = \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} |k\rangle$$

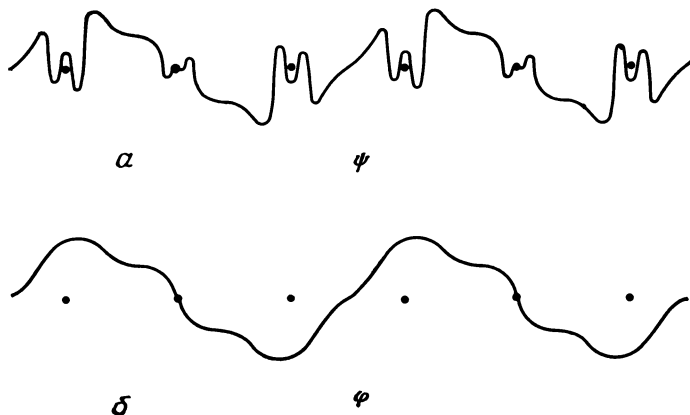
является гладкой. Мы будем называть φ *псевдоволновой функцией*. Отметим, что псевдоволновая функция вне области «сердцевин» атомов равна (с точностью, быть может, до нормировочного множителя) истинной волновой функции, так как в этой области $P = 0$. И, что особенно приятно, функция φ остается гладкой также в области «сердцевин». Схематически можно себе представить ситуацию так, как показано на фиг. 31. В методе псевдопотенциалов мы должны рассчитать функцию $\varphi(\mathbf{r})$, которая по своему виду очень похожа на волновую функцию свободных электронов. Естественно попытаться сделать это с помощью теории возмущений, выбрав в качестве нулевого приближения плоскую волну. Истинную волновую функцию можно найти, просто ортогонализуя псевдоволновую функцию к волновым функциям «сердцевин» атомов с помощью оператора $(1 - P)$ и заново нормируя ее.

Выразив (2.20) через φ и подставив далее это выражение в уравнение (2.17), мы получим дифференциальное уравнение для φ .

После перегруппировки членов имеем

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi + V(\mathbf{r}) \varphi - \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] P\varphi + EP\varphi = E\varphi. \quad (2.21)$$

Второй, третий и четвертый члены слева мы объединим вместе



Ф и г. 31. Схематические изображения волновой функции зоны проводимости ψ и соответствующей ей псевдодолновой функции φ .

Обратите внимание: функция ψ та же самая, что и на фиг. 20, б.

и назовем *псевдопотенциалом* W . Тогда уравнение (2.21) переписывается в виде

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi + W\varphi = E\varphi. \quad (2.22)$$

Из выражений (2.18) и (2.19) мы видим, что

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] P = \sum_{t,j} E_{t,j} |t, j\rangle \langle t, j|,$$

поэтому псевдопотенциал можно записать в более удобной форме:

$$W = V(\mathbf{r}) + \sum_{t,j} (E - E_{t,j}) |t, j\rangle \langle t, j|. \quad (2.23)$$

Уравнение (2.22) называется уравнением *псевдопотенциала*. Поскольку мы ожидаем, что функция φ является гладкой, естественно предположить, что в свою очередь величина W должна быть в некотором смысле малой. Эту концепцию можно, таким образом, положить в основу описания волновых функций в духе приближения почти свободных электронов. В то же время до сих пор мы не использовали никаких аппроксимаций для исходного уравнения Шредингера (2.17). Если решить уравнение (2.22) с псевдопотенциа-

дом (2.23) точно, мы получим абсолютно правильные собственные значения энергии. Если, далее, мы ортогонализуем соответствующие псевдоволновые функции по отношению к волновым функциям «сердцевин» и вычислим новые нормировочные коэффициенты, мы в точности найдем правильные волновые функции.

По поводу формулировки этой проблемы можно сделать несколько замечаний. Во-первых, благодаря проекционному оператору псевдопотенциал — это не просто некоторый потенциал. Псевдопотенциал является нелокальным в отличие от $V(\mathbf{r})$ — локального потенциала, который зависит только от координат. Это усложняет расчеты, но издержки, связанные с нелокальностью, во многих случаях кажутся совершенно ничтожными по сравнению с теми преимуществами, которые дает малость псевдопотенциала. Кроме того, часто бывает разумным аппроксимировать W локальным псевдопотенциалом.

Во-вторых, как легко усмотреть из вида псевдопотенциала W , он является слабым по сравнению с истинным потенциалом. Потенциал $V(\mathbf{r})$ осуществляет притяжение электронов. Однако второй член в псевдопотенциале содержит разность $E - E_{t,j}$, которая всегда положительна. Проекционный оператор также существенно положителен, так что положительный второй член в псевдопотенциале в какой-то мере компенсирует потенциал притяжения $V(\mathbf{r})$. Это свойство получило название *теоремы о компенсации*. К тому же выводу мы приходим, анализируя гладкость псевдоволновой функции; наличие компенсации следует также из других соображений. Впрочем, это свойство, может быть, и не заслуживает титула «теоремы».

Отметим, что в формализме псевдопотенциала присутствует неоднозначность. Если к данной псевдоволновой функции — решению уравнения (2.22) — добавить любую линейную комбинацию волновых функций «сердцевин» атома, то полученная псевдоволновая функция приводит, как видно из соотношения (2.20), к той же самой истинной волновой функции

$$\psi = (1 - P) \varphi.$$

Соответственно существует и много выражений для псевдопотенциала. Отметим, в частности, что разность $E - E_{t,j}$, входящую в определение псевдопотенциала (2.23), можно заменить любой функцией от энергии и от t и j , при этом уравнение (2.22) с результирующим псевдопотенциалом будет иметь те же собственные значения энергии. В этом легче всего убедиться, если записать уравнение (2.22) с таким псевдопотенциалом более общего вида, полагая энергии равными E' :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \varphi(\mathbf{r}) + \sum_{t,j} f(E, t, j) \psi_{t,j}(\mathbf{r}) \int d\tau' \psi_{t,j}^*(\mathbf{r}') \varphi(\mathbf{r}') = E' \varphi(\mathbf{r}).$$

Умножим теперь это выражение слева на комплексно сопряженную истинную волновую функцию ψ^* и проинтегрируем по всему объему. Истинный гамильтониан в первом члене эрмитов, поэтому первый интеграл можно записать в виде

$$E \int \psi^* \varphi d\tau.$$

Второй член тождественно равен нулю, так как волновые функции зоны проводимости ортогональны волновым функциям «сердцевины» $\psi_{t,j}$. В результате получаем

$$E \int \psi^* \varphi d\tau = E' \int \psi^* \varphi d\tau.$$

Отсюда следует, что либо истинная волновая функция зоны проводимости ортогональна псевдоволновой функции, либо энергии E и E' тождественно равны. Если эти функции относятся к одному и тому же состоянию, они не могут быть ортогональными. Таким образом, мы получаем при любом выборе $f(E, t, j)$ правильные и точные собственные значения энергии. Этот пункт исключительно важен. Не существует единственного «истинного» псевдопотенциала; псевдопотенциалы можно выбрать многими способами, и все они будут правильными. Каждому из них, если решить уравнение (2.22) точно, будут отвечать совершенно правильные собственные значения энергии и волновые функции. Однако если мы выполним расчеты по теории возмущений, ограничиваясь вторым порядком, и роль возмущения играет псевдопотенциал, то результаты все-таки будут зависеть от того, каким мы его выбрали, причем ошибки, возникающие при расчете какого-либо свойства, следует рассматривать как погрешности теории возмущений, а не самого псевдопотенциала. Кроме того, попытки «улучшить» псевдопотенциал, варьируя его таким образом, чтобы результаты расчетов во втором порядке теории возмущений совпадали с соответствующими экспериментальными результатами, имеют ограниченную ценность — ошибки возникают главным образом не из-за псевдопотенциалов. Не очень перспективны также попытки определить «более точный псевдопотенциал», сравнивая с экспериментом результаты расчетов в более высоких порядках теории возмущений. Расчеты в более высоких порядках неминуемо оказываются менее чувствительными к выбору псевдопотенциала, поскольку, как мы знаем, учет всех порядков теории возмущений делает результат расчета совершенно не зависящим от вида псевдопотенциала.

В то же время действительно можно говорить о некотором множестве псевдопотенциалов, которые приводят к наилучшим результатам. Один из таких «оптимизированных» псевдопотенциалов был получен с помощью вариационной процедуры. Искался такой вид псевдопотенциала, которому соответствовала бы наиболее гладкая

псевдоволновая функция, т. е. налагалось требование минимальности функционала

$$\frac{\int |\nabla \varphi|^2 d\tau}{\int |\varphi|^2 d\tau}.$$

Можно надеяться, что в результате сходимость разложения теории возмущений окажется наилучшей. Мы будем в дальнейшем пользоваться таким оптимизированным псевдопотенциалом и увидим, что он имеет тот же вид, что и псевдопотенциал (2.23), где вместо E подставлено значение энергии, полученное в первом порядке теории возмущений. Другой подход состоял в подгонке псевдопотенциала к какому-либо определенному свойству (об этом уже говорилось выше). Каждому из свойств соответствует несколько отличный псевдопотенциал, но, как оказалось, все они очень похожи друг на друга и на оптимизированный псевдопотенциал. Опыт показал, что метод псевдопотенциалов может быть очень чувствительным, но чтобы он был полезным в расчетах, он должен быть приближенным.

Тривиальный выбор псевдопотенциала состоит в том, что он полагается равным $V(r)$. Тогда уравнение (2.22) превращается просто в уравнение Шредингера. Конечно, при этом собственные значения оказываются правильными, а псевдоволновые функции — равными истинным волновым функциям. Такой выбор псевдопотенциала, разумеется, не дает нам ничего нового.

Интересно посмотреть, каково физическое происхождение члена в псевдопотенциале, который описывает отталкивание и благодаря которому становится применимой теория возмущений. Когда мы будем говорить о фазовых сдвигах, мы увидим, что все дело в уменьшении фаз, которые определяют рассеяние, на целое число π . Ясно, что при этом волновые функции в пространстве вне рассматриваемого иона остаются неизменными, а осцилляции в области иона исчезают. Поскольку отталкивание, о котором мы говорим, возникает из-за ортогональности волновых функций электронов зоны проводимости и «сердцевины», часто считают ответственным за этот эффект принцип Паули. Однако нетрудно видеть, что в рамках одночастичного подхода, который мы используем, принцип Паули совершенно не имеет отношения к делу. На самом деле этот эффект отталкивания чисто классический. Пролетая мимо иона, электрон с положительной энергией ускоряется; следовательно, в этой области он движется с большей скоростью и проводит меньше времени. Конечно, если бы мы рассматривали распределение классических частиц при тепловом равновесии в области, где действует потенциал притяжения, мы бы обнаружили, что некоторые из них оказываются связанными и полная плотность частиц вблизи центра притяжения выше. По отношению же к частицам высокой энергии (в нашем

случае — частицам из зоны проводимости) роль потенциала притяжения прямо противоположна: он старается вытолкнуть такие частицы.

Если бы мы воспользовались для расчетов энергетической зонной структуры псевдопотенциалом, мы немедленно пришли бы к секулярному определителю, совершенно эквивалентному тому, который мы получили в методе ОРВ. При этом псевдопотенциал будет фигурировать в виде матричных элементов по плоским волнам $\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle$. Теперь же мы будем пользоваться теорией возмущений, но поскольку волновые функции нулевого приближения — плоские волны, псевдопотенциал снова будет входить во все выражения через такие же матричные элементы. Мы примем для псевдопотенциала оптимизированную форму:

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle = \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | V | \mathbf{k} \rangle + \sum_{t, j} \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k} \rangle - E_{t, j} \right) \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | t, j \rangle \langle t, j | \mathbf{k} \rangle. \quad (2.24)$$

Это выражение не в точности совпадает с тем общим выражением для псевдопотенциала, которое мы обсуждали раньше. Здесь мы заменили зависимость от энергии зависимостью от волнового вектора плоской волны $|\mathbf{k}\rangle$. В том, что такая запись правильна, можно убедиться, переписав члены, зависящие от $\mathbf{k}$. Например,

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} |t, j\rangle \langle t, j| \mathbf{k} \rangle = |t, j\rangle \left\langle t, j \left| \frac{-\hbar^2 \nabla^2}{2m} \right| \mathbf{k} \right\rangle.$$

Важно, что пространственная зависимость соответствующих членов в уравнении Шредингера с псевдопотенциалом снова выражается просто через сумму по волновым функциям «сердцевин», поэтому остается в силе и доказательство того, что собственные значения этого уравнения равны истинным собственным значениям энергии.

Зависимость от стоящего в матричных элементах справа волнового вектора приводит к неэрмитовости псевдопотенциала, т. е. $\langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k}' \rangle \neq \langle \mathbf{k}' | W | \mathbf{k} \rangle^*$, если $|\mathbf{k}| \neq |\mathbf{k}'|$. Это свойство, равно как и зависимость от энергии псевдопотенциала в виде (2.23), является следствием неортогональности ортогонализованных плоских волн, и его следует принимать во внимание в прецизионных расчетах с псевдопотенциалом.

Можно записать выражение для энергии во втором порядке теории возмущений таким образом, чтобы все входящие в него матричные элементы содержали волновой вектор $\mathbf{k}$ справа. Тогда мы увидим, что оптимизированная форма псевдопотенциала получается, если заменить E в выражении (2.23) его значением в первом порядке теории возмущений.

Энергии $E_{t, j}$ в выражении для оптимизированного псевдопотенциала должны определяться в кристалле и могут меняться от атома

к атому. Более удобно, однако, пренебречь этими изменениями и пользоваться средним значением E_t . Это не является аппроксимацией, поскольку любой совокупности энергий $E_{t,j}$, в том числе собственным значениям для свободного атома, отвечает некоторый равноправный псевдопотенциал. Выбор, который мы делаем, приводит просто к тому, что псевдопотенциал становится несколько менее оптимальным.

Отметим, что, определяя матричные элементы, мы должны сначала вычислить матричный элемент $\langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k} \rangle$, стоящий в правой части (2.24). Для этого нужно положить в соотношении (2.24) $q = 0$ и разрешить его относительно $\langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k} \rangle$.

Каждый из членов в сумме по j в (2.24) относится к некоторому индивидуальному иону, который сам по себе сферически симметричен. Аналогично и потенциал $V(\mathbf{r})$ можно записать в виде суммы сферически симметричных потенциалов $v(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$. Таким образом, мы можем представить матричный элемент (2.24) в виде произведения структурного фактора, зависящего только от координат атомов $\mathbf{r}_j$, и формфактора — матричного элемента, относящегося к индивидуальному иону:

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle = S(\mathbf{q}) \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | w | \mathbf{k} \rangle, \quad (2.25)$$

где

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \sum_j e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j}$$

и

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | w | \mathbf{k} \rangle &= \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | v | \mathbf{k} \rangle + \\ &+ \sum_t \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \langle \mathbf{k} | w | \mathbf{k} \rangle - E_t \right) \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | t \rangle \langle t | \mathbf{k} \rangle. \end{aligned} \quad (2.26)$$

С такой процедурой мы уже встречались в п. 2 § 4, и здесь тоже точно ей следовали. В частности, мы воспользовались тем, что

$$\langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k} \rangle = \langle \mathbf{k} | w | \mathbf{k} \rangle,$$

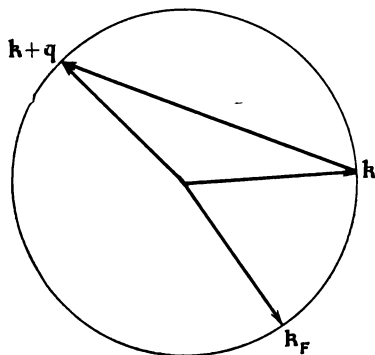
а также

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | v | \mathbf{k} \rangle &= \frac{1}{\Omega_0} \int e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} v(\mathbf{r}) d\tau, \\ \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | t \rangle &= \frac{1}{\sqrt{\Omega_0}} \int e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r}} \psi_t(\mathbf{r}) d\tau, \\ \langle t | \mathbf{k} \rangle &= \frac{1}{\sqrt{\Omega_0}} \int \psi_t^*(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\tau. \end{aligned}$$

Снова $\Omega_0 = \Omega/N$ — атомный объем.

Формфактор псевдопотенциала (2.26) зависит от абсолютных величин векторов $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ и угла между ними (в случае сферически симметричного локального потенциала матричные элементы зависят только от $|\mathbf{q}|$). Однако для многих целей нам требуется знать главным образом только матричные элементы между состоя-

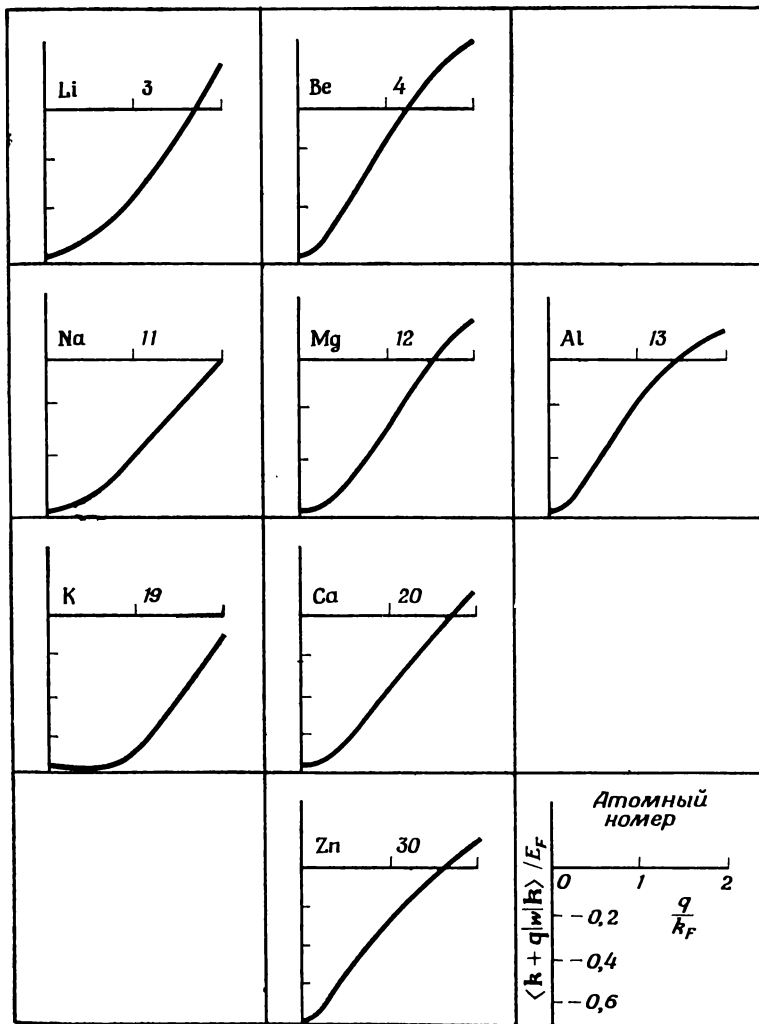
ниями с одной и той же энергией. В первом порядке по псевдопотенциалу энергетические зоны сферически симметричны. Следовательно, в основном состоянии системы будут заняты все энергетические состояния вплоть до некоторой энергии, — энергии Ферми, — которую мы определим в п. 3 настоящего параграфа. Говоря об электронных свойствах, мы будем интересоваться главным образом состояниями, энергия которых близка к энергии Ферми. Соответствующие псевдоволновые функции нулевого приближения — плоские волны, волновые векторы которых лежат на сфере Ферми. Такие волновые векторы имеют длину k_F . Тогда и в матричном элементе, связывающем два состояния на сфере Ферми k и $k + q$ (фиг. 32), волновые векторы также равны радиусам сферы k_F . В этом



Ф и г. 32. Матричные элементы между состояниями — двумя плоскими волнами $|k\rangle$ и $|k + q\rangle$ (волновые векторы которых лежат на ферми-сфере), зависящие только от q .

случае формфактор зависит только от угла между k и $k + q$, или, что то же самое, от q/k_F . Он описывается одной кривой, как это было бы и для локального потенциала. Кривая определена, однако, только для величин q/k_F , пробегающих значения от 0 до 2, и зависит лишь от структуры рассматриваемого иона и атомного объема, но не от расположения ионов. Такой формфактор называют *ОРВ формфактором*, или иногда просто *псевдопотенциалом*.

Подобные кривые для некоторых простых металлов изображены на фиг. 33. Обратите внимание, что в длинноволновом пределе все ОРВ формфакторы стремятся к значению $-2/3\epsilon_F$ (ϵ_F — энергия Ферми). Почему так происходит, мы увидим, когда будем рассматривать экранирование. При более коротких длинах волн член, отвечающий в псевдопотенциале отталкиванию, оказывается уже важным, и формфактор становится положительным. Единственная кривая для каждого металла (фиг. 33) дает нам всю информацию о структуре иона, которая нужна для расчета широкого круга свойств. В данном случае мы интересуемся только самой зонной структурой, поэтому для нас будут важны лишь значения q , равные векторам обратной решетки.

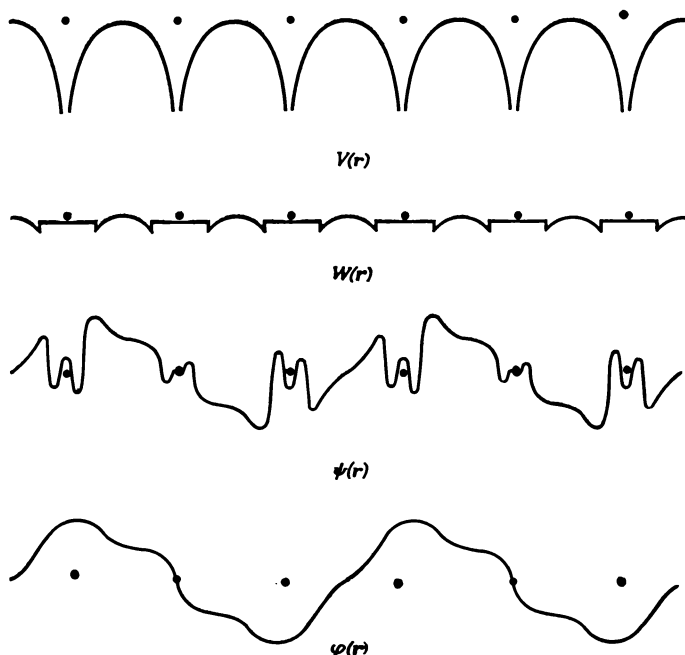


Ф и г. 33. OPW формфакторы для легких простых металлов, отнесенные к соответствующим энергиям Ферми (рассчитаны в работе [28]).

Масштаб и обозначения показаны в правом нижнем углу. Кривые являются иллюстративными, но их можно рассматривать как грубое приближение к оптимальным кривым.

2. Метод модельного потенциала ¹⁾

Хейне и Абаренков [23] предложили другой подход к решению той же самой проблемы. Они назвали его *методом модельного потенциала*. В методе Хейне и Абаренкова потенциал иона заменяется некоторой прямоугольной потенциальной ямой, параметры



Ф и г. 34. В методе модельных потенциалов истинный потенциал $V(r)$ заменяется внутри некоторой сферы, окружающей каждый ион, гладким потенциалом $W(r)$, который подбирается таким образом, чтобы на поверхности сферы модельная волновая функция ϕ обладала тем же значением и производной, что и истинная волновая функция ψ , но не имела внутри сферы осцилляций.

которой зависят как от энергии, так и от волнового числа. Эта картина изображена на фиг. 34.

Отметим, что при расчете собственных функций или собственных значений атома — как свободного, так и иона в решетке — можно выделить две области: область сердцевин атома и область вне ее. Для этого представим себе сферу, окружающую сердцевину и отделяющую указанные области. Теперь можно вычислять волновую функцию отдельно внутри и вне сферы, потребовав, чтобы

¹⁾ Обсуждение этого метода и ссылки на соответствующую литературу читатель найдет в работе [22]. (Более полные обзоры см. в сборнике [62]. См. также [73]. — Прим. перев.)

на границе сферы решения непрерывно и гладко переходили друг в друга. При этом единственная информация, необходимая для построения волновой функции вне сферы, — это значения функции и ее производной на поверхности сферы, полученные в результате решения задачи для внутренней области. В обеих областях волновая функция разлагается по сферическим гармоникам, и для решения вне сферы важны только значения логарифмических производных каждой из компонент волновой функции на поверхности сферы. Таким образом, вне сферы мы получим ту же волновую функцию (с точностью до нормировочного множителя), а следовательно, и ту же энергию, если заменим истинный потенциал иона внутри сферы некоторым постоянным потенциалом, которому отвечает то же значение логарифмической производной на поверхности сферы. Этот постоянный потенциал обязательно должен зависеть от азимутального квантового числа l и энергии, причем он выбирается так, чтобы волновая функция внутри сферы не имела узлов. Следовательно, процедура состоит в замене сильного потенциала сердцевины каждого иона внутри сферы таким модельным потенциалом. Тогда *модельная волновая функция*, или псевдоволновая функция, которую мы получим, будет, как и псевдоволновая функция в методе псевдопотенциалов, гладкой и похожей на волновую функцию для свободных электронов во всем кристалле.

Таким образом, метод модельных потенциалов имеет в общем те же черты, что и метод псевдопотенциалов. Однако, как мы сейчас увидим, модельный потенциал можно найти прямо из эксперимента. Применим сначала этот метод к свободному атому. Величину постоянной составляющей модельного потенциала можно определить, приравняв собственные значения энергии соответствующим экспериментальным значениям энергии термов. Тогда для каждого азимутального квантового числа мы найдем величины констант, отвечающие энергиям соответствующих термов. Интерполируя между этими значениями, можно найти величины констант, соответствующие энергиям, характерным для расчета внутри металла. Такая процедура позволяет нам избежать тех сложностей, которые возникают в методе псевдопотенциалов из-за необходимости пользоваться вычисленными потенциалами и волновыми функциями сердцевины. С другой стороны, нам не удастся избежать трудностей, связанных, например, с неэрмитовостью псевдопотенциала, хотя эта сторона вопроса при первоначальной формулировке метода модельного потенциала не принималась во внимание. Использование в расчетах экспериментальных значений энергии электронных термов существенно упрощает проблему, так что оказывается возможным определить этим методом OPW формфакторы для всех простых металлов. Такие расчеты были выполнены Анималу¹⁾.

¹⁾ Таблицы Анималу приведены также в книге [21].

В большинстве случаев полученные им формфакторы оказываются более надежными, чем соответствующие величины, вычисленные «из первых принципов», т. е. с помощью собственно метода псевдопотенциалов. С другой стороны, метод модельных потенциалов не имеет такой прочной, строго доказанной основы, как метод псевдопотенциалов, о котором мы здесь говорили.

3. Зоны для свободных электронов

Вернемся опять к вопросу об энергетической зонной структуре. Как мы уже указывали в п. 2 § 4 настоящей главы, структурный фактор отличен от нуля, только если вектор $\mathbf{q}$ равен какому-либо вектору обратной решетки. В совершенном кристалле только таким значениям $\mathbf{q}$ и будут отвечать не равные нулю матричные элементы псевдопотенциала. Для простых структур наименьший, отличный от нуля вектор обратной решетки имеет величину где-то около $2k_F$. Из фиг. 33 хорошо видно, что в этой области волновых векторов формфакторы очень малы, в частности они малы по сравнению с энергией Ферми. Таким образом, сдвиг энергии электронов по отношению к энергии свободных электронов будет очень малым и для многих целей им вообще можно пренебречь. При этом мы возвращаемся прямо к теории свободных электронов. Модель свободных электронов в металле очень стара; она успешно использовалась во многих расчетах, но только теперь впервые мы можем ясно понять, почему эта модель так неплохо работает. В некотором смысле причина этого совершенно случайная: просто векторы обратной решетки попадают как раз в такую область обратного пространства, где псевдопотенциал очень мал.

Если мы действительно переходим к приближению свободных электронов, мы пренебрегаем различием между гладкими псевдоволновыми функциями и истинными волновыми функциями, которое в области сердцевин атома весьма существенно. Однако объем, занимаемый сердцевиной атома, в простых металлах мал (порядка 10% от атомного объема), и для большинства физических процессов важны именно те области пространства, где псевдоволновая и истинная волновая функции одинаковы. В некоторых случаях — особенно заметно это проявляется при описании оптических свойств — мы должны будем все-таки вернуться к истинной волновой функции. Мы будем активно пользоваться приближением свободных электронов, изучая экранирование и явления переноса; в этих случаях использование гладкой псевдоволновой функции оправдано. Сейчас мы сосредоточим внимание на *собственных значениях* энергии; здесь нам удобно будет пользоваться псевдоволновыми функциями. Затем найдем отклонение полученных собственных значений энергии от значений в приближении свободных электронов.

Удобно для начала положить псевдопотенциал равным нулю и далее проследить шаг за шагом, к чему приводит введение конечного псевдопотенциала. В нулевом порядке по псевдопотенциалу энергетические зоны — это просто зоны свободных электронов, однако и при их описании удобно сохранить псевдопотенциальную герминологию.

Полагая сначала псевдоволновые функции плоскими волнами, мы потребуем, чтобы они удовлетворяли периодическим граничным условиям на поверхностях кристалла. Тогда плотность состояний в пространстве волновых векторов будет просто $\Omega/(2\pi)^3$, где Ω — объем кристалла. В этом можно убедиться на примере, когда пространство ограничено плоскостями прямоугольной призмы. В направлении x расстояние в обратном пространстве между двумя состояниями будет $2\pi/L_1$, где L_1 — размер в направлении x . Соответственно на одно состояние будет приходиться в обратном пространстве объем $(2\pi)^3/L_1L_2L_3$, а плотность состояний будет равна просто обратной величине. Этот результат остается справедливым и для объема более сложной формы. В каждом из указанных состояний может находиться по одному электрону с разными спинами, так что плотность электронных состояний как раз равна удвоенной плотности состояний волновых векторов.

В нулевом (а фактически и в первом) порядке по псевдопотенциалу энергия состояний монотонно возрастает с увеличением волнового вектора. Поэтому в основном состоянии системы будут заняты все состояния внутри некоторой сферы в пространстве волновых векторов, а все состояния вне этой сферы окажутся свободными. Эта сфера называется *сферой Ферми*, ее радиус k_F — *фермиевским волновым вектором*, а соответствующая энергия E_F , отсчитываемая от дна зоны, — *энергией Ферми*. Зная плотность состояний в пространстве волновых векторов (определенную выше), легко найдем, что ферми-сфера содержит столько состояний, чтобы разместить ровно

$$\frac{2\Omega}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{3} k_F^3$$

электронов. Это число должно быть равно NZ для металла, содержащего N ионов валентности Z . Отсюда получаем

$$k_F = \left(\frac{3\pi^2 Z}{\Omega_0} \right)^{1/3}.$$

Отметим, что фермиевский волновой вектор зависит от атомного объема Ω_0 , но, конечно, не от размеров всей системы. Волновой вектор k_F по величине порядка отношения 2π к параметру решетки. Таким образом, как мы уже указывали раньше, k_F имеет тот же порядок, что и вектор обратной решетки.

Большинство электронных свойств металлов определяется в основном состояниями электронов, расположенными очень близко к *поверхности Ферми*. Это в особенности относится к процессам переноса, потому что в них принимают участие только те электроны, которые могут найти для себя незанятые состояния, несильно отличающиеся по энергиям от исходных. Соответственно, если мы налагаем небольшое внешнее поле, заполнение состояний изменится только для электронов вблизи E_F . Ясно, что очень важно знать структуру энергетических зон вблизи ферми-поверхности. Поэтому мы сосредоточим наше внимание именно на этих состояниях.

4. Дифракционное приближение

Когда взаимодействие между электронами и внешним полем мало (что соответствует слабому псевдопотенциалу), разумно попытаться рассматривать это взаимодействие как явление дифракции. Мы будем описывать каждое состояние псевдоволновой функцией в виде плоской волны или волновой функцией в виде одной OPW. Тогда данный электрон с волновым вектором k оказывается связанным со всеми другими состояниями, характеризуемыми плоскими волнами с волновыми векторами $k + q$, где q — любой вектор обратной решетки, однако дифракция будет иметь место, только если начальное и конечное состояния отвечают одной и той же энергии, т. е. $k^2 = |k + q|^2$. Разрешая это уравнение относительно k , получаем известное условие отражения Брэгга:

$$2k \cdot q = -q^2.$$

Этот результат означает, что дифракция электрона произойдет, только если конец его волнового вектора попадет на плоскость, перпендикулярную какому-нибудь вектору обратной решетки и делящую его пополам. Эти плоскости называются брэгговскими плоскостями отражения, а на языке зонной структуры — границами зоны Бриллюэна. Такое описание системы называется *одноволновым OPW приближением*, или *приближением почти свободных электронов*.

В дальнейшем мы увидим, что в поливалентных металлах брэгговские плоскости действительно пересекают ферми-поверхность, однако число электронов, попадающих на линии пересечения, образует множество меры нуль по отношению ко всем электронам на ферми-поверхности. Поэтому даже если мы учтем в таких членах псевдопотенциал, то обнаружим, что на большинстве электронов это никак не отразится, и они будут вести себя как свободные. Подобные доводы служат еще одним оправданием использования приближения свободных электронов при описании металлов. Тем не менее электронные состояния, лежащие вблизи или на самих брэгговских плоскостях, могут оказаться важными. Особенно ясно

это видно при изучении ферми-поверхностей в металлах, к которому мы вскоре перейдем. До сих пор мы обсуждали причины, по которым энергетические зоны в простых металлах напоминают зоны для свободных электронов, однако, прежде чем мы сможем продвинуться дальше, имеет смысл подробнее рассмотреть ферми-поверхности. Для этого нам придется вернуться к зонам Бриллюэна и общим результатам § 2.

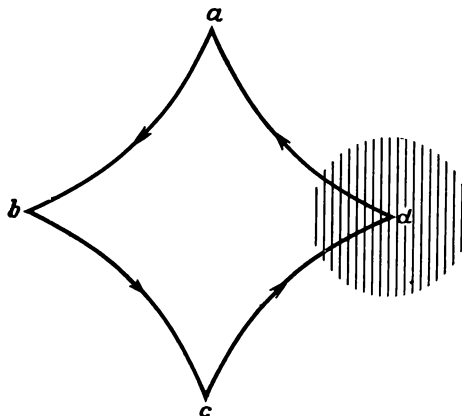
5. Ферми-поверхности в одноволновом OPW приближении

Мы уже указывали, что в простых металлах довольно трудно зафиксировать даже сам эффект брэгговских отражений. Эту трудность, однако, можно обойти, если поместить образец в магнитное поле. Как мы видели в § 2 для более общего случая, классическая траектория свободного электрона в присутствии магнитного поля искривляется, и электрон движется по спиральной орбите, ось которой параллельна магнитному полю. У электрона на ферми-поверхности соответственно волновой вектор будет описывать некоторую замкнутую кривую. Эта кривая представляет собой сечение ферми-сферы плоскостью, перпендикулярной направлению магнитного поля. Следовательно, любой данный электрон, двигаясь вдоль такой линии на ферми-поверхности, часто может пересекать в некоторых точках брэгговские плоскости отражения. Если это произойдет, то в соответствующей точке электрон испытает дифракцию, изменив направление своего движения и перепрыгнув в другую часть ферми-сферы. Дальше он будет двигаться по другому отрезку круговой траектории на ферми-сфере. Таким образом, хотя в одноволновой OPW картине ферми-поверхность и остается сферической, траектория движения электрона внутри металла становится очень сложной. На фиг. 35 мы видим одну из таких возможных орбит. Заметим, что по сравнению с межатомным расстоянием электронная орбита может быть довольно большой. Если бы мы могли заглянуть внутрь металла, мы увидели бы, как в присутствии магнитного поля электроны выписывают множество сложнейших траекторий. Движение волнового вектора по сферической ферми-поверхности тоже очень сложно: плавная траектория прерывается скачками из одной части поверхности в другую, поэтому хотелось бы найти более простое и ясное описание электронных состояний.

Главная причина того, что орбиты электронов в пространстве волновых векторов так сложны, — брэгговские отражения или скачки волнового вектора. Напротив, говоря об энергетических зонах и зонах Бриллюэна, мы подчеркивали, что если энергетические состояния описываются волновыми векторами, целиком лежащими в зоне Бриллюэна, то энергии в зоне меняются непрерывно, а следо-

вательно, является непрерывным и движение волнового вектора в пределах зоны Бриллюэна. Мы снова рассматриваем систему с трансляционной периодичностью, так что при описании состояний опять можно ограничиться только зоной Бриллюэна.

Мы уже отмечали, что в такой системе некоторое состояние, характеризуемое волновым вектором $\mathbf{k}$, может с таким же успехом описываться и любым другим волновым вектором, отличающимся от данного $\mathbf{k}$ на произвольный вектор обратной решетки. Сейчас



Ф и г. 35. Возможная орбита в реальном пространстве для почти свободного электрона в магнитном поле.

Брэгговские отражения возникают в точках a , b , c и d . Параллельные линии изображают атомные плоскости, дающие вклад в дифракцию в точке d .

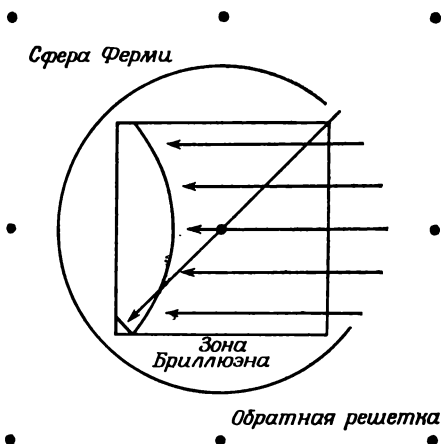
мы предположим, что энергии электронов равны $\hbar^2 k^2 / 2m$, но позволим волновым векторам выходить за пределы зоны Бриллюэна. Однако любое состояние, описываемое плоской волной с волновым вектором $\mathbf{k}$, лежащим вне зоны Бриллюэна, можно отождествить с состоянием, волновой вектор которого отличается от $\mathbf{k}$ на некоторый вектор обратной решетки, но находится внутри зоны Бриллюэна. Таким образом, чтобы привести наши волновые векторы в зону Бриллюэна, нужно просто транслировать каждый из волновых векторов на такой вектор обратной решетки, чтобы в результате он попал в зону Бриллюэна. Соответственно каждый из сегментов нашей сферической ферми-поверхности также следует перенести внутрь зоны Бриллюэна, сместив его на подходящий вектор обратной решетки. В результате мы как раз получим ту ферми-поверхность, которая возникает при описании зонной структуры. Для двумерного случая аналогичная картина показана на фиг. 36.

Такое построение в случае трех измерений довольно сложно, однако есть простой выход. Дело в том, что любая сферическая поверхность с центром в $\mathbf{k} = 0$ после трансляции на некоторый вектор обратной решетки представляет собой сферическую поверхность с центром в соответствующем узле обратной решетки. Следо-

вательно, трансляция в нашем случае сегментов ферми-поверхности сводится к построению внутри зоны Бриллюэна сферических поверхностей с центрами в некоторых узлах обратной решетки. Значительно проще построить обратную решетку и ферми-сферы около всех узлов, чем отыскивать различные подходящие трансляции.

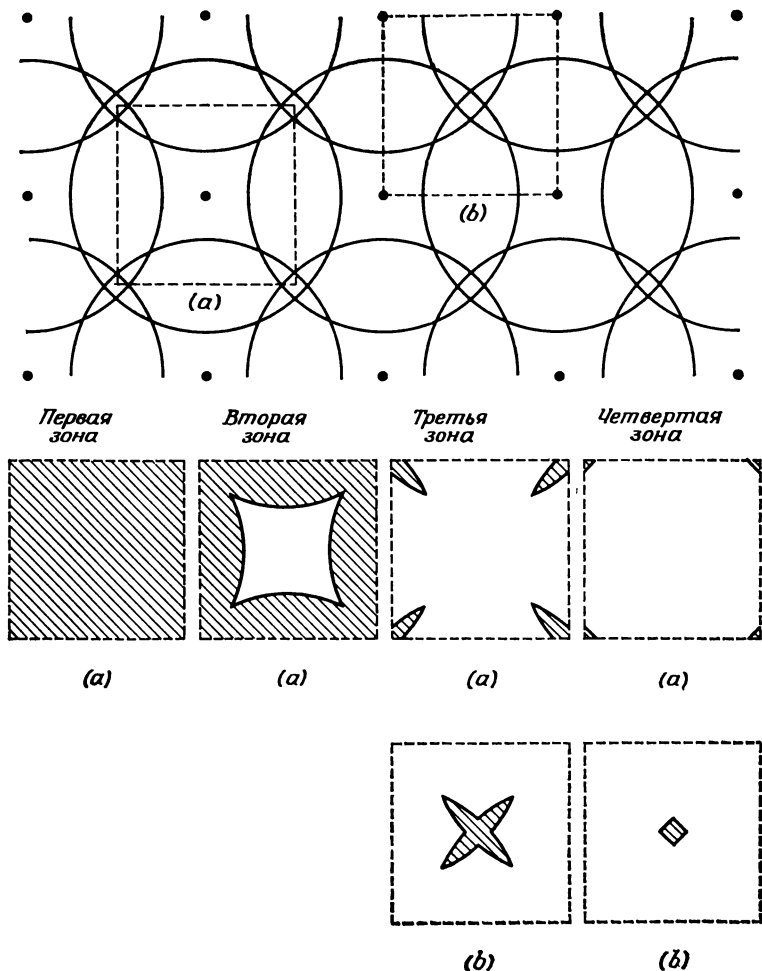
Закончив такое построение, мы получим внутри зоны Бриллюэна пересечение нескольких сферических поверхностей. Естественно теперь попытаться найти, к каким энергетическим зонам они относятся. Это также довольно нетрудно сделать. Заметим, что

Ф и г. 36. Трансляция участков ферми-сферы свободных электронов на целые векторы обратной решетки, которая позволяет целиком привести ферми-поверхность в первую зону Бриллюэна.



каждый сферический сегмент представляет собой в соответствующей зоне границу между занятыми и незанятыми состояниями, т. е. состояниями с энергиями выше и ниже энергии Ферми. Следовательно, некоторая точка зоны Бриллюэна, лежащая в созданной нами конструкции внутри трех сфер, должна отвечать заполнению при заданном волновом векторе первых трех зон. Проходя через одну из сферических поверхностей в область, где заполнены только две зоны, мы находим тем самым сегмент поверхности, разделяющий занятые и незанятые состояния в третьей зоне, т. е. мы находим участок ферми-поверхности в третьей зоне. Таким образом, просто пересчитывая сферы, можно узнать, к какой из зон относится каждый сегмент ферми-поверхности. Это иллюстрируется на фиг. 37.

Мы видим, что при нашем способе построения ферми-поверхности, соответствующая данной зоне, снова и снова повторяется в обратном пространстве с периодичностью обратной решетки. Разумеется, это непосредственно связано с неопределенностью выбора волнового вектора, описывающего трансляционную перио-



Ф и г. 37. Простейшее построение одноволновых ОРВ ферми-поверхностей для двумерной квадратной решетки.

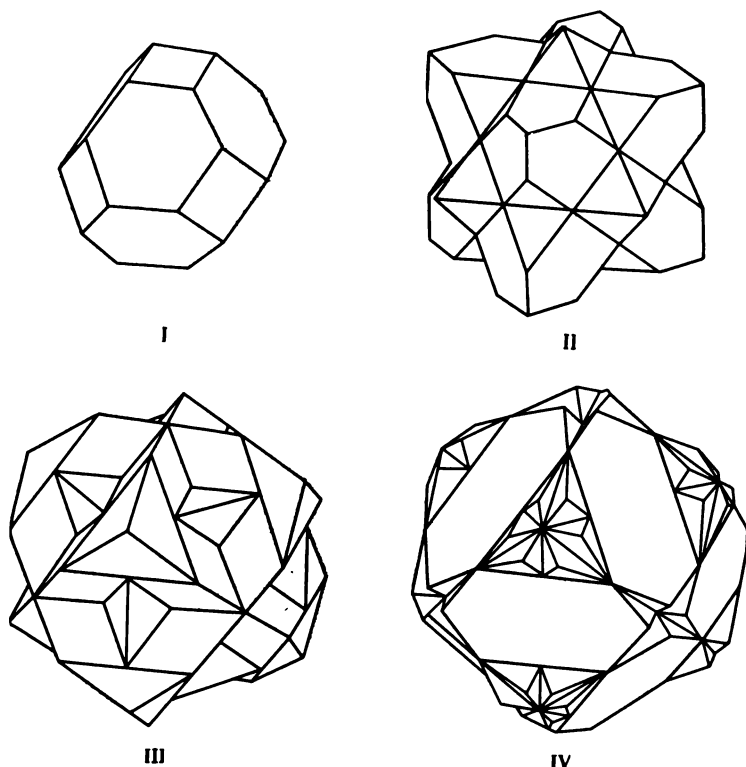
Вверху: ферми-сферы проведены вокруг каждого узла обратной решетки. Ферми-поверхности в первых четырех зонах идентифицируются путем подсчета сфер; они изображены в зоне Бриллюэна *(a)*. Те же поверхности можно построить и в зоне Бриллюэна *(b)* с центром в точке *W*. Для третьей и четвертой энергетических зон такое построение упрощает вид соответствующих электронных орбит. Заштрихованные области отвечают занятым состояниям в энергетических зонах.

дичность волновой функции данного состояния. Мы можем, однако, совершенно однозначно определить ферми-поверхность, или энергетические зоны, рассматривая только единственную зону Бриллюэна с центром в точке $k = 0$ (квадрат a на фиг. 37). Именно таким opisанием мы и пользовались до сих пор.

Можно, конечно, выбрать зону Бриллюэна с центром в каком-нибудь другом узле обратной решетки; при этом энергетические зоны опять будут определены однозначно. Такой выбор оказывается более удобным, если ферми-поверхность в обычной зоне Бриллюэна многократно пересекает ее границы, поскольку состояния на противоположных гранях зоны полностью эквивалентны. Двигаясь по поверхности Ферми, мы должны будем в точках пересечения с гранью зоны Бриллюэна совершить скачок на противоположную грань и затем сможем продолжать движение вдоль соответствующей ферми-поверхности. Таким образом, нам не удалось совершенно избежать разрывности волнового вектора при движении в обратном пространстве. Если же выбрать зону Бриллюэна с центром не в нулевом узле обратной решетки, то иногда удастся ликвидировать и такие скачки волнового вектора. Подобная ситуация показана на фиг. 37 для третьей и четвертой зон. В качестве зоны Бриллюэна выбран квадрат b .

Посмотрим теперь, какова связь между построенной нами ферми-поверхностью и дифракционной картиной. Мы уже указывали, что брэгговские отражения возникают каждый раз, когда два состояния с одной и той же энергией отличаются на вектор обратной решетки. При нашем методе построения мы изображаем все состояния, отличающиеся на вектор обратной решетки, наложенными друг на друга в одной и той же зоне Бриллюэна, причем сферы отвечают состояниям с одной и той же энергией — энергией Ферми. Таким образом, пересечения сфер друг с другом соответствуют брэгговским отражениям. Волновой вектор электрона при каждом пересечении переходит на другой сегмент сферы, т. е. движется по ферми-поверхности, которая отвечает данной зоне (а именно ее мы и построили). Дифракционная и зонная картины — это существенно то же самое: они просто выражают одно и то же на разных языках.

Мы получили энергетические зоны, или ферми-поверхность, приведя волновые векторы всех состояний в одну зону с центром в начале координат, поэтому такая зона часто называется *приведенной зоной*, или *первой зоной Бриллюэна*. Коль скоро мы привели ферми-поверхность в одну зону и установили, к какой из энергетических зон относится каждый из сегментов, мы можем, если пожелаем, совершить обратную процедуру, т. е. протранслировать эти сегменты в обратном направлении, так, чтобы в результате опять получилась исходная сфера. Однако каждый из ее сегментов мы будем теперь приписывать определенной зоне; аналогично некоторой зоне можно приписать и каждую область обратного простран-



Ф и г. 38. Первые четыре зоны Бриллюэна в схеме расширенных зон для гранецентрированной кубической структуры.

Впервые построены Николасом [29].

ства, лежащую за пределами приведенной зоны. Так, область, в которой в соответствии с нашим построением окажутся сегменты ферми-поверхности, относящиеся ко второй энергетической зоне, называется *второй зоной Бриллюэна*. Подобным же образом можно построить третью, четвертую и пятую зоны Бриллюэна. Такая процедура получила название *схемы расширенных зон*. Одноволновая OPW модель описывает систему в схеме расширенных зон. В трехмерной системе зоны Бриллюэна в такой схеме столь сложны, что они вряд ли могут быть удобны для работы; в этом легко убедиться из фиг. 38, где показаны первые четыре зоны Бриллюэна гранецентрированной кубической структуры.

Иногда используется еще и третье представление зон. Оно состоит в том, что полная картина, построенная в первой зоне Бриллюэна, периодически повторяется в соответствии с симметрией обратной решетки во всем обратном пространстве. Такое представление для

третьей зоны Бриллюэна показано на фиг. 37. Эта схема оказывается полезной, если мы хотим проследить за орбитой в реальном пространстве, когда орбита в пространстве волновых векторов пересекает грани зоны. Такая схема называется схемой *повторяющихся зон*.

Построение ферми-поверхностей в трех измерениях представляет собой непосредственное обобщение той процедуры, которую мы проиллюстрировали с помощью фиг. 37 на примере двух измерений. Для данной валентности мы точно знаем число электронов на атом, а следовательно, и радиус ферми-сферы. Объем ферми-сферы равен половине произведения валентности на объем первой зоны Бриллюэна. Таким образом, все построения сводятся просто к упражнениям в геометрии и приводят к поверхностям типа показанных на фиг. 39 для гранецентрированной кубической структуры¹⁾. Сечения таких поверхностей очень похожи на двумерные картинки, изображенные на фиг. 37, за исключением, разумеется, того, что окружности, отвечающие сферам с центрами в узлах обратной решетки, не лежащих в плоскости сечения, меньше. Отметим, что ферми-поверхности трех- и четырехвалентных металлов с гранецентрированной кубической решеткой совершенно аналогичны тем, которые показаны на примере двух измерений.

6. Экспериментальное изучение ферми-поверхностей²⁾

Чтобы продемонстрировать, сколь полезными для интерпретации экспериментов оказываются построения ферми-поверхностей, мы еще раз рассмотрим, как связаны электронные орбиты в реальном пространстве с формой ферми-поверхности. В § 2 мы уже получили большую часть относящихся к этому вопросу результатов для зонной структуры общего вида. Однако эти результаты станут еще понятнее, если мы обсудим их на примере простой модели.

Пусть теперь скорость будет скоростью свободных электронов: $v = \hbar k/m$. Тогда уравнение движения для волнового вектора $\mathbf{k}$ в присутствии однородного магнитного поля имеет простой вид

$$\frac{d\mathbf{k}}{dt} = -\frac{e}{mc} \mathbf{k} \times \mathbf{H}. \quad (2.27)$$

Таким образом, в промежутках между двумя актами дифракции электрон движется вдоль линии пересечения ферми-поверхности плоскостью постоянного k_z (вектор $\mathbf{H}$ направлен вдоль оси z) с постоянной угловой скоростью $\omega_c = eH/mc$. Если провести такую плоскость через перестроенные ферми-поверхности, то мы сможем

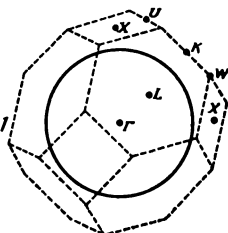
¹⁾ Соответствующие построения для объемноцентрированной и гексагональной плотно упакованной структур металлов можно найти в книге [21].

²⁾ Подробное обсуждение этих вопросов можно найти, например, в книгах [24, 25]. (См. также [67, 68]. — Прим. перев.)

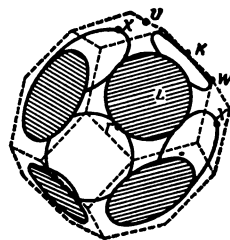
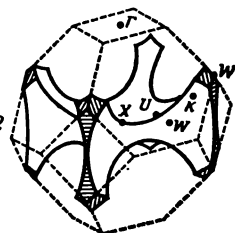
Первая зона

Вторая зона

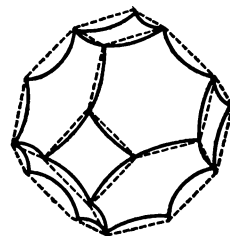
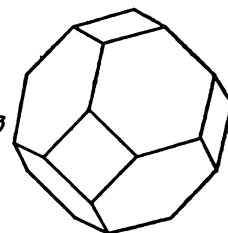
Валентность 1



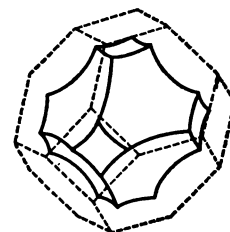
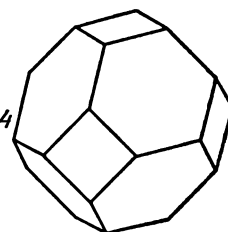
Валентность 2



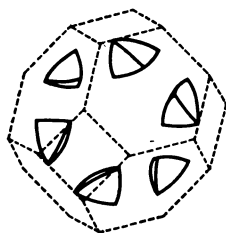
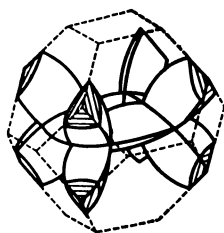
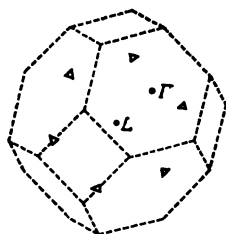
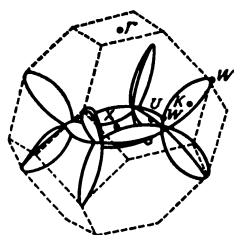
Валентность 3



Валентность 4



Ф и г. 39. Ферми-поверхности в одноволновом ОРВ приближении для металлов. Области с выпуклой поверхностью заполнены, с вогнутой поверхностью свободны. Образ для одновалентного металла и в точке X — для двухвалентного. Центры зон Бриллюэна второй — в точке L. Примерами одно-, двух-, трех- и четырехвалентных металлов могут



лов с валентностью 1—4 и гранецентрированными кубическими решетками.

тите внимание: центр зоны Бриллюэна для первой энергетической зоны находится в точке Γ для второй энергетической зоны находятся в точке Γ , для третьей — в точке X , для четвертой — в точке L . Служить соответственно медь, кальций, алюминий и свинец.

проследить за движением электрона вдоль каждой из дуг сечения. Когда электрон достигает точки пересечения с другой сферой, происходит дифракция, и электрон попадает уже на новую сферу, т. е. продолжает движение по ферми-поверхности, относящейся к данной зоне. При этом движение опять совершается по плоскости постоянного k_z — той же самой плоскости в нашей зоне Бриллюэна, поскольку, по условиям построения, два вектора, связанные актом дифракции, изображаются как одна и та же точка. Как мы установили ранее, в более общем случае, траектория электрона в зоне Бриллюэна представляет собой линию пересечения поверхности постоянной энергии (в данном случае ферми-поверхности) плоскостью постоянного k_z .

Мы можем также проследить и за траекторией электрона в реальном пространстве. Когда волновой вектор перемещается по данной дуге, проекция координаты электрона на плоскость, для которой $z = \text{const}$, движется по такой же дуге, только эта дуга повернута на 90° и масштаб изменен в $eH/\hbar c$ раз. Если электрон дифрагирует, он меняет направление движения и опять следует по дуге, повернутой на 90° относительно своего двойника в обратном пространстве, а масштаб определяется тем же множителем. Таким образом, мы наглядно видим, что проекция электронной орбиты в реальном пространстве имеет в точности ту же форму, что и соответствующее сечение ферми-поверхности.

Масштабный множитель известен для каждого эксперимента. Следовательно, если мы уже выполнили простое геометрическое построение ферми-поверхности, то тем самым мы можем надежно предсказать форму и размер всех возможных орбит электронов в кристалле, когда приложено магнитное поле. До сих пор мы предполагали, что псевдопотенциал слабый и его воздействие на электрон проявляется только как простая дифракция. Мы уже видели на примере реальных зонных структур, что псевдопотенциал не бесконечно мал, и, следовательно, должны появиться соответствующие искажения ферми-поверхностей и орбит. Поэтому наши предсказания не могут абсолютно согласовываться с экспериментом, однако они совершенно определены и их легко точно проверить.

Разумеется, чтобы сравнивать наши результаты с экспериментом, мы должны подставить в формулы определенные числа, а это может оказаться довольно хлопотным занятием, особенно когда имеешь дело с магнитным полем. Поэтому, прежде чем идти дальше, быть может, полезно сказать об этом несколько слов. Заодно мы попробуем оценить значение таких величин, как размеры орбит, которые представляют физический интерес. Мы будем пользоваться системой единиц СГС. Напряженность магнитного поля H обычно задается в эрстедах. Если мы измеряем электронный заряд в электростатических единицах, а поле — в эрстедах, то произведение eH будет измеряться в динах. [Как видно, например, из выражения

(2.27), eH имеет размерность силы.] Таким образом, мы будем измерять H в эрстедах, e — в электростатических единицах, а все другие величины — в единицах СГС. Тогда основные фундаментальные константы будут равны

$$\hbar = 1,054 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{с},$$

$$m = 9,1 \cdot 10^{-28} \text{ г},$$

$$c = 3 \cdot 10^{10} \text{ см/с},$$

$$e = 4,8 \cdot 10^{-10} \text{ ед. СГС}.$$

Длина волны электрона с энергией Ферми будет порядка межатомного расстояния, т. е. порядка нескольких ангстрем. Следовательно, k_F будет примерно 10^8 см^{-1} ; например, для алюминия $k_F = 1,75 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$. Множитель перехода, характеризующий размер орбит в реальном пространстве, есть $\hbar c / eH$ и равен $0,66 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2$ для поля 1000 Э. Значит, при таком поле радиус орбиты свободного электрона на поверхности Ферми в алюминии равен $1,15 \cdot 10^{-2} \text{ см}$, т. е. на много порядков больше, чем межатомное расстояние. Циклотронная частота для этого поля $eH / mc = 17,6 \cdot 10^9 \text{ рад/с}$, или 2,8 кМГц. Скорость электрона на поверхности Ферми в алюминии не зависит, конечно, от поля и равна $2,03 \cdot 10^8 \text{ см/с}$. Эта величина меньше скорости света, но гораздо больше скорости звука, которая в алюминии равна $5,1 \cdot 10^5 \text{ см/с}$.

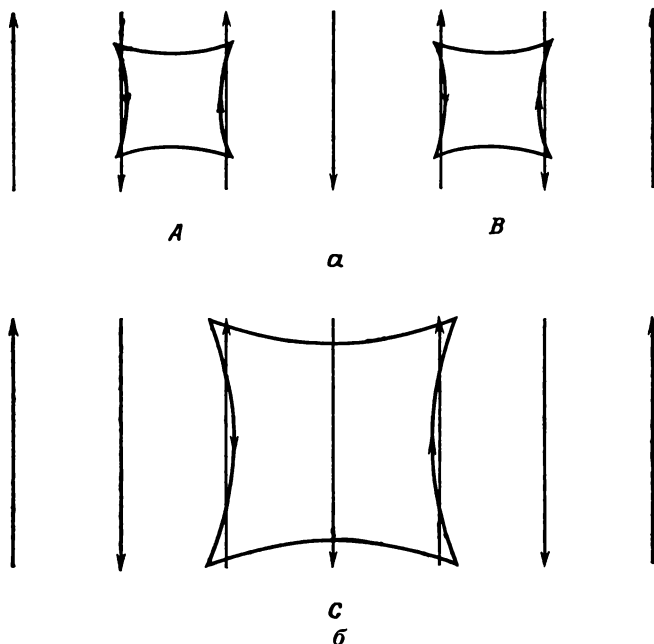
Энергии обычно измеряются в электронвольтах ($1 \text{ эВ} = 1,602 \times 10^{-12} \text{ эрг}$). Для алюминия энергия Ферми равна 11,6 эВ; эта величина значительно больше энергии KT при комнатной температуре, которая составляет $1/40 \text{ эВ}$. В полупроводниках, где энергии электронов имеют, как правило, порядок KT , соответствующая скорость электронов равна при комнатной температуре $94 \cdot 10^5 \text{ см/с}$, т. е. все еще значительно больше скорости звука. Теперь, после такой беглой экскурсии по единицам и величинам мы перейдем к обсуждению экспериментов.

Существует довольно много экспериментов, которые позволяют непосредственно измерить размеры и форму орбит электронов в магнитном поле. Зная их, мы в свою очередь можем сразу же проверить правильность нашей картины ферми-поверхности. Эти эксперименты достигают цели, только если электрон успевает завершить свое движение по орбите, прежде чем рассеется при столкновении с дефектом кристалла или атомом примеси. Таким образом, эффективные эксперименты возможны только при низких температурах, когда колебания кристалла сведены к минимуму, и только на очень чистых материалах.

Один из таких экспериментов, который особенно легко понять, состоит в измерении затухания ультразвука в магнитном поле. Пусть сквозь кристалл движется ультразвуковая волна. Для простоты мы будем считать эту волну поперечной, тогда в соответствии

с уравнениями Максвелла в кристалле возникнет также поперечное синусоидальное электрическое поле с той же периодичностью, с которой движутся ионы. Ионы движутся медленно по сравнению с электронами, поэтому мы можем считать поле постоянным во времени. Это показано на фиг. 40.

Предположим, что магнитное поле перпендикулярно направлению распространения волны, так что электроны движутся по орбитам типа *A* и *B*, показанным на фиг. 40. Точный размер этих орбит,



Ф и г. 40. Магнетоакустический эффект.

Поперечная звуковая волна, распространяющаяся направо, вызывает локальные электрические поля, изображенные стрелками. Если магнитное поле приложено перпендикулярно направлению распространения звука, то электроны движутся по орбитам, например *A* и *B*. Поскольку ускорения на обоих продольных участках каждой из орбит складываются, отклик электронов на электрическое поле волны велик. Если магнитное поле уменьшается вдвое, ускорения на продольных участках орбит вычитаются и отклик становится слабым. *a* — магнитное поле перпендикулярно плоскости фигуры и направлено вниз; *b* — магнитное поле уменьшено в 2 раза.

конечно, меняется с изменением магнитного поля; размер же ферми-поверхности не зависит от магнитного поля, а наш масштабный фактор обратно пропорционален величине этого поля. Следовательно, с увеличением поля орбиты сжимаются. Поэтому и степень искажения данной орбиты из-за взаимодействия электрона с полем звуковой волны также будет зависеть от магнитного поля. Мы видим, что электрон может, как в случае (*A*), изображенном на фиг. 40, двигаться в направлении электрического поля на обоих продоль-

ных участках своей орбиты. Возможен и другой случай (В), когда на аналогичных участках орбиты электрон движется против поля. В обоих случаях электроны испытывают сильное взаимодействие с приложенным полем. Если уменьшить магнитное поле вдвое, электронная орбита продеформируется таким образом, что на одном ее продольном отрезке электрон будет двигаться вдоль поля волны, а на другом — против поля. Эти два эффекта стремятся скомпенсировать друг друга, и в результате суммарное воздействие оказывается существенно ослабленным. Следовательно, когда мы меняем магнитное поле, звуковая волна последовательно «чувствует» то сильно, то слабо проводящую среду. Затухание волны непосредственно зависит от эффективной проводимости среды: оно оказывается наибольшим, когда среда, так сказать, более податлива. Таким образом, осцилляция затухания ультразвука как функция магнитного поля дает нам непосредственную информацию о размерах важных электронных орбит в металле, или соответственно о важных сечениях ферми-поверхности. Используя метод стационарной фазы при вычислении коэффициента поглощения, можно убедиться, что эти сечения являются экстремальными. Если мы производим измерения при различных напряженностях магнитного поля, периодически меняя его направление, мы получаем последовательные сечения ферми-поверхности. Соответствующие результаты для ферми-поверхности алюминия приведены на фиг. 41. Несколько иной масштаб по сравнению с ферми-поверхностью для свободных электронов связан с геометрией эксперимента. Подобные эксперименты служат хорошим подтверждением правильности той картины, которую мы нарисовали.

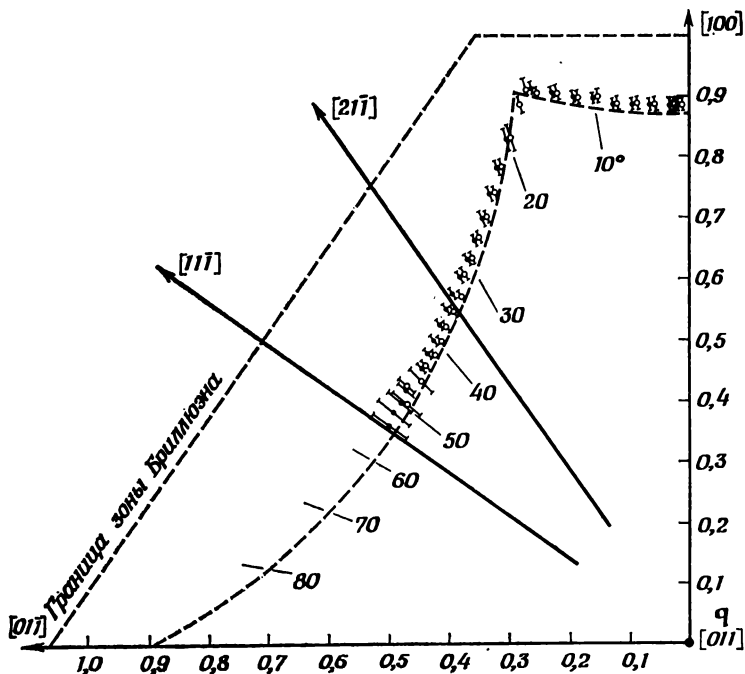
По-видимому, наиболее точные измерения ферми-поверхности были выполнены с помощью эффекта де Гааза — ван Альфена. Этот эффект — появление периодических осцилляций магнитной восприимчивости при изменении магнитного поля — является чисто квантовым и возникает из-за квантования электронных орбит в магнитном поле. Мы можем получить это квантование на основании интуитивного полуклассического рассмотрения, проведенного в § 2. Тогда мы нашли, что классическая частота движения электрона по орбите определяется формулой

$$\omega_c = \frac{2\pi eH}{\hbar^2 c} \left(\frac{\partial A}{\partial E} \right)^{-1},$$

где A — площадь в пространстве волновых векторов, ограниченная данной орбитой, а производная $\partial A / \partial E$ вычисляется при постоянном k_z . Мы знаем, что при заданном k_z и вблизи некоторой заданной изоэнергетической поверхности квантовомеханические состояния должны иметь энергии

$$\hbar\omega_c (n + \gamma),$$

где γ — некоторая константа, а n — целое число. Это следует из принципа соответствия, который в данном случае утверждает, что мы можем построить из таких состояний пакеты, совершающие



Ф и г. 41. Результаты магнетоакустических измерений ферми-поверхности в алюминии [30].

По обеим осям отложен вектор $\mathbf{k}$ в единицах k_a , причем k_a несколько превышает k_F . Внутренняя пунктирная линия изображает центральное сечение в плоскости (110) одно-волновой ОРВ ферми-поверхности во второй энергетической зоне.

классическое движение. Тогда разность площадей между соседними орбитами в пространстве волновых векторов будет определяться выражением

$$\Delta A = \frac{\partial A}{\partial E} \hbar \omega_c = \frac{2\pi e H}{\hbar c}.$$

Следовательно, разрешенные орбиты отделены друг от друга пространством одинаковой площади.

Совершенно строго вывести этот результат довольно трудно, но мы можем его получить, воспользовавшись правилом квантования Бора — Зоммерфельда:

$$\oint \tilde{\mathbf{p}} \cdot d\mathbf{r} = \int \mathbf{r} \cdot d\tilde{\mathbf{p}} = (n + \gamma) h, \quad (2.28)$$

где $\tilde{\mathbf{p}}$ — канонический импульс, n — целое число, а γ — опять некоторая константа, равная для свободного электрона в магнитном поле $1/2$. Не нужно путать канонический и кинетический импульсы; в противном случае, как мы увидим в дальнейшем, мы можем ошибиться в 2 раза. Оказывается, что $\hbar \mathbf{k}$ соответствует кинетическому импульсу. С помощью второго интеграла (2.28) мы выразим результат через орбиты в реальном пространстве, а затем перейдем к пространству волновых векторов.

Мы уже видели, что динамику электрона в кристалле можно описать в терминах гамильтониана $\mathcal{H}(\mathbf{p})$, соответствующего данной зонной структуре. При этом легко учесть и магнитное поле: нужно только заменить в гамильтониане $\mathbf{p}$ на $\tilde{\mathbf{p}} + e\mathbf{A}/c$ (заряд электрона равен $-e$). Для однородного магнитного поля $\mathbf{H}$ векторный потенциал можно записать как

$$\mathbf{A} = -\frac{1}{2} \mathbf{r} \times \mathbf{H}.$$

Таким образом, теперь гамильтониан

$$\mathcal{H} = \mathcal{H} \left(\tilde{\mathbf{p}} - e\mathbf{r} \times \frac{\mathbf{H}}{2c} \right)$$

и уравнения Гамильтона принимают вид

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{r}}{dt} &= \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \tilde{\mathbf{p}}}, \\ \frac{d\tilde{\mathbf{p}}}{dt} &= -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}} = -\frac{e}{2c} \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \tilde{\mathbf{p}}} \times \mathcal{H} \right) = -\frac{e}{2c} \left(\frac{d\mathbf{r}}{dt} \times \mathbf{H} \right). \end{aligned} \quad (2.29)$$

В правильности преобразования уравнения (2.29) можно убедиться, если расписать все векторы в компонентах. Обратите внимание на множитель $1/2$ в этом уравнении: в соответствующем выражении для кинетического импульса он бы отсутствовал. Из уравнения (2.29) следует, что

$$d\tilde{\mathbf{p}} = -e d\mathbf{r} \times \frac{\mathbf{H}}{2c}.$$

Подставляя это выражение в (2.28) и используя векторное тождество

$$\mathbf{A} \cdot (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) = \mathbf{C} \cdot (\mathbf{A} \times \mathbf{B}),$$

получаем

$$\int \mathbf{r} \cdot d\tilde{\mathbf{p}} = -\frac{e}{2c} \int \mathbf{r} \cdot (d\mathbf{r} \times \mathbf{H}) = -\frac{e\mathbf{H}}{c} \cdot \int \frac{\mathbf{r} \times d\mathbf{r}}{2} = (n + \gamma) \hbar.$$

Благодаря тому что под интегралом стоит смешанное произведение, вклад в интеграл дают только компоненты $\mathbf{r}$, перпендикулярные $\mathbf{H}$, т. е. интеграл просто равен площади, ограниченной проекцией

орбиты на плоскость, перпендикулярную $\mathbf{H}$. Этот результат удобно переписать в виде площади сечения ферми-поверхности, воспользовавшись нашим масштабным множителем $eH/\hbar c$. Обозначая соответствующую площадь сечения ферми-поверхности через A , находим

$$A = \frac{2\pi eH}{\hbar c} (n + \gamma), \quad (2.30)$$

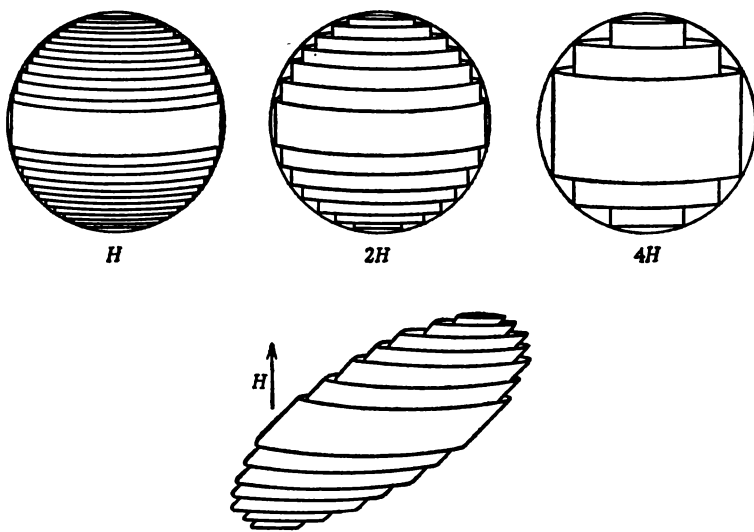
что согласуется с формулой, полученной ранее.

Выражение (2.30) — главный результат расчета. Мы видим, что условия квантования допускают существование только некоторой совокупности орбит, которым отвечают площади в обратном пространстве, образующие дискретную последовательность. Разность площадей соседних орбит в этой последовательности прямо пропорциональна магнитному полю. Если бы условий квантования не было, то любое сечение поверхности постоянной энергии плоскостью, перпендикулярной $\mathbf{H}$, соответствовало бы разрешенной орбите в обратном пространстве. Благодаря же этим условиям для данной плоскости, перпендикулярной $\mathbf{H}$, разрешенные состояния появляются при пересечении лишь некоторых изоэнергетических поверхностей. Таким образом, разрешенные состояния лежат в обратном пространстве на цилиндрах, каждый из которых имеет постоянную площадь сечения в плоскости, перпендикулярной направлению магнитного поля. Такие совокупности цилиндров показаны на фиг. 42. Мы обрезали каждый из цилиндров на изоэнергетической поверхности, соответствующей энергии Ферми. Состояния на таких цилиндрах сильно вырождены (в конечном итоге вырождение связано с тем, что орбиты одного и того же размера могут находиться в разных точках кристалла), поэтому полное число состояний внутри, например, ферми-сферы лишь незначительно меняется при включении магнитного поля. Если мы подставим в выражение соответствующие числа, мы увидим, что для обычного металла в полях порядка килоэрстед число цилиндров внутри поверхности Ферми достигает многих тысяч. Однако качественно ситуация остается такой же, как показано на фиг. 42.

При увеличении магнитного поля сечение каждого из цилиндров постепенно увеличивается и в конце концов проходит через ферми-сферу, которая при этом остается почти неизменной. В то же время степень вырождения, отвечающая каждому из цилиндров внутри сферы, конечно, увеличивается, так что полное число состояний внутри сферы остается постоянным. Давайте теперь посмотрим, каким образом это обстоятельство влияет на свойства металла и приводит к эффекту де Гааза — ван Альфена.

Многие свойства, в том числе магнитная восприимчивость, зависят от плотности состояний на поверхности Ферми, которая пропорциональна числу состояний, лежащих между двумя близко расположенными поверхностями постоянной энергии, равной (или

почти равной) энергии Ферми. Это число состояний в свою очередь непосредственно связано с величиной сечений соответствующих цилиндров, находящихся между двумя изоэнергетическими поверхностями. Отметим, что, когда один из цилиндров становится почти тангенциальным экватору ферми-поверхности, соответствующее сечение очень быстро возрастает; но это же сечение затем резко уменьшается, когда цилиндр выскакивает за пределы ферми-поверхности. Таким образом, каждый раз, когда очередной цилиндр



Ф и г. 42. Квантование орбит в магнитном поле.

Разрешенные состояния лежат на цилиндрах в обратном пространстве, причем являются заполненными только в пределах ферми-сферы. Это иллюстрируется для свободного электронного газа для трех различных значений магнитного поля. Показано также квантование для эллипсоидальной ферми-поверхности (поле по-прежнему направлено вертикально).

выскакивает из-под ферми-поверхности, плотность состояний испытывает резкий скачок. В свою очередь магнитная восприимчивость как функция магнитного поля также претерпевает резкие осцилляции.

Из-за того, что цилиндры расположены очень близко друг к другу, поле, налагаемое на образец при эксперименте, должно быть довольно однородным и часто очень большим. Удобно поставить эксперимент следующим образом: поместить в магнитное поле тонкую полоску материала (ее нужно поддерживать при очень низкой температуре), причем этот образец должен находиться внутри соленоида, с которого будет сниматься выходной сигнал. Тогда осциллирующую компоненту магнитного поля, возникающую из-за осцилляции магнитной восприимчивости, можно непосредственно зафиксировать и измерить.

Из выражения (2.30) сразу видно, что осцилляции повторяются периодически относительно величины $1/H$, и этот период является непосредственной мерой площади сечения ферми-поверхности.

Такого рода измерения сечений ферми-поверхности можно сделать исключительно точными, и они служат довольно хорошими тестами для проверки теоретических моделей ферми-поверхностей. Например, очень полную проверку теории выполнили для цинка Джозеф и Гордон [31]. Сравнение их результатов с сечением ферми-поверхности, полученным в одноволновом OPW приближении, показано в табл. 1. При обработке результатов экспериментов всегда

Таблица 1
Площади сечений ферми-поверхности
цинка (в $\text{\AA}^{-2}$)

Сечение	Одноволновое приближение	Наблюдаемое значение
<i>a</i>	0,00030	0,00015
<i>b</i>	0,0046	0,0025
<i>в</i>	0,045	0,0043
<i>г</i>	0,06	0,0426
<i>д</i>	0,079	0,061
<i>e</i>	0,25	0,22

возникает некоторая двусмысленность, когда нужно связать данные осцилляции с каким-то определенным сечением ферми-поверхности. Однако зная ориентировку поля относительно кристалла и определенный характер изменения сечения при изменении направления поля, можно в значительной мере преодолеть эту трудность. В частности, результаты для цинка можно считать вполне надежными.

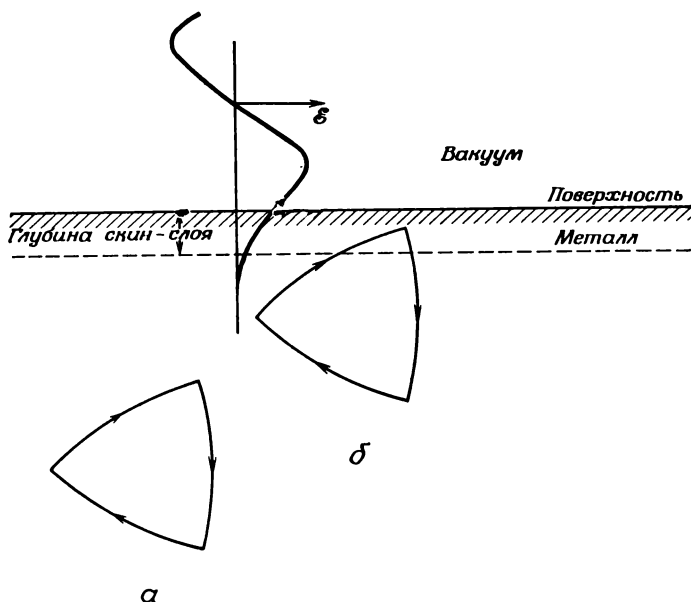
Отметим, что согласие с экспериментом оказывается очень хорошим для больших сечений ферми-поверхности, и в то же время для меньших сечений ошибки довольно велики. Такая ситуация возникает главным образом из-за того, что мы считаем дифракцию бесконечно слабой. Мы вскоре увидим, каким образом можно исправить этот недостаток.

Существует еще много других экспериментов, которые дают непосредственную информацию о геометрии ферми-поверхности. Среди них следует отметить резонанс Гантмахера¹⁾, который наблюдается на тонких образцах, когда магнитное поле таково,

¹⁾ См. оригинальную статью [74], а также [68]; в отечественной литературе резонанс Гантмахера известен как размерный эффект.— *Прим. ред.*

что орбиты электронов только-только умещаются внутри образца. Эксперименты по измерению магнетосопротивления и аномального скин-эффекта также дают информацию о геометрии ферми-поверхности. Подробнее мы будем говорить об этих эффектах при обсуждении явлений переноса и оптических свойств.

Эксперименты другого типа позволяют получить информацию также и о скорости электронов на поверхности Ферми. В качестве



Ф и г. 43. Циклотронный резонанс в металлах.

Внешнее СВЧ поле $\mathcal{E}$ проникает в металл лишь на небольшую глубину. Когда магнитное поле направлено параллельно поверхности (в данном случае от читателя), большая часть электронов (а) совсем не чувствует СВЧ поля. Однако некоторые из электронов (б) на одном из участков своей орбиты ускоряются. Если частота движения по орбите синхронна частоте СВЧ поля, возникает резонанс.

примера можно привести эффект Азбеля — Канера, или *циклотронный резонанс* в металлах. В такого рода экспериментах СВЧ поле прикладывается параллельно поверхности металла. При достаточно высокой частоте поле проникает в металл лишь на очень небольшую глубину. Это явление известно как скин-эффект; как раз благодаря ему свет отражается от металлической поверхности. Каким именно образом поле проникает в металл, будет обсуждаться в п. 1 § 5 гл. III; здесь эти детали нам не понадобятся. Проникновение электромагнитной волны на глубину скин-слоя показано на фиг. 43. Приложим теперь к образцу однородное магнитное поле таким образом, чтобы оно было направлено параллельно поверхно-

сти, но перпендикулярно вектору электрического поля СВЧ волны. При небольших магнитных полях электронные орбиты будут слишком большими по сравнению с толщиной скин-слоя. Большинство электронов, движущихся по орбитам внутри металла, никогда не почувствует СВЧ поля. Однако некоторые из них при своем движении на короткое время «ныряют» в область поля, а затем вновь вырываются на свободу, в глубь металла. На следующем обороте эти электроны опять быстро войдут и выйдут из скин-слоя. Если движение электронов на орбитах синхронизовать с СВЧ полем, то возникнет резонансное взаимодействие электронов с полем. Если многие электроны при некоторой величине магнитного поля вращаются по орбитам с частотой поля, то металл становится высокопроводящим. В эксперименте это проявляется как резкое падение поглощения СВЧ поля на поверхности металла. Таким образом, меняя магнитное поле и наблюдая при этом поглощение СВЧ волн, мы можем измерить важные частоты движения по орбитам в металле. Чтобы интерпретировать эту информацию, мы должны будем вернуться к нашим одноволновым OPW ферми-поверхностям.

В § 2 мы установили связь между циклотронными частотами и геометрией ферми-поверхности. Как видно из соотношения (2.10), она выражается через производную по энергии от площади, заключенной внутри орбиты в обратном пространстве. В одноволновой OPW модели дело обстоит еще проще: волновой вектор свободных электронов вращается с частотой, равной циклотронной частоте для свободного электронного газа:

$$\omega_c^0 = \frac{eH}{mc}.$$

В этом случае мы получаем резонанс, когда магнитное поле становится таким, что циклотронная частота оказывается равной частоте СВЧ поля. Легко видеть, что резонанс возникает также, если частота СВЧ поля равна целому кратному от циклотронной частоты.

Рассмотрим теперь периодический потенциал, на котором электрон претерпевает дифракцию. Орбита электрона, конечно, несколько исказится, однако на каждом из продольных участков орбиты в обратном пространстве угловое движение вектора $\mathbf{k}$ останется тем же самым. Таким образом, мы можем найти полный угол, на который поворачивается волновой вектор при движении электрона по орбите, и вычислить частоту движения; она просто равна произведению 2π на циклотронную частоту свободных электронов, деленному на полный угол, проходимый электроном (фиг. 44).

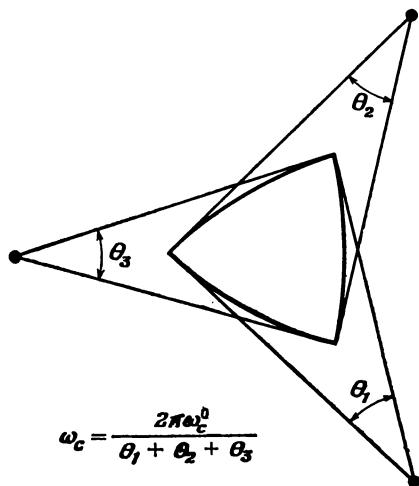
Таким путем мы можем непосредственно сравнить наблюдаемую циклотронную частоту с той, которая получается в нашей модели электронных состояний. Обычно в качестве критерия при таком сравнении используется величина m_c — циклотронная

масса, определяемая соотношением

$$\frac{m_c}{m} = \frac{\omega_c^0}{\omega_c}.$$

Согласие с экспериментом в этих случаях оказывается не очень хорошим. Во многих металлах наблюдаемая циклотронная масса, как правило, больше рассчитанной примерно в 2 раза. На первый взгляд может показаться, что это расхождение связано с небесконечно слабой дифракцией, т. е. с эффектами зонной структуры.

Ф и г. 44. Определение циклотронных частот для орбит на одноволновой ОРВ ферми-поверхности.



Легко, однако, видеть, что влияние этих эффектов на циклотронную частоту значительно более слабое, чем на геометрию ферми-поверхности. Расхождение с экспериментом здесь носит более фундаментальный характер.

При вычислении циклотронной частоты мы использовали одно приближение, которое нам не было нужно при обсуждении геометрии ферми-поверхности. Именно, мы считали, что скорость равна $(1/\hbar)\nabla_{\mathbf{k}}E$. Для свободных электронов эта величина есть просто $\hbar\mathbf{k}/m$, однако любое воздействие, приводящее к искажению энергетической зоны, изменяет этот результат. Кроме эффектов, которые могут возникнуть благодаря периодическому потенциалу, необходимо также учитывать и электрон-электронное взаимодействие, которое мы рассматривали лишь приближенно. Обычно считают, что его роль в металлах мала. Кроме того, возможно изменение скорости из-за динамического взаимодействия между данным электроном и ионами кристаллической решетки, т. е. электрон-фонового взаимодействия. Мы подробнее обсудим этот вопрос несколько позже; сейчас же мы только отметим, что электрон, двигаясь сквозь

кристалл и «расталкивая» ионы, как бы «увязает» в них и это отражается на его скорости. В настоящее время обычно считают, что именно такого рода эффекты, по-видимому, ответственны за основные расхождения между наблюдаемыми и вычисленными значениями циклотронной частоты.

Тот же сдвиг величины $\partial E/\partial k$ приводит и к изменению плотности состояний на поверхности Ферми, а следовательно, электронной теплоемкости (которая будет рассматриваться в п. I § 1 гл. III). Этот сдвиг, очевидно, неодинаков во всех точках ферми-поверхности, и плотность состояний будет характеризовать некоторую среднюю величину по всей ферми-поверхности. Мерой этого среднего сдвига может служить отношение наблюдаемой электронной теплоемкости к теплоемкости свободных электронов. Ту же величину можно характеризовать также некоторой эффективной массой m^* , которая, будучи подставлена в формулу для теплоемкости свободных электронов, давала бы наблюдаемое значение. Для некоторых металлов такие эффективные массы приведены в табл. 2. Частично

Таблица 2

Значения m^*/m для ряда металлов

Данные для Li, Na и Au взяты из работы [32],
для остальных металлов — из работы [33].

Li	2,4	Be	0,46				
Na	1,3	Mg	1,33	Al	1,6		
K	1,1	Ca	0,8				
Cu	1,5	Zn	0,9	Ga	0,4		
Ag	1,0	Cd	0,75	In	1,3	Sn	1,2
Au	1,0	Hg	2	Tl	1,15	Pb	2,1

отклонения этого отношения от единицы возникают из-за периодического потенциала, но главная причина все-таки связана с электрон-фононным взаимодействием.

На экспериментальные эффекты, которые зависят только от геометрии ферми-поверхности и от волновых векторов, непосредственно не оказывает влияния ни электрон-электронное, ни электрон-фононное взаимодействие. Они проявляются лишь косвенным образом — в той мере, в какой они отражаются на псевдопотенциале, который в любом случае все равно известен недостаточно точно. С другой стороны, эффекты, зависящие непосредственно от скорости электрона или от плотности состояний на поверхности Ферми, весьма чувствительны к этим взаимодействиям, что мы уже могли видеть на примере определения циклотронных частот и электронной теплоемкости. В некоторых же случаях совсем не легко сразу сказать, должны влиять указанные взаимодействия на результат или нет.

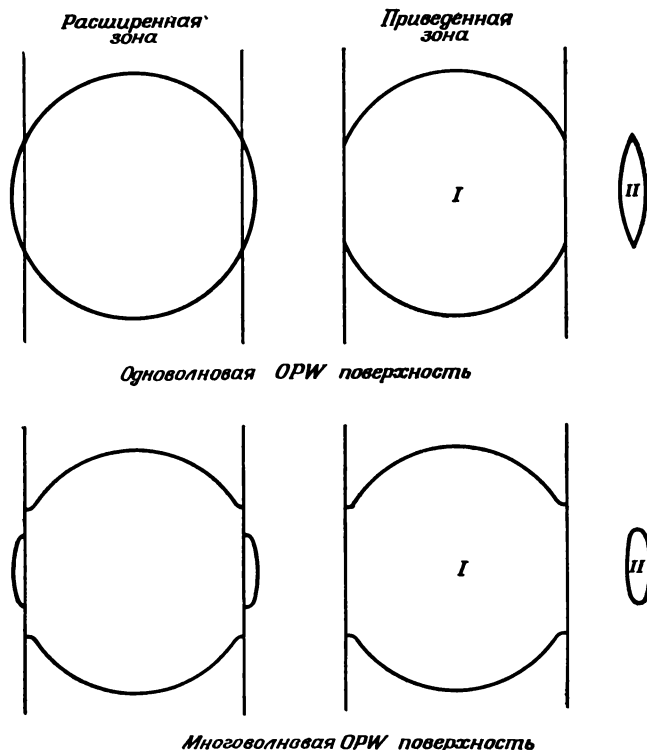
Например, в теории электропроводности, основанной на модели свободных электронов, проводимость пропорциональна, как мы увидим, произведению времени релаксации электрона при рассеянии на скорость электрона. Если мы предположим, с одной стороны, что время релаксации не зависит от электрон-электронного и электрон-фононного взаимодействий, и одновременно будем считать, что при учете дополнительного взаимодействия скорость все же должна меняться, то изменится и проводимость. С другой стороны, заметим, что произведение времени релаксации на скорость есть просто средняя длина свободного пробега. Если предположить независимость этой величины от дополнительных взаимодействий, то мы приходим к выводу, что эти взаимодействия не должны сказываться и на проводимости. Последний вывод действительно оказывается правильным: проводимость не зависит ни от электрон-электронного [34], ни от электрон-фононного [35] взаимодействий.

Изменения скорости электрона из-за этих взаимодействий можно в принципе рассчитать, однако в настоящее время надежная теория существует лишь для электрон-фононного взаимодействия. В дальнейшем мы, как правило, будем пренебрегать указанными осложнениями теории.

7. Многоволновые OPW ферми-поверхности

Одноволновая OPW модель зонной структуры, безусловно, является приближенной. Мы смогли перейти от уравнения Шредингера к уравнению с псевдопотенциалом без всяких аппроксимаций, но затем предположили, что псевдопотенциал исключительно слаб. Это допущение позволило нам получить довольно разумное описание зонной структуры простых металлов. Если мы сохраним в нашем рассмотрении конечный псевдопотенциал и будем учитывать его эффекты точно, мы получим истинную зонную структуру типа тех, которые описывались в § 4. Иногда бывает удобно, особенно при изучении ферми-поверхностей, занять промежуточную позицию, а именно: учитывать псевдопотенциал в более высоком порядке теории возмущения, чем при одноволновой OPW аппроксимации, но по-прежнему считать его малым.

Физически не бесконечная малость псевдопотенциала означает, что электрон начинает испытывать дифракцию еще до того, как он точно достигнет брэгговской плоскости отражения. Следовательно, его орбиты как в обратном, так и в реальном пространствах несколько искажаются, и острые углы, которые мы получаем на одноволновой OPW ферми-поверхности, сглаживаются. Для пары дифракционных плоскостей это иллюстрируется на фиг. 45. Мы видим, что на самом деле ферми-поверхность приближается к брэгговской плоскости отражения (или грани зоны Бриллюэна) под прямым углом. Искращения идеальной ферми-поверхности оказываются наиболь-



Ф и г. 45. Ферми-поверхность в присутствии двух дифракционных плоскостей. В верхней половине фигуры изображена одноволновая ОРВ поверхность в схеме расширенных зон слева и в схеме приведенных зон (*I* и *II* — энергетические зоны) справа. Внизу показано влияние на поверхность Ферми конечного псевдопотенциала.

шими на самой брэгговской плоскости и уменьшаются при удалении от нее. Вторую картину можно получить, если описывать состояния вблизи брэгговской плоскости как линейные комбинации двух ОРВ (или двух обыкновенных псевдоволновых функций). Такую аппроксимацию можно назвать *двухволновой ОРВ аппроксимацией*. Поскольку искажения ферми-поверхности велики лишь в непосредственной близости от отражающей плоскости, можно уловить существенные черты поведения поверхности, ограничиваясь в разложении волновой функции таким небольшим числом ОРВ. Этот результат связан с тем фактом, что матричный элемент $\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \psi | \mathbf{k} \rangle$ становится при больших $\mathbf{q}$ очень малым. К сожалению, если мы будем приближенно рассматривать ферми-поверхность, ограничиваясь в разложении небольшим числом плоских волн, причем пользуясь в разных точках поверхности разными волнами, мы обнаружим, что ферми-поверхность не описывается доста-

точно хорошо в промежуточных точках. Поэтому, чтобы получить очень точную картину всей ферми-поверхности, необходимо провести полный расчет зонной структуры, учитывающий много плоских волн.

Рассмотрим, однако, зонную структуру в непосредственной близости от брэгговской плоскости отражения, которая делит пополам вектор обратной решетки $\mathbf{q}$. Выберем систему координат таким образом, чтобы вектор $\mathbf{q}$ лежал в направлении оси z . Мы будем интересоваться состояниями, для которых компонента k_z почти равна $q/2$. Обе ОПВ, необходимые нам для дальнейшего описания, характеризуются волновыми векторами $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k} - \mathbf{q}$, отвечающими состояниям, между которыми может произойти дифракция. Пусть матричный элемент псевдопотенциала, связывающий эти состояния, есть

$$w = \langle \mathbf{k} - \mathbf{q} | w | \mathbf{k} \rangle.$$

Выберем начало отсчета энергии таким образом, чтобы исключить среднее значение псевдопотенциала $\langle \mathbf{k} | w | \mathbf{k} \rangle$. Тогда субматрица гамильтониана, построенная на двух указанных состояниях, будет

$$\mathcal{H} = \begin{vmatrix} \frac{1}{2} k^2 & w \\ w^* & \frac{1}{2} (\mathbf{k} - \mathbf{q})^2 \end{vmatrix}.$$

Здесь все величины выражены в атомных единицах, т. е. мы приняли за единицу длины боровский радиус, за единицу массы — массу электрона и за единицу времени — секунды. В этих единицах $\hbar = m = e = 1$, и энергии измеряются в атомных единицах (ат. ед.) (1 ат. ед. = 27,2 эВ). Удобно за начало отсчета в обратном пространстве принять точку $q/2$ (как показано на фиг. 46). Тогда матрица гамильтониана принимает вид

$$\mathcal{H} = \begin{vmatrix} \mu + \frac{q\kappa_z}{2} & w \\ w^* & \mu - \frac{q\kappa_z}{2} \end{vmatrix},$$

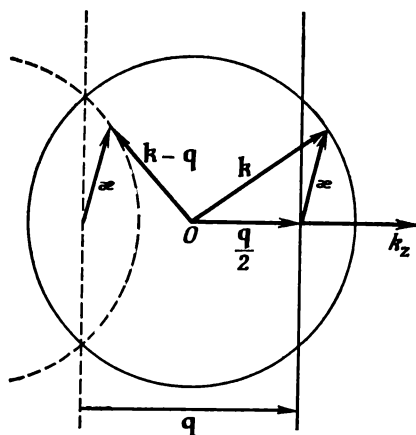
где $\mu = \frac{1}{2} [(q/2)^2 + \kappa_z^2 + \kappa_x^2 + \kappa_y^2]$. Собственные значения этой матрицы можно определить из секулярного уравнения

$$\left(\mu - E + \frac{q\kappa_z}{2} \right) \left(\mu - E - \frac{q\kappa_z}{2} \right) - ww^* = 0.$$

Это решение легко найти:

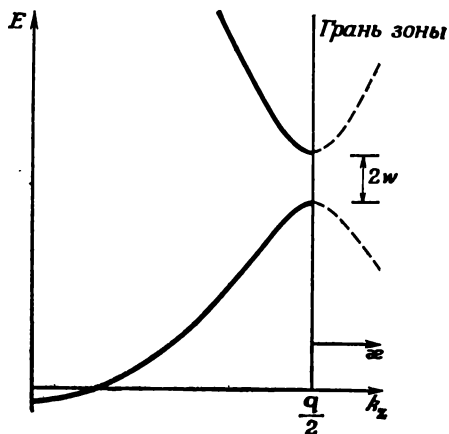
$$E = \mu \pm \sqrt{\left(\frac{q\kappa_z}{2} \right)^2 + w^2},$$

где мы записали $\omega\omega^+$ как ω^2 и не обозначили явно зависимость от k . Мы могли бы теперь непосредственно вычислить E как функцию k и изобразить ее графически для небольших и отрицательных k_z (чтобы вектор k находился вблизи грани зоны Бриллюэна и внутри ее). Как видно из фиг. 47, в зоне Бриллюэна имеются два решения, соответствующие двум энергетическим зонам. Значительно нагляднее, однако, зафиксировать энергию и выразить длину поперечного волнового вектора $\sqrt{k_x^2 + k_y^2}$ через k_z . Это непосредственно дает



Фиг. 46. Система координат, используемая при расчете в двухволновом ОРВ приближении для состояний с $k_z \approx q/2$.

k — волновой вектор, измеряемый от центра плоскости с координатой $q/2$. Волновой вектор второй ОРВ лежит на окружности, изображенной пунктиром.



Фиг. 47. Энергетические зоны вблизи грани зоны Бриллюэна, рассчитанные в двухволновом ОРВ приближении.

Матричный элемент $\langle k - q | \omega | k \rangle$ считался не зависящим от k .

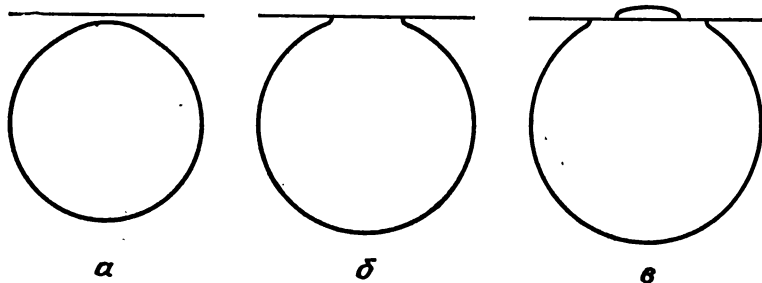
нам сечение поверхности постоянной энергии. Если мы снова будем рассматривать только отрицательные значения k_z , мы получим два сечения ферми-поверхности в зоне Бриллюэна. Быть может, удобнее все-таки изобразить одну из этих поверхностей для положительного значения k_z , а другую — для отрицательного. Тогда обе поверхности будут приближаться к сфере свободных электронов, когда ω стремится к нулю. Это, очевидно, схема расширенных зон. Выражая длину поперечного волнового вектора через энергию и k_z , получаем

$$\sqrt{k_x^2 + k_y^2} = \sqrt{2E - \left(\frac{q}{2}\right)^2 - k_z^2} \mp \sqrt{(qk_z)^2 + 4\omega^2}. \quad (2.31)$$

Поверхности, описываемые выражением (2.31), показаны на фиг. 48 для трех разных значений энергии. Если бы мы положили энер-

гию равной энергии Ферми, то подобная фигура демонстрировала бы нам искажение ферми-поверхности вблизи брэгговской плоскости отражения.

В реальном кристалле будет существовать, конечно, несколько брэгговских плоскостей отражения. В некоторых случаях можно рассматривать каждую из них независимо, как мы это только что делали. Когда же две плоскости пересекают ферми-поверхность близко друг от друга, необходимо рассматривать уже матрицу



Ф и г. 48. Рассчитанные изоэнергетические поверхности в двухволновом ОРВ приближении.

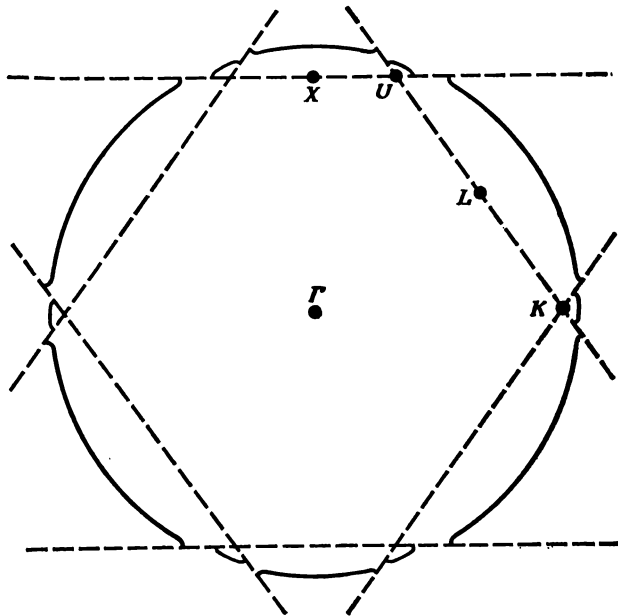
Случаи *a* — *в* отвечают соответственно энергии, равной произведению 0,8, 1,0 и 1,2 на $\hbar^2 (q/2)^2/2m$. Матричный элемент w для всех трех случаев принимался равным $0,1 \hbar^2 (q/2)^2/2m$.

гамильтониана 3×3 . Построенная подобным способом ферми-поверхность алюминия показана на фиг. 49.

Такие фигуры, разумеется, очень близки к тем, которые мы получили бы, если бы выполнили полный расчет энергетической зонной структуры. Учет указанных искажений ферми-поверхности — одномерных и двумерных — должен быть нашим следующим шагом, если мы хотим сравнивать рассчитанную ферми-поверхность с экспериментально наблюдаемой. Из этого сравнения мы смогли бы также выяснить, насколько справедливы наши представления о величине псевдопотенциала. Конечно, если мы хотим детально изучать ферми-поверхность, лучше опять вернуться к схеме приведенных зон. На фиг. 50 для иллюстрации сравниваются изоэнергетические поверхности в Al, рассчитанные в трех- и одноволновом ОРВ приближениях.

Показанные сечения ферми-поверхности во второй и третьей энергетических зонах можно легко опознать и на фиг. 39, где изображены ферми-поверхности трехвалентного металла с границей тривалентной кубической структурой. На фиг. 39 видны также крошечные сегменты в четвертой зоне. Если учесть истинный псевдопотенциал, то оказывается, что четвертая зона целиком лежит выше энергии Ферми, поэтому сегменты отсутствуют; если же включать псевдопотенциал медленно, то сегменты начинают сжиматься

вокруг точки W и в конце концов исчезают. Четвертая энергетическая зона расположена выше энергии Ферми — это видно также и из зонной структуры алюминия, показанной на фиг. 28. Исчезновение небольших сегментов на ферми-поверхностях, обязанных своим появлением одноволновому приближению, происходит в металлах довольно часто. Оказывается, например, что даже значительно

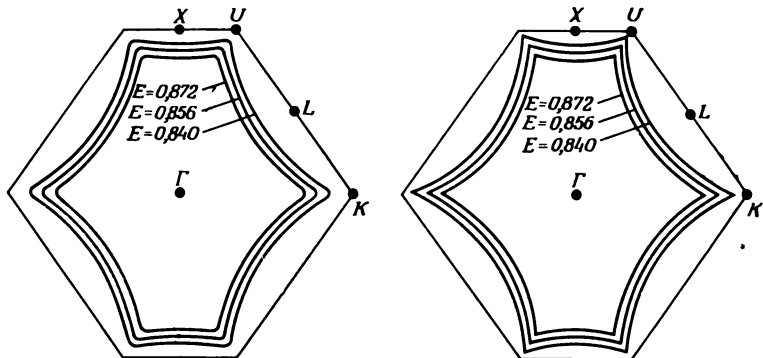


Ф и г. 49. Сечение плоскостью (110) ферми-поверхности алюминия в схеме расширенных зон.

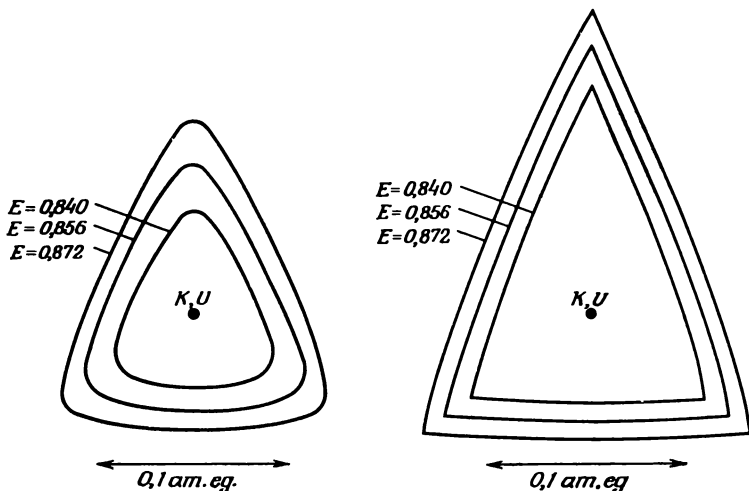
Пунктирные линии изображают брэгговские плоскости отражения. Расчет проводился в трехволновом OPW приближении.

большой сегмент, который присутствует в четвертой зоне четырехвалентного металла с гранецентрированной кубической структурой (фиг. 39), в свинце исчезает. Аналогично *контакт* с гранью зоны Бриллюэна двухволновой OPW поверхности, показанный на фиг. 45, приводит к уменьшению полной площади поверхности Ферми. В предельном случае, когда *все* ферми-поверхности исчезают, сливаясь с гранями зоны Бриллюэна, мы имеем полупроводник. Металлические свойства связаны с существованием ферми-поверхности; следовательно, полупроводники можно рассматривать как простые металлы, у которых все ферми-поверхности исчезли.

Многоволновой OPW расчет улучшил согласие между теоретическими и экспериментальными ферми-поверхностями. Кроме того,



α



σ

Ф и г. 50. α — сечение изоэнергетических поверхностей во второй зоне в алюминии плоскостью (110), проходящей через точку Γ ; σ — сечение изоэнергетических поверхностей в третьей зоне в алюминии плоскостью (110), проходящей через точку K .

В обоих случаях энергии измеряются в ридбергах; для сравнения укажем, что энергия Ферми в одноволновом ОРВ приближении равна 0,86 ридберга. Сечения слева рассчитаны в трехволновом, справа — в одноволновом ОРВ приближении. Масштаб в случае σ увеличен по сравнению с масштабом в случае α .

в ряде случаев оказалось возможным решить обратную задачу и на основании экспериментальных данных о ферми-поверхностях оценить значения OPW формфакторов.

Заметим, что форма поверхности, которую мы получили в двух-волновом OPW приближении, не зависит от знака w . Однако если учесть три или более OPW , то отдельные детали ферми-поверхности становятся чувствительными к знаку матричных элементов. Таким образом, анализируя экспериментальные данные, можно установить и знак псевдопотенциала. Однако в любом случае общий вид псевдопотенциала, изображенный на фиг. 33, хорошо известен, поэтому, зная величину двух или трех матричных элементов, обычно легко догадаться и об их знаках.

Когда мы перейдем к расчетам других свойств простых металлов, мы увидим, что, как правило, наиболее удобно начинать эти расчеты с матрицы гамильтониана и включать эффекты зонной структуры тогда, когда рассматривается само свойство. Знание истинной зонной структуры часто не очень нужно для расчета данного свойства. Обычно бывает трудно начать расчет и получить разумные результаты, когда стол завален огромной массой протабулированной информации. Исключениями, вероятно, являются такие специальные случаи, как расчет самой ферми-поверхности.

§ 6. ЗОННАЯ СТРУКТУРА ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ПОЛУМЕТАЛЛОВ ¹⁾

В п. 6 § 4 мы отмечали, что для полупроводников характерно наличие полностью заполненных зон, называемых *валентными зонами*, и совершенно пустых зон, называемых *зонами проводимости*. Такое полное заполнение существует лишь при нулевой температуре, когда система находится в основном состоянии. При конечной же температуре некоторые из состояний зоны проводимости окажутся занятыми и соответственно некоторые из состояний валентной зоны — пустыми. Поэтому при конечной температуре некоторые электроны смогут принять участие в процессе проводимости — отсюда и название *полупроводник*. Мы увидим, каким образом примеси приводят к появлению электрической проводимости.

В рамках представленного здесь изложения мы можем рассматривать полуметаллы просто как полупроводники, край зоны проводимости которых лежит несколько ниже края валентной зоны. Поэтому некоторые из состояний зоны проводимости окажутся занятыми, а некоторые состояния валентной зоны — пустыми даже

¹⁾ Дополнительно с изложением этого вопроса на том же уровне можно ознакомиться в книге [5].

при абсолютном нуле температуры. В п. 3 настоящего параграфа мы вернемся специально к обсуждению полуметаллов.

Разница между полупроводниками и изоляторами чисто количественная и определяется величиной энергетической щели ¹⁾, отделяющей заполненную зону от незаполненной. В полупроводниках эта щель достаточно мала (порядка электронвольта) и они в обычных условиях становятся сравнительно хорошими проводниками. Таким свойством обладают германий и кремний и различные соединения элементов третьей и пятой групп, такие, как антимонид индия и арсенид галлия. В изоляторах щель достаточно велика (несколько электронвольт) и они не проводят ток. Сюда относятся многие ионные соединения, такие, как хлористый натрий.

Каким образом это количественное отличие приводит к качественной разнице, можно увидеть, если учесть, что вероятность заполнения состояния задается больцмановским множителем $A \exp(-E/KT)$, где энергия E порядка величины щели, а KT при комнатной температуре составляет 0,025 эВ. В полупроводниках больцмановский множитель может быть величиной порядка 10^{-10} , тогда как в изоляторах он может упасть до 10^{-30} или 10^{-40} . Поскольку в зоне проводимости имеется только 10^{22} состояний ²⁾, можно ожидать, что в зоне проводимости изолятора электронов не окажется. Когда мы будем рассматривать изоляторы, мы увидим, что кроме отсутствия носителей проводимость затрудняется еще одним обстоятельством, связанным с большой шириной запрещенной зоны. Дело в том, что, если носители и созданы какими-либо иными способами, они обладают малой подвижностью.

К сожалению, не существует сколько-нибудь простого приближенного метода вычисления запрещенной зоны полупроводников. Для получения достаточно полного и обоснованного описания зонной структуры необходимо проводить полный расчет. Если попытаться найти энергетические зоны путем внесения поправок к закону дисперсии свободных электронов, как это мы делали для простых металлов, то выяснится, что матричные элементы псевдопотенциала не просто деформируют ферми-поверхность, а полностью ее уничтожают. Мы не сможем найти электронные состояния полупроводника, используя одну или две OPW. Для этого всегда необходимо рассматривать их несколько, что опять отображает нас, по сути дела, к зонным расчетам.

Все это не означает, что псевдопотенциалы неприменимы при рассмотрении полупроводников — фактически метод псевдопотенциала был развит Филлипсом и Клейнменом [36] именно в применении к полупроводникам. Оказалось, что псевдопотенциальные форм-

¹⁾ В отечественной литературе термин «энергетическая щель» (energy gap) при рассмотрении полупроводников часто заменяется термином «запрещенная зона». При переводе мы используем оба термина.— *Прим. ред.*

²⁾ На 1 см^3 .— *Прим. ред.*

факторы, возникающие при рассмотрении полупроводников, немногим больше формфакторов для простых металлов. Все трудности появляются из-за того, что необходимо учитывать много зон. В структуре алмаза, например, на одну примитивную ячейку приходится 2 атома, а на каждый атом — 4 электрона. Таким образом, на ячейку приходится 8 электронов — число, достаточное, чтобы заполнить 4 зоны. Конструирование ферми-поверхности свободных электронов привело бы к появлению большого количества очень мелких кусочков, которые, если мы для описания используем псевдопотенциал, исчезнут в плоскостях брэгговских отражений точно так же, как исчезли самые тонкие сегменты ферми-поверхности алюминия при включении конечного псевдопотенциала. Для больших волновых векторов, из которых образована ферми-поверхность 8 электронов, нет ни одного состояния, которое можно было бы адекватно описать без учета в разложении псевдоволновой функции нескольких плоских волн. Таким образом, мы возвращаемся к задаче о решении секулярного уравнения довольно высокого порядка. Тем не менее оказывается возможным в этой большой матрице гамильтониана выделить те наиболее важные матричные элементы, которые необходимы, чтобы понять самые существенные черты зонной структуры. Это важно для понимания оптических свойств полупроводников и природы их тетраэдрической (или ковалентной) связи. Мы вернемся к этому вопросу в п. 3 § 6 гл. IV, где будут обсуждаться атомные свойства.

К счастью, в теории полупроводников, как правило, не возникает необходимости рассматривать все эти сложные зоны. Так же как и в металлах, здесь электронные свойства будут определяться теми состояниями, которые лежат вблизи энергии Ферми. В металлах это состояния на ферми-поверхности, в полупроводниках это высшие состояния валентных зон и низшие состояния зоны проводимости.

Нас в действительности будут интересовать те состояния, которые лежат в пределах энергий порядка KT , отсчитанных от краев зон. Опять-таки, поскольку KT составляет всего лишь $1/40$ эВ, а ширина запрещенной зоны порядка 1 эВ, достаточно рассмотреть экстремальные состояния каждой зоны и вычислить малые поправки к энергии, появляющиеся при отклонении от этих состояний. Это делается с помощью $k \cdot p$ метода.

1. $k \cdot p$ метод и метод эффективной массы

Мы опять должны решить уравнение для собственных значений энергии:

$$\frac{p^2}{2m} \psi_k + V(\mathbf{r}) \psi_k = E_k \psi_k,$$

где импульс

$$\frac{\hbar \nabla}{i} = \mathbf{p}.$$

Написав решение в блоховской форме

$$\psi_{\mathbf{k}} = u_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}},$$

получим

$$\frac{1}{2m} (\mathbf{p} + \hbar \mathbf{k})^2 u_{\mathbf{k}} + V(\mathbf{r}) u_{\mathbf{k}} = E_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}. \quad (2.32)$$

Рассмотрим состояния с волновым вектором, равным нулю. Это обычно (хотя, как мы увидим, не всегда) экстремальная точка $E_{\mathbf{k}}$. Описываемый метод можно непосредственно обобщить и для рассмотрения состояний, соседствующих с другими точками зоны Бриллюэна, однако случай окрестности точки $\mathbf{k} = 0$ наиболее прост.

В нулевом порядке по $\mathbf{k}$ уравнение на собственные значения упрощается:

$$\frac{p^2}{2m} u_{\mathbf{k}} + V(\mathbf{r}) u_{\mathbf{k}} = E_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}.$$

Его решениями служат блоховские состояния при $\mathbf{k} = 0$, соответствующие различным зонам. Существует бесконечное число таких зон, и мы обозначим отвечающие им собственные функции через $u_0^{(1)}, u_0^{(2)}, \dots$, а соответствующие собственные энергии через $E_0^{(1)}, E_0^{(2)}, \dots$. Функции $\psi_{\mathbf{k}}^{(n)}$ при всех $\mathbf{k}$ образуют полную систему для разложения любой функции, подчиняющейся периодическим граничным условиям в кристалле, а функции $\psi_{\mathbf{k}=0}^{(n)} = u_0^{(n)}$ — полную систему для разложения любой функции, имеющей трансляционную периодичность решетки и, следовательно, для разложения $u_{\mathbf{k}}^{(n)}$ при $\mathbf{k} \neq 0$. Мы можем, таким образом, использовать функции $u_0^{(n)}$ как базис для разложения $u_{\mathbf{k}}^{(n)}$ в ряд теории возмущений.

Рассмотрим теперь состояния с $\mathbf{k}$, не равным нулю. Слагаемое кинетической энергии в уравнении (2.32)

$$H_1 = \frac{2\hbar}{2m} \mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$$

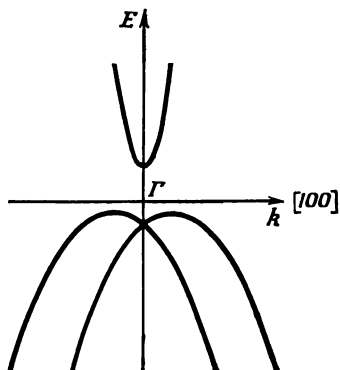
можно рассматривать как возмущение первого порядка по $\mathbf{k}$. Квадратичное же по $\mathbf{k}$ возмущение есть просто

$$H_2 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}.$$

Теперь будем действовать в соответствии с обычной теорией возмущений. Поправка первого порядка имеет вид

$$-\frac{\hbar}{m} \mathbf{k} \cdot \langle u_0^{(n)} | \mathbf{p} | u_0^{(n)} \rangle.$$

Если кристалл обладает центром инверсии, функции $u_0^{(n)}$ классифицируются по четности относительно этого центра. Отсюда следует, что написанный выше матричный элемент, а значит, и поправка первого порядка для такого кристалла обращаются в нуль. С другой стороны, в антимониде индия, например, центра инверсии нет и мы



Ф и г. 51. Схема энергетических зон в антимониде индия.

Показано расщепление максимума валентной зоны и минимума зоны проводимости, соответствующий малой массе. (Полное описание зонной структуры InSb можно найти в работе Кейна [37].)

получаем поправку первого порядка. Из этого вытекает, что в подобных случаях экстремум энергии может сдвигаться из точки $k = 0$. Подобный сдвиг максимума энергии валентной зоны антимонида индия показан на фиг. 51.

При любой зонной структуре мы можем найти экстремум энергии и производить разложение по отклонениям от соответствующего волнового вектора. Тогда поправка первого порядка обращается в нуль по определению. Здесь же мы ограничимся случаем экстремума в точке $k = 0$, т. е. случаем, которому отвечает отсутствие поправки первого порядка.

Во втором порядке теории возмущения для энергии получаем следующее выражение:

$$E_k^{(n)} = E_0^{(n)} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_m \frac{|\mathbf{k} \cdot \langle u_0^{(m)} | \mathbf{p} | u_0^{(n)} \rangle|^2}{E_0^{(n)} - E_0^{(m)}}. \quad (2.33)$$

Можно было бы, конечно, найти энергию в любом нужном нам порядке, но этого выражения уже вполне достаточно для того, чтобы определить кривизну вблизи экстремума зоны.

Видно, что для нахождения энергии необходимо провести суммирование по всем зонам при $k = 0$. Однако рост энергетических знаменателей уменьшает роль высоколежащих зон, и часто оказывается, что существенно всего лишь несколько наиболее близких зон. К тому же часто можно значительно уменьшить число слагаемых, приняв во внимание симметрию состояний, отвечающих отдельным зонам. Учитывая, по какому из неприводимых представлений преобразуется каждое из состояний, равно как и опера-

тор импульса, можно получить *произведение представлений*, откуда мы сможем определить, какие из матричных элементов обращаются в нуль вследствие симметрии. Этот метод представляет собой одно из приложений теории групп, не обсуждавшееся в гл. I, но описание которого можно найти в любом обычном учебнике теории групп. В качестве конкретного примера укажем на то, что из-за нечетности оператора импульса он не может связывать два четных состояния ¹⁾.

Видно, что наибольший вклад в энергию дают те связанные друг с другом зоны, которые не слишком сильно отличаются друг от друга по энергиям. Можно ввести эффективную массу, представив энергию (2.33) в виде

$$E_k = E_0 + \frac{\hbar^2}{2m} \mathbf{k} \cdot \left(\frac{\mathbf{m}}{m^*} \right) \cdot \mathbf{k}, \quad (2.34)$$

причем элементы тензора эффективной массы задаются выражением

$$\frac{m}{m^*} \Big|_{ij}^{(n)} = \delta_{ij} + \frac{2}{m} \sum_l \frac{\langle u_0^{(n)} | p_i | u_0^{(l)} \rangle \langle u_0^{(l)} | p_j | u_0^{(n)} \rangle}{E_0^{(n)} - E_0^{(l)}}. \quad (2.35)$$

Это выражение известно под названием *правила f-сумм*. Оно важно при рассмотрении оптических свойств, так как мы убедимся в том, что силы осциллятора, отвечающие межзонным переходам, определяются с теми же матричными элементами *p*.

Отметим, что если две зоны связываются оператором импульса, то матричный элемент $\langle u_0^{(n)} | p_i | u_0^{(l)} \rangle$ есть величина порядка $\hbar/a$, где *a* — межатомное расстояние. Следовательно,

$$\frac{m}{m^*} \approx 1 + \frac{2\hbar^2}{ma^2\Delta E},$$

причем $\hbar^2/ma^2$ порядка 10 эВ. Если $\Delta E \approx 0,2$ эВ, то мы получаем эффективную массу порядка 0,01 массы свободного электрона. Таким образом, не следует удивляться тому, что в полупроводниках электроны во многих случаях ведут себя подобно свободным частицам с массой, много меньшей истинной массы электрона.

Этот результат применим, конечно, и к простым металлам. Можно рассматривать, например, минимум зоны проводимости лития при $k = 0$. Единственная зона, лежащая ниже, — это 1s-зона внутренней оболочки, которая не связана с первым матричным элементом от *p*. Таким образом, все зоны, с которыми связывается зона проводимости, лежат выше ее минимума. Отсюда вытекает, что $1/m^*$ меньше $1/m$, т. е. m^* больше *m*. При переходе к более тяжелым щелочным металлам все с большим и большим числом зон, лежащих

¹⁾ Равно, впрочем, как и два нечетных. Точнее, оператор импульса не может связывать два состояния одинаковой четности. — *Прим. ред.*

ниже зоны проводимости, последние начинают доминировать. В таких металлах поэтому эффективные массы меньше истинной массы электрона.

Для любой зонной структуры можно провести вычисление эффективных масс, если мы только знаем или приближенно вычислим волновые функции других зон. Часто можно даже просто оценить величину эффективной массы, зная лишь порядок величины матричных элементов и воспользовавшись экспериментально измеренными значениями запрещенной зоны.

Мы получили метод определения состояний вблизи края зоны, очень похожий на метод псевдопотенциала в теории простых металлов. Метод эффективной массы намного старше метода псевдопотенциала. Ограничиваясь рассмотрением состояний вблизи $k = 0$, мы нашли зависимость энергии от k в виде (2.34). Это выражение можно использовать для построения эффективного гамильтониана $H(\hbar k)$, приводящего к уравнению, подобному уравнению Шредингера:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{ij} \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{m}{m^*} \right)_{ij} \frac{\partial}{\partial x_j} \varphi + E_0 \varphi = i\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t}.$$

Так же как и уравнение с псевдопотенциалом, это уравнение, будучи точно решенным, дает правильные (при малых k) собственные значения энергии. Подобно уравнению с псевдопотенциалом, оно приводит к довольно плавной псевдоволновой функции φ . Когда решение имеет вид плоской волны, истинная волновая функция получается путем умножения φ на функцию Блоха $u_k^{(n)}$ (или на ее разложение, включающее первый порядок по k), в то время как в методе псевдопотенциала проводится ее ортогонализация к волновым функциям сердцевин. Если φ нормирована на объем кристалла, $u_k^{(n)}$ должна быть нормирована на объем элементарной ячейки Ω_0 :

$$\int u_k^{(n)*} u_k^{(n)} d\tau = \Omega_0.$$

Имеется еще одно обобщение метода, которое также позволяет получить решения, отвечающие линейным комбинациям вырожденных состояний зоны. Тогда истинная волновая функция получается из φ заменой k на $-iV$ в выражении для $u_k^{(n)}$.

К сожалению, это приближение не приводит непосредственно к псевдогамильтониану в присутствии возмущения, так как его обоснование базируется на условии трансляционной периодичности. Его можно обобщить лишь на тот случай, когда возмущение кристалла очень медленно меняется в пространстве.

В § 2 мы уже отмечали, что динамическое поведение электрона в идеальном кристалле под воздействием приложенных сил подобно поведению частицы с гамильтонианом $H(\hbar k)$. Это было продемон-

стрировано с помощью конструирования волновых пакетов и, стало быть, справедливо, если приложенная сила медленно меняется в пространстве. В частности, любой приложенный потенциал должен слабо изменяться на межатомном расстоянии. Для такого медленно меняющегося потенциала $V(\mathbf{r})$ в кристалле динамика электрона описывается уравнением

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i,j} \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{m}{m^*} \right)_{ij} \frac{\partial}{\partial x_j} \varphi + (E_0 + V(\mathbf{r})) \varphi = i\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t}, \quad (2.36)$$

которое интуитивно кажется вполне обоснованным. Медленно меняющийся потенциал просто-напросто поднимает или опускает зоны в разных частях кристалла. Мы воспользуемся этим уравнением [заменяв $i\hbar (\partial/\partial t)$ на E] в п. 2 § 8 при рассмотрении примесных состояний в полупроводниках. Замена истинного уравнения Шредингера уравнением (2.36) называется *методом эффективной массы*. Мы видим, что он совершенно аналогичен теории псевдопотенциала.

Интересно рассмотреть влияние медленно меняющихся деформаций кристалла, например длинноволновых колебаний решетки. Обобщение на этот случай производится не столь непосредственно. Можно выделить три эффекта, которые должны быть учтены.

1. Смещение с деформацией края зоны. Если экстремум приходится на точку $\mathbf{k} = 0$, то линейный по деформации сдвиг может вызвать только дилатация. (Из соображений симметрии коэффициент, связывающий смещение края зоны со сдвиговой деформацией, должен обратиться в нуль.) Если же экстремум расположен при $\mathbf{k} \neq 0$, то линейное по деформации смещение может возникать и от сдвиговых деформаций. Такое смещение, очевидно, подобно приложенному потенциалу и его можно учесть, полагая энергию E_0 из уравнения (2.36) функцией координат.

2. Деформация может изменять тензор эффективной массы. Это обстоятельство учитывается тем, что отношение m/m^* в уравнении (2.36) следует считать зависящим от координат. Отметим, что этот множитель в уравнении (2.36) расположен таким образом, чтобы гамильтониан остался эрмитовым, когда m/m^* становится функцией координат. [Эрмитовость можно проверить, умножив уравнение (2.36) слева на φ'^* и проинтегрировав. Затем следует провести два интегрирования по частям, используя при этом периодические граничные условия.]

3. Представим себе, что необходимо сшить волновые функции, вычисленные в двух областях со слегка отличающимися деформациями. Сшивать следует не псевдоволновые, а истинные волновые функции. Блоховская функция $u_h(\mathbf{r})$ между атомами (или в частном случае — на границах ячейки) может зависеть от деформации и, следовательно, будет испытывать разрыв между двумя этими областями. Чтобы обеспечить непрерывность волновой функции, необходимо ввести разрыв в φ . Обозначим через β некоторое среднее

значение $u_h(\mathbf{r})$ на границах ячейки; этот параметр в случае переменной деформации окажется функцией координат. В уравнении (2.36) это обстоятельство можно учесть таким образом, чтобы величина $\beta\varphi$ была непрерывной, что приводит к эрмитовому псевдогамильтониану

$$-\beta^* \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i,j} \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{m}{\beta^* m^*} \right)_{ij} \frac{\partial}{\partial x_j} \beta\varphi + \beta (E_0(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})) \varphi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \beta\varphi. \quad (2.37)$$

Эрмитовость необходима для выполнения уравнения непрерывности, гарантирующего сохранение заряда, и для обеспечения действительных собственных значений энергии. Такую довольно сложную форму уравнения можно приближенно получить с помощью метода ячеек [38], и ее можно с полным основанием распространить и на случай деформаций, быстро меняющихся в пространстве. Она применима даже при рассмотрении электронных состояний твердых растворов.

Если пренебречь теперь изменениями m/m^* и β с координатой и положить массу m^* изотропной, мы можем прокоммутировать $\partial/\partial x_i$ с β и m/m^* и получить

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 \varphi + [E_0(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})] \varphi = i\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t}.$$

Эта простая форма уравнения будет использована для описания взаимодействия электронов с продольными колебаниями решетки в полупроводниках.

Из уравнения (2.37) видно, что описание полупроводников с помощью псевдоволновой функции намного сложнее, чем соответствующее описание простых металлов. Усложнения arise, во-первых, из-за необходимости рассматривать зоны с величиной $1/m^*$, сильно отличающейся от значения для свободных электронов, — использование только первого слагаемого в выражении (2.35) было бы совершенно бессмысленным для большинства полупроводников. Вторая трудность, тесно связанная с первой, состоит в том, что блоховскую функцию $u_h(\mathbf{r})$ нельзя представить константой в пространстве вне внутренних оболочек [к чему приводит оператор $(1 - P)$ в теории псевдопотенциала]. В кристаллах со структурой алмаза она близка к нулю в пространстве между атомами. В этом причина усложнения уравнения (2.37), связанного с появлением множителя β , и трудностей при переходе от псевдоволновой к истинной волновой функции. Наконец, это не позволяет дать ясную постановку задачи при неупорядоченном расположении атомов. Описание эффектов, связанных с изменениями $u_h(\mathbf{r})$, с помощью параметра β представляет собой, конечно, грубую аппроксимацию.

Тем не менее метод эффективной массы, сформулированный в форме уравнения (2.37), есть наилучший способ исследования многих

свойств полупроводников и именно на его основе мы будем строить наше изучение полупроводников.

В следующем разделе мы обсудим динамику электрона в полупроводниках. Для решения этой задачи мы рассмотрим идеальный кристалл и будем конструировать волновые пакеты. Это вернет нас к квазиклассической теории и не потребует уравнения (2.37) во всей его общности.

2. Динамика электронов и дырок в полупроводниках

Как мы уже отмечали, в чистом полупроводнике имеется электронов ровно столько, сколько нужно, чтобы заполнить валентную зону, а для того, чтобы заполнить состояние зоны проводимости, их уже не остается. Однако при конечной температуре (или, как мы увидим позже, в присутствии примесей) некоторые из состояний в зоне проводимости оказываются занятыми, а в валентной зоне — пустыми. Возбуждения первого типа называют *электронами*, а второго — *дырками*. Переход одного электрона через запрещенную зону приводит к появлению одного электрона и одной дырки. Сейчас мы займемся изучением динамики этих возбуждений.

Рассмотрим сначала электрон в зоне проводимости. Нас будут интересовать низкоэнергетические возбуждения, находящиеся вблизи минимума зоны. Здесь мы можем воспользоваться $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ методом и разложить энергию в ряд по $\mathbf{k}$. Обозначим волновой вектор, отсчитанный от точки, отвечающей минимуму, через κ . В общем случае результат можно представить в виде квадратичной по волновому вектору форме, задаваемой соотношениями (2.34) и (2.35). Однако специальным выбором трех ортогональных осей эту форму можно диагонализировать:

$$E_k = E_0 + \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \left(\frac{m}{m^*} \right)_{ii} \kappa_i^2.$$

В большинстве полупроводников по крайней мере две из трех эффективных масс совпадают и энергию можно обычно записать в виде

$$E_k = E_0 + \frac{\hbar^2}{2m_t} \kappa_t^2 + \frac{\hbar^2}{2m_l} \kappa_l^2,$$

где m_t и m_l называют *поперечной* и *продольной эффективными массами*, κ_l — компонента κ вдоль оси симметрии, а κ_t означает поперечную компоненту.

Для любого закона дисперсии справедливы уравнения

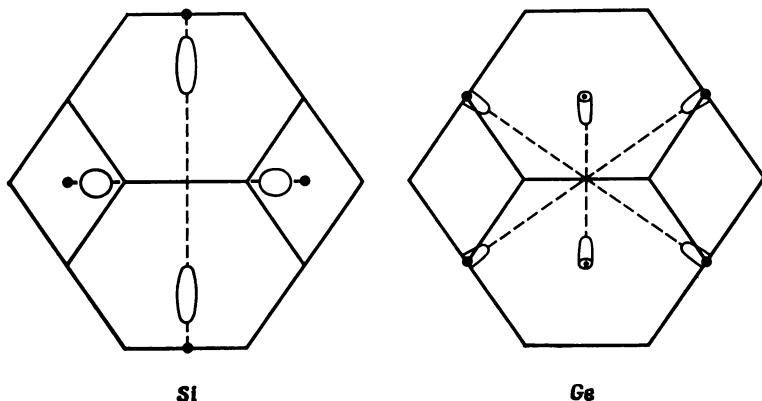
$$\begin{aligned} \hbar \dot{\mathbf{k}} = \hbar \dot{\boldsymbol{\kappa}} = \mathbf{F} &= -e \left(\boldsymbol{\mathcal{E}} + \frac{\mathbf{v} \times \mathbf{H}}{c} \right), \\ \mathbf{v} &= \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\boldsymbol{\kappa}} E. \end{aligned}$$

Таким образом, мы можем определить импульс электрона $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$, подчиняющийся уравнению Ньютона $\dot{\mathbf{p}} = \mathbf{F}$, а связь скорости с импульсом задается выражением

$$\mathbf{v} = \left(\frac{1}{m^*} \right) \mathbf{p},$$

где мы ввели тензор эффективной массы (2.35). Динамическое поведение электронов такое же, как и свободной частицы с анизотропной массой. Отметим, что в общем случае направление скорости не совпадает с направлением импульса.

В зоне проводимости кремния имеется 6 минимумов с совпадающей энергией, расположенных на 6 различных осях [100], как это



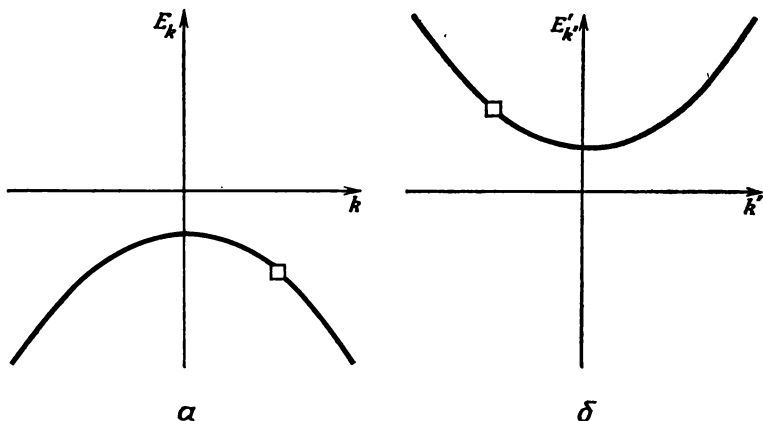
Ф и г. 52. Расположение минимумов зоны проводимости кремния и германия в зоне Бриллюэна.

Эллипсоиды представляют собой изоэнергетические поверхности в зоне проводимости. Зона Бриллюэна показана в направлении [110].

показано на фиг. 52. Эффективные массы следующие: $m_t = 0,19 m$ и $m_l = 0,98 m$. Для многих целей бывает достаточно заменить эти шесть групп носителей с анизотропными эффективными массами одной группой с должным образом выбранной средней изотропной эффективной массой. В зоне проводимости германия минимумы расположены в точках пересечения осей [111] с гранями зоны, т. е. в точке L . Это также показано на фиг. 52. Состояния на любых двух противоположных гранях зоны Бриллюэна можно объединить так, чтобы образовать одну долину. Таким путем мы получаем четыре долины с тензором эффективной массы, задаваемым массами $m_t = 0,082 m$ и $m_l = 1,64 m$. Как в кремнии, так и в германии электроны дают больший вклад в ток, чем дырки, и поэтому играют главную роль в тех случаях, когда число носителей обоих типов совпадает.

Понять динамическое поведение дырок в полупроводниках сложнее. Хорошо известно, и это ясно интуитивно, что незанятые состояния валентной зоны ведут себя подобно положительно заряженным частицам. Однако не вполне очевидно, что они должны вести себя подобно положительным частицам с положительной массой. Поэтому мы рассмотрим такие системы более внимательно.

Валентная зона как германия, так и кремния имеет максимум в точке $k = 0$ и вырождена. В приводимом ниже анализе мы пренебрегаем этим вырождением и рассматриваем поведение дырок в каждой зоне отдельно. Удалим один электрон из такого состояния



Ф и г. 53. *a* — верх валентной зоны с одним незанятым состоянием, обозначенным квадратиком; *б* — та же зона и то же состояние, представленные с помощью измененных энергии и волнового вектора.

Последнее представление удобно для описания динамики дырок.

валентной зоны, волновой вектор которого k лежит вблизи максимума (фиг. 53, *a*). Рассмотрим теперь поведение всей системы, обозначив опять через e абсолютную величину заряда электрона.

Ток системы, равный нулю до удаления электрона, после его удаления оказывается равным

$$j = 0 - (-e) \frac{1}{\hbar} \nabla_k E_k,$$

так как ток, отвечающий рассматриваемому состоянию, если бы оно было занято, равнялся бы $(-e) (1/\hbar) \nabla_k E_k$.

Если поместить эту систему во внешние поля, то все электроны двигались бы в пространстве волновых векторов в соответствии с приведенным ранее уравнением:

$$\hbar \dot{k} = (-e) \left(\mathcal{E} + \frac{\mathbf{v}}{c} \times \mathbf{H} \right).$$

Незанятое состояние описывается, конечно, тем же уравнением движения. Аналогичным образом скорость пакета, сконструированного из таких состояний, задается формулой

$$\mathbf{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}},$$

и пакет, связанный с незанятым состоянием, движется с такой же скоростью.

Отметим, наконец, что можно определить энергию удаления этого электрона как энергию, необходимую для переноса электрона из состояния $\mathbf{k}$ в какой-то резервуар с нулевой энергией. (Мы могли бы подобным же образом определить энергию рождения электронного состояния как энергию, необходимую для переноса электрона из того же резервуара с нулевой энергией в соответствующее состояние зоны проводимости.) Полное изменение энергии, требующееся для рождения дырки, есть

$$\Delta E_{\text{tot}} = -E_{\mathbf{k}}.$$

Эта формула, полученная в соответствии с поведением дырки, совпадает с аналогичной формулой, основывающейся на поведении электрона, с точностью до изменения знака тока и энергии, необходимой для рождения возбуждения.

Используя эти формулы, можно было бы получить правильный закон движения дырок во внешних полях. Однако удобнее переписать их в таком виде, который делает поведение дырок интуитивно более понятным. Определим для этого волновой вектор $\mathbf{k}' = -\mathbf{k}$ и энергию возбуждения $E'_{\mathbf{k}'} = -E_{\mathbf{k}}$. С помощью этих параметров, которые точно задают состояние системы, можно переписать импульс $\mathbf{p}'$, поток и закон изменения $\mathbf{p}'$:

$$\mathbf{p}' = \hbar \mathbf{k}'.$$

Тогда

$$\mathbf{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}'} E',$$

$$\mathbf{j} = e\mathbf{v},$$

$$\dot{\mathbf{p}}' = -\hbar \dot{\mathbf{k}}' = e \left(\mathcal{E} + \frac{\mathbf{v}}{c} \times \mathbf{H} \right).$$

Таким образом, $E'_{\mathbf{k}'}$ есть энергия распространяющегося и переносящего ток возбуждения, динамика которого совпадает с динамикой положительно заряженной частицы с волновым вектором $\mathbf{k}'$ и импульсом $\mathbf{p}'$. В соответствии с этим мы можем просто изменить систему координат и описывать такие состояния так, как это показано на фиг. 53, б.

Заметим, что магнитное поле отклоняет дырочный волновой пакет вправо, как должно быть для положительно заряженной частицы. Этого не получилось бы, если бы мы сконструировали

пакет из незанятых состояний в зоне с положительной кривизной, такой, как зона проводимости. Можно также отметить, что дырочный пакет будет создавать в системе поле, аналогичное полю положительно заряженной частицы, хотя в конечном счете это поле создается зарядом ионов, компенсирующих заряд электронного газа. Заметим, наконец, что для изотропной зоны энергию E_k вблизи края зоны можно разложить в ряд по волновым векторам:

$$E_k' = \frac{\hbar^2}{2m^*} k'^2,$$

где эффективная масса m^* положительна.

Мы показали, что возбуждения в полупроводниках можно разделить на два различных сорта — электроны и дырки — и что поведение каждого из них можно представлять себе как поведение электронов и позитронов. Следует заметить, что когда электрон из зоны проводимости падает обратно в валентную зону, то такому процессу соответствует аннигиляция электрон-дырочной пары с выделением энергии, равной сумме введенных выше энергий возбуждений. При рассмотрении явлений переноса в полупроводниках мы во всей полноте будем использовать это простое и наглядное описание системы.

Несмотря на сложную зонную структуру полупроводников, для многих целей бывает достаточно ограничиться рассмотрением окрестности края зон, где справедлива описанная выше простая и ясная картина. Что же касается свойств, для которых необходимо знать зонную структуру вдали от экстремумов, то для их изучения требуются результаты зонных расчетов или приближенное описание, которое дается в п. 3 § 6 гл. IV.

3. Полуметаллы

Как мы уже указывали в начале § 6, многое из того, что говорилось о зонах полупроводников, относится и к полуметаллам. Здесь также нельзя использовать приближение почти свободных электронов, так как почти вся ферми-поверхность, построенная для свободных электронов, поглощается гранями зоны Бриллюэна и для описания одного состояния необходимо несколько ортогонализированных плоских волн.

Многие электронные свойства, однако, полностью определяются состояниями, находящимися вблизи ферми-поверхности, а в полуметаллах уровень Ферми расположен очень близко к краю валентной зоны и зоны проводимости (для висмута, например, разность между ними составляет 0,02 эВ). Поэтому можно воспользоваться разложением около экстремальных точек и применять метод эффективной массы, хотя отклонения от параболичности здесь несколько большие, чем для многих полупроводников.

При низких температурах все состояния зоны проводимости, лежащие ниже уровня Ферми, заняты и существует четко определенная ферми-поверхность. В приближении эффективной массы эта поверхность представляет собой эллипсоид, и, как показано, такое приближение хорошо описывает форму наблюдаемой поверхности. Подобным же образом эллипсоидальную форму имеет и дырочная поверхность, причем полный объем внутри ее равен объему, заключенному внутри электронной поверхности. Полуметалл ведет себя подобно металлу с ферми-поверхностью в виде тонкой щепочки, и для ее изучения применимы те экспериментальные методы, которые описаны в п. 6 § 5. Большое количество экспериментальных результатов было получено, в частности, для висмута [24].

§ 7. ЗОННАЯ СТРУКТУРА ИЗОЛЯТОРОВ

Как было отмечено в предыдущем параграфе, изоляторы отличаются от полупроводников большими запрещенными зонами. Можно ожидать, что число термически возбужденных электронов или дырок здесь пренебрежимо мало, хотя их и можно возбудить путем освещения изолятора светом.

Прототипом изолятора служит ионный кристалл, такой, как хлористый натрий. Можно ожидать, что он окажется изолятором, так как имеет заполненные зоны, и хотя электроны ускоряются приложенным полем, как это было показано выше, все состояния остаются занятыми, так что ток в системе не идет. Используя терминологию теории простых металлов, мы можем сказать, что электроны ускоряются полем, но в результате дифракции полное ускорение обращается в нуль.

Однако сейчас стало ясно, что такое описание изоляторов приводит к неправильным результатам. Зонные расчеты для ионных кристаллов, молекулярных кристаллов и кристаллов инертных газов (которые в общем рассматриваются как молекулярные) приводят к очень узким валентным зонам, заполненным в основном состоянии. Если удалить электрон из такой узкой зоны, потребуется очень малая энергия для «реорганизации» оставшихся состояний таким образом, чтобы уменьшить электростатическую энергию дырки. Поэтому для валентных электронов зонная картина может быть несправедливой и более подходящим окажется описание, основывающееся на представлении о состояниях, локализованных на одном ионе.

Анализ свойств [39], при описании которых интуитивные теории приводят к различному поведению в зависимости от того, предполагаются ли состояния локализованными или зонными, позволяет довольно резко разделить материалы на два типа. Соединения можно расположить по степени «ионности», т. е. разнице зарядов

компонент. Те, которые имеют степень ионности ниже некоторого значения, более естественно рассматривать с помощью представлений о валентной зоне. Те же соединения, степень ионности которых превосходит это значение, резонно рассматривать в терминах локализованных валентных состояний. Задавая соединения номерами групп таблицы Менделеева, в которых находятся образующие их компоненты, можно сказать, что почти все соединения 3—5 (например, InSb) описываются с помощью представлений о валентной зоне; все соединения 1—7 (например, NaCl) и все соединения, содержащие кислород, следует рассматривать исходя из локализованных состояний. Соединения 2—6 относятся к двум этим типам в зависимости от степени ионности. Различие во всех этих материалах касается только валентной зоны; все электроны проводимости можно представлять себе находящимися в блоховских состояниях, которым отвечает отличный от нуля поток.

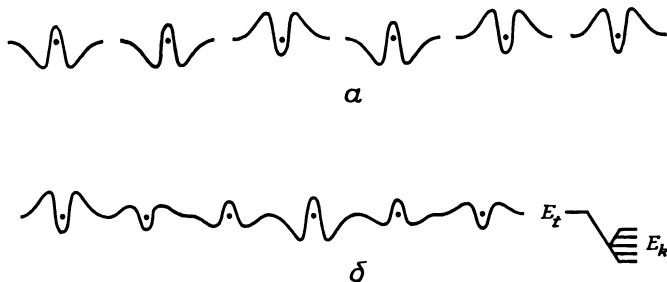
Мы тем не менее будем описывать как электроны, так и дырки в изоляторах на основе зонных представлений, а в п. 3—5 настоящего параграфа увидим, как следует изменить эту картину для достаточно узких валентных зон. Начнем с описания метода нахождения зонной структуры на основе приближения сильной связи. Об этом методе применительно к одномерному случаю мы кратко говорили в п. 3 § 5 гл. I. Тогда же мы упоминали, что, если состояния можно приближенно описывать исходя из атомных волновых функций, локализованных на отдельных атомах, соответствующие энергетические зоны окажутся очень узкими. Поэтому очень большими окажутся эффективные массы. Такое поведение свойственно вычисленным валентным зонам ионных кристаллов, в то время как их зоны проводимости оказываются довольно широкими.

1. Приближение сильной связи

Метод сильной связи представляет собой, по-видимому, наиболее простое приближение для описания энергетических зон. По этой причине он используется значительно больше, чем это позволяют пределы его применимости. Тем не менее он очень полезен для выяснения сути явлений, а используемая в связи с ним терминология широко применяется, в частности, при обсуждении свойств изоляторов.

Это приближение очень старо и использовалось до определенного времени в химии под названием метода *линейной комбинации атомных орбиталей*, или метода LCAO. Его идея основывается на том, что мы знаем волновые функции и энергии электронов свободного атома. Если собрать совокупность атомов вместе — неважно в молекулу или твердое тело, — описание состояний при условии, что волновые функции атомов только начали перекрываться, можно получить на основе малых поправок к состояниям свободных ато-

мов. В частности, волновую функцию системы мы записываем в виде линейной комбинации атомных орбиталей, центрированных на отдельных атомах. Для получения точной волновой функции необходимо, конечно, учесть в этом разложении и те состояния, которые отвечают диссоциированным электронам т. е. состояния с положительной энергией. Однако в методе LCAO в разложении используются только связанные состояния, причем часто лишь те из них, которые отвечают одному значению энергии. Для простоты мы будем иметь в виду сначала простой кристалл — только



Ф и г. 54. Образование состояний в случае сильной связи.

Атомы настолько удалены друг от друга (а), что в качестве собственных состояний можно брать состояния каждого атома, причем с произвольной фазой. Атомные волновые функции перекрываются (б) и приближенные собственные состояния можно представить в виде их линейной комбинации с когерентными фазами (изображена действительная часть такой волновой функции). В случае б справа показано, что шестикратное вырождение уровня, имеющее место в случае а, снимается.

с атомами одного сорта. Формирование состояний иллюстрируется на фиг. 54.

Запишем нормированную атомную волновую функцию, отвечающую совокупности квантовых чисел энергии и углового момента (обозначаемой индексом l), центрированную около j -го атома, в виде $\psi_l(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$ и сосредоточим наше внимание на занятых уровнях с наибольшей энергией. Будем искать состояние, которое можно приближенно представить в виде линейной комбинации состояний отдельных атомов, например $3s$ -состояний атома натрия. Если этот уровень вырожден для одного атома, необходимо брать линейную комбинацию всех вырожденных состояний, как, например, для $3p$ -уровня алюминия. (Такое разложение в действительности для металлов не годится, но оно оказывается вполне подходящим в тех случаях, когда эти металлы выступают как компоненты ионного соединения.) Мы ищем разложение в виде

$$\psi = \sum_j c_j \psi_l(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j).$$

Покажем теперь, что собственные функции периодической системы можно получить, если учесть трансляционную периодич-

ность, благодаря которой

$$T\psi(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \psi(\mathbf{r}),$$

откуда следует, что для состояний, преобразующихся в соответствии с волновым вектором $\mathbf{k}$, коэффициенты c_j пропорциональны $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j}$. Таким образом, мы можем представить волновую функцию в виде

$$\psi_{\mathbf{k}, t} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j \psi_t(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j}, \quad (2.38)$$

где N — полное число атомов. Заметим, что, если бы атомные функции не перекрывались, эта волновая функция была бы нормированной. Поскольку они на самом деле перекрываются, выписанная волновая функция точно не нормирована.

Подчеркнем, что использование трансляционной периодичности немедленно приводит нас к зонной картине. Волновые векторы ограничены пределами зоны Бриллюэна, так как классификация состояний с помощью любого, лежащего вне зоны Бриллюэна волнового вектора приводит к тем же точно коэффициентам и, следовательно, волновым функциям, которые получаются для волнового вектора, отличающегося от первого на вектор обратной решетки, но лежащего в первой зоне Бриллюэна. Мы приходим далее к тому, что каждое атомное состояние превращается в одну энергетическую зону. Таким образом, на основе этого приближения каждой энергетической зоне мы можем сопоставить атомное состояние, из которого она возникла (в дополнение к нумерации зон в соответствии с величиной их энергии, приводимой нами раньше). При более точном рассмотрении, когда учитывается более чем одно атомное состояние, описание становится менее прозрачным, хотя по-прежнему, оказывается, имеет смысл связывать с каждой зоной определенное состояние атома.

Исходя из полученной волновой функции, можно теперь сразу же найти среднее значение энергии:

$$\langle E \rangle = \frac{\int \psi_{\mathbf{k}, t}^*(\mathbf{r}) \left[-\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi_{\mathbf{k}, t}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}{\int \psi_{\mathbf{k}, t}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}, t}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}.$$

Мы записали потенциал в виде суперпозиции потенциалов, центрированных на отдельных атомах:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_j v(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j),$$

что в данном случае находится в полном соответствии с нашим предположением о волновых функциях. Мы можем далее записать

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \right] \psi_t(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) = \epsilon_t \psi_t(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j),$$

где ε_t — собственное значение энергии, отвечающей данному состоянию свободного атома. Тогда

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V\right)\psi_{k,t} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j \left[\varepsilon_t + \sum_{i \neq j} v(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)\right] \psi_t(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) e^{ik \cdot \mathbf{r}_j},$$

и среднее значение энергии оказывается равным

$$\langle E \rangle = \varepsilon_t + \frac{\frac{1}{N} \sum_{j,l} e^{ik \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_l)} \int \psi_t^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_l) \sum_{i \neq j} v(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \psi_t(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) d\tau}{\int \psi_{k,t}^* \psi_{k,t} d\tau}. \quad (2.39)$$

Мы видим, что возникающие поправки к энергии свободного атома малы, если волновые функции и потенциалы соседних атомов не слишком сильно перекрываются. В методе сильной связи это перекрытие считается малым. В низшем порядке по перекрытию знаменатель в соотношении (2.39) можно положить равным единице. Более того, резонно ожидать, что трехцентровые интегралы в (2.39) окажутся малыми по сравнению с двухцентровыми и их в сумме можно не учитывать. Тогда останутся только слагаемые с $l = j$ или $l = i$. Это не всегда может быть очень хорошим приближением, но именно так принято делать в методе сильной связи.

Рассмотрим сначала слагаемые с $l = j$:

$$\frac{1}{N} \sum_j \int \psi_t^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \sum_{i \neq j} v(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \psi_t(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) d\tau.$$

Каждое слагаемое представляет собой просто среднее значение потенциала (вычисленное с помощью атомных волновых функций), создаваемого на данном ионе всеми его соседями. В идеальном кристалле эта величина не зависит от j , так что сумма таких слагаемых по всем j , деленная на N , есть просто

$$\int \psi_t^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \psi_t(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \sum_{i \neq j} v(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) d\tau.$$

Поскольку потенциал каждого атома отвечает притяжению, написанная выше величина отрицательна и не зависит от волнового вектора рассматриваемого состояния. Она дает вклад в энергию связи кристалла и важна только для нее, в то время как к зонной структуре она имеет малое отношение.

Рассмотрим теперь слагаемые с $l = i$:

$$\frac{1}{N} \sum_{i \neq j, j} e^{ik \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)} \int \psi_t^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) v(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \psi_t(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) d\tau.$$

Опять-таки эта величина не зависит от j , и мы можем заменить деленную на N сумму по j одним слагаемым, выбрав один из векто-

ров r_j в качестве начала координат:

$$\sum_{r_i \neq 0} e^{-ik \cdot r_i} \int \psi_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) v(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \psi_i(\mathbf{r}) d\tau.$$

Это и есть как раз то зависящее от $\mathbf{k}$ слагаемое, которое дает интересующую нас зонную структуру. В приближении сильной связи часто предполагают, что основной вклад дают слагаемые, отвечающие ближайшим соседям, и только они принимаются во внимание.

Рассмотрим теперь простейший случай, когда энергетическая зона возникает из атомного s -состояния. Мы еще больше упростим задачу, предположив, что атомы образуют простую кубическую структуру. Обратимся к рассмотрению зависящего от $\mathbf{k}$ слагаемого в энергии, возникающего из-за перекрытия волновых функций ближайших соседей. Интеграл, фигурирующий в каждом слагаемом, есть

$$\lambda = \int \psi_i^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) v(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \psi_i(\mathbf{r}) d\tau,$$

и для s -состояний он совпадает для всех соседей. Зная атомные волновые функции, потенциал и расстояние между ближайшими соседями, можно найти величину λ . Тогда зависящая от k поправка примет вид (суммирование проводится по ближайшим соседям)

$$\lambda \sum e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} = 2\lambda (\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a).$$

Отметим, что учет вклада более далеких соседей приведет к дополнительным поправкам к энергии, также имеющим вид сумм косинусов. Основной вклад в интеграл дает обычно область, лежащая за последней пучностью обеих атомных волновых функций. Поэтому в силу того, что потенциал отвечает притяжению, параметр λ , как правило, отрицателен. На фиг. 55 представлено изменение энергии вдоль трех симметричных направлений зоны Бриллюэна простой кубической решетки. В качестве начала отсчета энергии взято собственное значение энергии отдельного атома, сдвинутое на не зависящую от волнового вектора поправку, связанную с перекрытием.

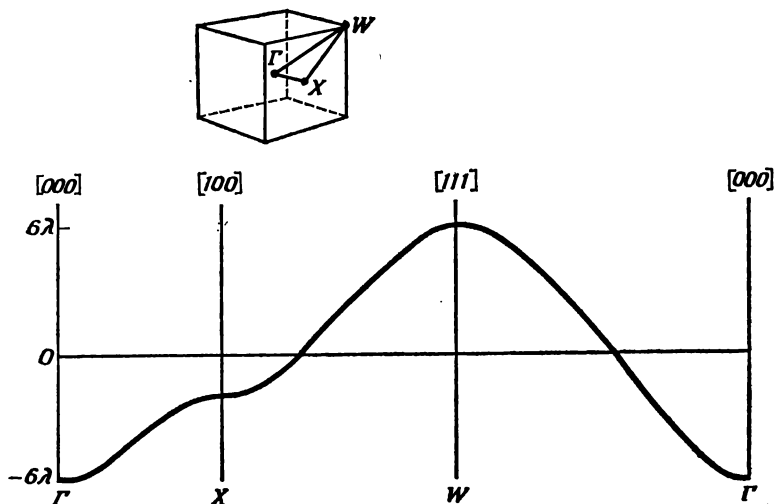
Можно убедиться в том, что энергия растет квадратично по мере отклонения волнового вектора от центра зоны, как это предсказывает $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ метод. Здесь тензор эффективной массы оказывается изотропным. Мы можем написать

$$E = 2\lambda \left(3 - \frac{k^2 a^2}{2} + \dots \right) = 6\lambda + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} + \dots,$$

где

$$\frac{m^*}{m} = -\frac{1}{\lambda} \frac{\hbar^2 (1/a)^2}{2m}.$$

При очень малом перекрытии волновых функций параметр λ мал, а эффективная масса велика. Этот результат вполне понятен физически. Если перекрытие волновых функций очень мало, то электрон мало подвижен. Если же перекрытие велико, масса становится малой, а электрон — очень подвижным. В то же время, если мы приближаемся к условиям, когда электрон очень подвижен, оказывается непригодным приближение сильной связи. В простых металлах поэтому, где, как мы знаем, электроны ведут себя как свободные, разложение для волновых функций в приближении



Ф и г. 55. Зона s-типа в простой кубической решетке, вычисленная в приближении сильной связи с учетом перекрытия волновых функций только ближайших соседей.

Горизонтальная линия есть центр тяжести зоны. Если на каждый атом приходится по одному электрону, то она совпадает с энергией Ферми.

сильной связи оказывается плохим. В ионных кристаллах, с другой стороны, перекрытие атомных волновых функций очень мало и атомные орбитали служат хорошим исходным приближением.

В рамках приближения сильной связи мы можем получить тензор эффективной массы, так же как и с помощью $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ метода. Кроме того, мы получаем слагаемые высших порядков по k . Два эти приближения, однако, дают две совершенно разные, хотя и дополняющие друг друга картины происхождения эффективных масс. $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ метод связывает эффективные массы с запрещенными зонами и делает понятным возникновение малых масс. Метод сильной связи связывает эффективные массы с перекрытием атомов и делает понятным возникновение очень больших масс.

2. Зонная структура и связь в ионных кристаллах

Рассмотрим, например, электронные состояния в хлористом натрии. Представим себе сначала атомы натрия и хлора, расположенные в той же структуре, что и в хлористом натрии, но с очень большими межатомными расстояниями (фиг. 56). В основном состоянии как атом натрия, так и атом хлора нейтральны; удаление одного электрона из натрия и перенос его для создания иона хлора

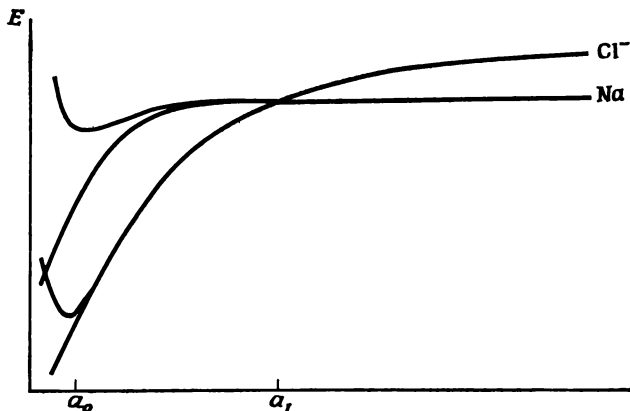


к атому хлора в направлении, обратном направлению электрического поля ядра натрия, требуют заметной энергии. С другой стороны, с уменьшением расстояния между атомами необходимая для этого энергия становится меньше, потому что просто уменьшается то расстояние, на которое нужно перенести электрон. К тому же, ионизуя все атомы натрия, мы в то же время несколько выигрываем в энергии, так как переносим электрон в узел решетки с хлором, окруженный теперь со всех сторон положительными ионами натрия. Таким образом, даже до того, как начинается перекрытие волновых функций и формирование зонного спектра, более стабильной оказывается электронная конфигурация, отвечающая ионам хлора и натрия. Это схематически иллюстрируется на фиг. 57, на которой представлена зависимость сдвига энергетических уровней электронов от межатомного расстояния a .

Отметим, что ион хлора имеет электронную конфигурацию аргона. Кривая, помеченная символом Cl^- , отвечает $6N$ -кратно вырожденному состоянию (N — число атомов хлора в кристалле), так что имеется как раз столько электронов, сколько нужно для заполне-

ния соответствующих состояний, коль скоро валентный электрон каждого атома натрия перешел на атом хлора.

При дальнейшем уменьшении межатомного расстояния a волновые функции атомов хлора начинают перекрываться, и эти состояния расширяются в зоны. Они превращаются в валентные зоны, и все состояния оказываются заполненными. Одновременно расширяются в зоны и состояния атомов натрия, которым теперь отвечают незанятые состояния системы. Они образуют зоны проводимости, пустые в основном состоянии. В конце концов энергия электронов



Ф и г. 57. Схема образования зон в NaCl.

При межатомных расстояниях, меньших a_1 , выгодно образование ионов. При еще меньших расстояниях происходит перекрытие атомных волновых функций и образуются зоны, которые можно описывать в приближении сильной связи. Действительное межатомное расстояние равно a_0 .

атомов хлора начнет возрастать просто потому, что из-за уменьшения объема увеличивается кинетическая энергия, отвечающая этим состояниям. Реальный кристалл становится равновесным, когда достигается минимум полной энергии. Эту точку на диаграмме мы обозначили как a_0 . Энергия связи таких кристаллов есть как раз та энергия, которая выигрывается при соединении свободных атомов в ионный кристалл. Оказывается, что с хорошей точностью она равна энергии, необходимой для переноса электрона от свободного атома натрия на свободный же атом хлора и построения из перенесенных из бесконечности ионов натрия и хлора, рассматриваемых просто как точечные положительные и отрицательные заряды, ионного кристалла наблюдаемой конфигурации. Это соответствует фиг. 57.

Энергетическую зону, возникающую из $3s$ -состояния атома натрия, можно приближенно описать как s -зону, построенную для соответствующей кристаллической структуры, что изображено на фиг. 55. В ионном кристалле эта (незанятая) s -зона натрия

будет лежать на несколько вольт выше заполненных $3p$ -зон хлора. Величину щели можно получить по измерениям оптического поглощения в хлористом натрии. Поглощение возникает при переходе электронов из валентной зоны в s -зону проводимости. О такого рода возбуждении мы говорим как об электроне в зоне проводимости и дырке в валентной зоне.

Как показано в задаче 20 гл. II, в простом кубическом кристалле три p -состояния, вырожденные для свободного атома, расширяются в три зоны. Более точные вычисления показывают, что s - и p -состояния несколько смешиваются. Тем не менее подробные вычисления для таких изоляторов, как хлористый натрий, приводят к узким валентным зонам, носящим в основном характер отдельных атомных состояний, отвечающих соответствующим ионам.

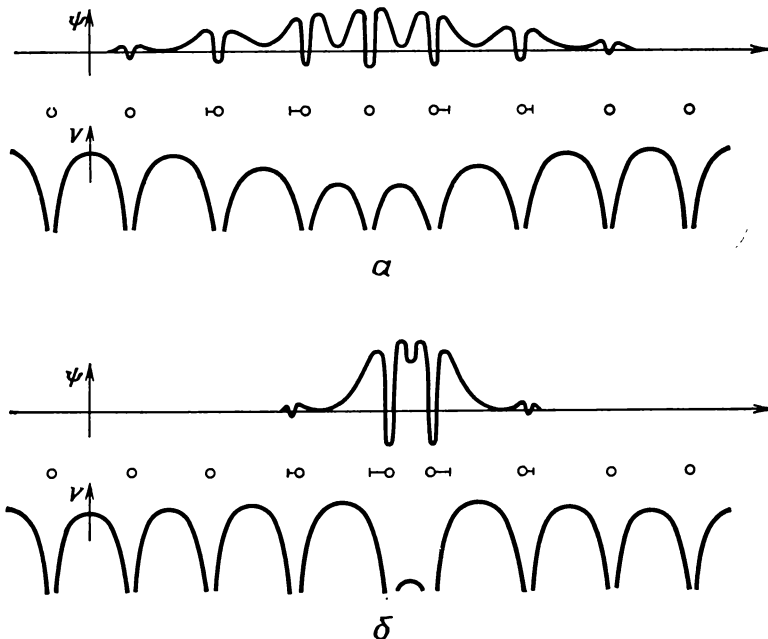
3. Поляроны и самозахват электронов

Даже если энергетические состояния изоляторов и вычисляются с помощью достаточно точных методов, здесь имеются определенные сложности, приводящие к возникновению вопросов, касающихся применимости этих расчетов для реальных систем. Прежде всего между электроном и ионами имеется очень сильное кулоновское взаимодействие. Поэтому сама решетка в присутствии электрона оказывается деформированной. Здесь мы будем рассматривать эту систему классически. Как можно построить квантовомеханическое ее описание, мы узнаем в гл. IV при обсуждении электрон-фононного взаимодействия. Мы увидим, что такую деформацию можно представить как виртуальное испускание и поглощение квантов решеточных колебаний. Теперь же можно представлять себе, что электрон, находящийся в зоне проводимости хлористого натрия, подтягивает к себе ближайшие ионы натрия и оттесняет ионы хлора. Изменение электростатической энергии линейно по смещениям ионов, в то время как изменение упругой энергии квадратично по ним (поскольку решетка находилась в равновесии до появления в ней лишнего электрона). Таким образом, деформация всегда приводит к выигрышу в энергии.

Существуют два различных пути возникновения такой деформации. Если смещения ионов малы и их испытывает большое число ионов, что характерно для деформации, вызываемой электронами в зонах проводимости, то, очевидно, полная энергия лишнего электрона (включающая энергию смещений) совершенно не зависит от его координаты. Таким образом, электрон в зоне проводимости может двигаться под действием приложенных электромагнитных полей, а поле деформации будет перемещаться вместе с ним. Такой электрон называется *поляроном* (фиг. 58). В противоположном случае, если смещения ближайших ионов достаточно велики, уменьшение энергии может существенным образом зависеть от того, нахо-

дится ли электрон между ионами (по-прежнему рассматриваемыми классически) или там, где расположен ион. Это может привести к связыванию (или самозахвату) электрона в определенной области кристалла; выяснение деталей такого связывания требует квантовомеханического подхода.

Наиболее широко известным примером самозахвата служит дырка, связанная с двумя соседними ионами хлора. Эти ионы смещаются и вместе с дыркой образуют ион Cl_2^- . Движение электронов



Ф и г. 58. Деформация решетки в изоляторах.

В случае *a* смещения меняются от иона к иону очень слабо и электрон можно представить себе в виде волнового пакета, распределенного по большому числу межатомных расстояний, причем движение пакета через кристалл сопровождается деформацией. Если такой деформации подвергается полярный кристалл, то это и есть полярон. В случае *b* деформация сильно локализована и пакет лишен возможности уйти от центра деформации. Такой самозахват свойствен валентным зонам изоляторов, в которых в силу их узости возможна локализация с малым увеличением энергии.

(и в равной степени дырки) значительно быстрее характерных частот ионов, так что электрон, попадая в соседнюю область, «видит» недеформированную решетку ионов, которой отвечает большая энергия. *Самозахваченная дырка* становится неподвижной из-за деформации решетки и не может давать вклад в электропроводность.

Самозахват электрона или дырки представляет собой интересный пример ситуации, в которой соображения симметрии и теория

групп могут привести к неправильным результатам. В зонной картине мы исходим из трансляционной периодичности системы, предполагая, что гамильтониан обладает той же периодичностью, и получаем в результате блоховские состояния, однородно распределенные по всему кристаллу, а следовательно, и плотность заряда, имеющую ту же периодичность. Это самосогласованный результат. Однако может случиться, что решетка деформируется, периодичность нарушается и возникают локализованные состояния, которые сами и поддерживают эту деформацию. Подобным же образом в некоторых непериодических вначале системах электронов возможно возникновение антиферромагнетизма. Обе приведенные ситуации отвечают случаям *нарушения симметрии* (broken symmetry).

Когда деформации достаточно малы и распространяются на большие расстояния, так что возбуждение системы подвижно, можно по-прежнему пользоваться представлениями об энергетических зонах. Полярон, однако, имеет энергию, меньшую энергии чисто электронного возбуждения, и, стало быть, требует меньшей энергии активации для своего образования. Кроме того, величина уменьшения энергии зависит от скорости электрона и, значит, от его волнового вектора. Поэтому «зонная структура» такого возбуждения изменяется вследствие деформации решетки. Это ясно с физической точки зрения, поскольку движущийся электрон несет с собой поляризационную *шубу*, и можно ожидать, что его динамика изменяется.

Электроны во всех твердых телах «одеты» подобной деформацией решетки. Однако термин «полярон» используется применительно только к ионным кристаллам. Об электронах в других системах говорят как об «одетых». Случай полярона отвечает сильной связи электрона с «полем» решетки и требует специальных методов анализа. Эффективная масса полярона изменяется в 2 или 3 раза по сравнению с массой электрона. В неполярных кристаллах связь намного слабее и изменения массы интереса не представляют. В простых металлах это одевание приводит к рассмотренному уже ранее изменению массы плотности состояний. Во многих случаях можно представлять себе результат одевания электронов просто как модификацию зонной структуры возбуждений. Более подробно задачу о связи электрона с решеткой мы рассмотрим при обсуждении взаимодействия электронов с фононами.

4. Переход Мотта и молекулярные кристаллы [40]

При анализе состояния изоляторов возникает еще одна трудность. Она проявляется при использовании приближения самосогласованного поля, представляющего собой основу для нахождения энергетических зон. Это приближение может стать совершенно неприменимым, когда энергетические зоны достаточно узкие и соответствующи-

щие эффективные массы велики. Подобная ситуация характерна для молекулярных кристаллов, таких, как кристаллы CO_2 , и инертных газов. Мы увидим, что для них наиболее подходящим оказывается описание, основывающееся не на зонной картине, а на представлении о свободных молекулах, связанных силами Ван-дер-Ваальса. Следствием неприменимости зонных представлений является, как уже говорилось в п. 1 настоящего параграфа, и локализация валентных состояний.

Попытаемся понять источник трудностей, возникающих при рассмотрении случая очень сильной связи. Подходящим примером для этого мог бы служить кристалл, построенный из атомов инертных газов. Однако будет проще обратиться к системе с одним электроном на атом. Пусть атомы водорода расположены в виде кубической решетки с настолько большими межатомными расстояниями, что можно пренебречь перекрытием волновых функций. Тогда одноэлектронные состояния можно представить в виде атомных функций отдельных атомов: $\psi_{1s}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$. В силу большого межатомного расстояния волновые функции, центрированные на различных узлах решетки, ортогональны. Вместо этих волновых функций можно взять функции (2.38), отвечающие приближению сильной связи. Они также взаимно ортогональны и в пренебрежении перекрытием всем им отвечает одна и та же энергия. С одноэлектронной точки зрения и та и другая системы функций представляют собой просто различные линейные комбинации вырожденных состояний и в равной степени могут служить хорошими исходными базами.

Напишем теперь волновую функцию N электронов для кристалла с N узлами. Среднее значение числа электронов на любом атоме одинаково (и равно единице) при любом выборе волновой функции; это же относится и к среднему значению любого одноэлектронного оператора. Если, однако, нас интересует вероятность нахождения на одном атоме *двух* электронов, то эта величина окажется зависящей от выбранной нами системы волновых функций. Используя атомные функции, мы получаем, что она точно равна нулю. Используя же систему функций, отвечающих приближению сильной связи, мы найдем, что эта величина конечная. Подобным же образом средние от любого двухэлектронного оператора оказываются различными.

Особый интерес представляет двухэлектронный оператор, отвечающий электрон-электронному взаимодействию (в приближении самосогласованного поля он заменяется одноэлектронным потенциалом). Полный гамильтониан нашей системы складывается из кинетической энергии электронов, электрон-ионного взаимодействия (обе эти величины описываются одноэлектронными операторами) и электрон-электронного взаимодействия, представляющего собой двухэлектронный оператор. Можно поставить вопрос: какая многоэлек-

тронная волновая функция лучше всего описывает реальную систему с большим (в отличие от случая применимости приближения самосогласованного поля) электрон-электронным взаимодействием? На этот вопрос можно ответить, воспользовавшись вариационным методом и выбрав такую волновую функцию, которой отвечает наименьшее среднее значение гамильтониана: $\langle \psi | H | \psi \rangle / \langle \psi | \psi \rangle$. Ясно, что в решетке, где нет перекрытия, средние значения одноэлектронных операторов будут одинаковыми для обеих волновых функций, а среднее значение электрон-электронного взаимодействия окажется меньшим для атомной волновой функции, для которой характерно то, что два электрона не могут находиться в одном узле.

Правильная волновая функция основного состояния многоэлектронной системы представляет собой произведение атомных одноэлектронных функций, а не линейную комбинацию волновых функций в приближении сильной связи. В этом предельном случае очень сильной связи приближение сильной связи оказывается неприменимым.

Если мы начнем теперь уменьшать межатомные расстояния так, что атомные волновые функции начнут перекрываться, то при выборе базиса в виде блоховских функций появится выигрыш в энергии уже за счет одноэлектронных слагаемых энергии. В конечном итоге мы выигрываем и в полной энергии, и основное состояние будет описываться произведением не одноатомных, а блоховских функций. Мотт предположил, что этот переход, называемый *переходом Мотта*, происходит резко (хотя это точно и не установлено).

Отметим, что с той стороны от моттовского перехода, где плотность мала, мы не можем ввести эффективную массу. Более того, в системе не может протекать ток, если только не происходит ионизация одного из атомов. Наконец, связь в такой системе обусловлена только силами Ван-дер-Ваальса. С той же стороны перехода, где плотность больше, эффективная масса существует, хотя она и может быть очень большой. Ток имеет возможность течь без преодоления энергии активации и проводимость, таким образом, отлична от нуля. Наконец, можно полагать, что энергия связи обусловлена слагаемыми, возникающими вследствие перекрытия волновых функций, как это уже описывалось при обсуждении приближения сильной связи.

В результате всего сказанного электронные состояния кристаллов инертных газов и состояния внутренних оболочек всех твердых тел следует представлять себе как состояния атомного типа. Кроме того, на основе представлений о переходе Мотта для валентной зоны можно хорошо описывать свойства изоляторов с сильной ионной связью, о которых шла речь в начале настоящего параграфа.

5. Экситоны [41]¹⁾

В изоляторах и полупроводниках появляется еще одно усложнение, вытекающее из того, что приближение самосогласованного поля перестает работать. Это усложнение приводит к хорошо знакомому явлению. Когда электрон забрасывается в зону проводимости, в валентной зоне остается незанятое состояние. Как мы выяснили при изучении зонной структуры полупроводников, эта дырка в валентной зоне заряжена положительно. Таким образом, возбужденный электрон движется в поле положительно заряженной дырки. Если для описания кристалла годятся блоховские состояния, то мы можем представлять себе электрон и дырку вращающимися друг относительно друга, как в позитронии или атоме водорода. Такая связанная пара называется *экситоном*. Это сугубо многочастичный эффект, который не может появиться в приближении самосогласованного поля, где предполагается, что каждый электрон «видит» средний потенциал, обладающий трансляционной периодичностью решетки.

Интересно продвинуться несколько дальше, чтобы увидеть, какова энергия связи экситона в таком типичном полупроводнике, как германий. Мы будем полагать, что легкий электрон (среднее геометрическое от двух одинаковых поперечных и одной продольной массы равно 0,22) движется относительно несколько более тяжелой дырки. Поскольку размер орбиты окажется больше, чем межатомное расстояние, электрон-дырочное взаимодействие надлежит уменьшить, разделив его на макроскопическую диэлектрическую постоянную, равную для германия 16. [Мы увидим, что эта процедура самосогласованная, если учтем, что боровский радиус основного состояния есть $\hbar^2 \kappa / m^* e^2$, где κ — диэлектрическая постоянная. Полагая $m^* = m/5$, находим, что его величина составляет 80 атомных расстояний (42 Å). Это много больше межатомных расстояний.]

Каковы волновые функции таких связанных состояний, мы узнаем подробно при изучении примесей в полупроводниках. Однако уже теперь можно качественно установить форму экситонных функций. Из-за больших характерных размеров экситона можно пользоваться представлениями о волновых пакетах и ввести координату относительного движения $\mathbf{r}$, определяющую расстояние между электроном и дыркой. Тогда связанному состоянию будет отвечать водородоподобная волновая функция $\Phi(\mathbf{r})$. Кроме того, если ввести координату центра масс $\mathbf{R}$, то собственную функцию можно представить в форме

$$\Psi_{\text{ex}} = \Omega^{-1/2} \Phi(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}}.$$

¹⁾ См. также [69, 70]. — Прим. ред.

Эта собственная функция обладает трансляционной симметрией собственных состояний идеального кристалла. Состоянию с $k = 0$ отвечает покоящийся экситон; состояниям с k , не равным нулю, отвечает движущийся экситон; стационарное $1s$ -состояние описывает экситон с наименьшей энергией.

Энергия связи экситона в $(m^*/m)\kappa^{-2}$ раз меньше энергии связи атома водорода, что дает примерно 0,01 эВ. В типичных полупроводниках экситоны в принципе существуют, однако они полностью ионизованы при всех температурах, за исключением лишь очень низких. По этой причине они практически совершенно несущественны в полупроводниках, и данное нами ранее зонное описание электронных состояний оказывается вполне достаточным¹⁾.

В типичных изоляторах, с другой стороны, массы больше, а диэлектрические постоянные, как правило, близки к 5. Таким образом, вычисленный так же, как и раньше, радиус основного состояния оказывается порядка межатомного расстояния и поэтому использование диэлектрической постоянной становится необоснованным. Для изучения экситона мы должны использовать совершенно иное приближение. Это иное приближение имеет близкое отношение к картине сильной связи, и такое сильно связанное состояние носит название *экситона Френкеля*.

Рассмотрим простейший случай — кристалл инертного газа. Заполненные состояния атома инертного газа при образовании кристалла не претерпевают серьезных искажений. В этом случае, как мы уже показывали выше, связь кристалла обусловлена не перекрытием, а простым взаимодействием Ван-дер-Ваальса. (Между прочим, само это взаимодействие представляет собой эффект сугубо многоэлектронный и потому приближением самосогласованного поля не описываемый.) Следовательно, основное состояние кристалла инертного газа можно представлять себе как заполнение индивидуальными электронами атомных орбиталей индивидуальных атомов инертного газа. Возбужденному состоянию системы отвечает переход электрона в возбужденное состояние отдельного атома, например переход на $3s$ -орбиталь атома неона. Такое возбуждение нельзя описывать с помощью одноэлектронной волновой функции, так как важно учесть, что в возбужденном атоме электрон в $2p$ -состоянии отсутствует. Для простоты мы представили многоэлектронную волновую функцию в виде произведения волновых функций, хотя для получения должным образом антисимметризованной линейной комбинации таких произведений потребовалось бы очень небольшое обобщение. Состояние, отвечающее одному электрону, возбужденному на j -м атоме неона, можно представить

¹⁾ При этом, конечно, речь идет не об оптических свойствах (см. ниже). — *Прим. ред.*

в виде

$$\Psi = \psi_j^{(*)} \prod_{i \neq j} \psi_i,$$

где $\psi_j^{(*)}$ — десятиэлектронная волновая функция возбужденной конфигурации атома неона, находящегося в j -м узле, а ψ_i — десятиэлектронная волновая функция невозбужденного атома неона в i -м узле. Это состояние не удовлетворяет требованиям трансляционной симметрии. Можно, однако, получить собственные состояния оператора трансляций, беря в качестве экситонной волновой функции линейную комбинацию этих возбужденных состояний, подобную той, которая используется в приближении сильной связи:

$$\Psi_{\text{ex}} = N^{-1/2} \sum_j (\psi_j^{(*)} \prod_{i \neq j} \psi_i) e^{i\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}j}.$$

Как и в случае экситона в полупроводнике, это состояние может описывать распространяющееся возбуждение, и его энергия, хотя и слабо, будет зависеть от волнового вектора.

Отметим, что мы имеем дело с линейной комбинацией атомных волновых функций, которые для каждого атома суть волновые функции всех электронов данного атома. В противоположность этому в методе сильной связи мы строим линейные комбинации одноэлектронных волновых функций. Поэтому если мы конструируем волновой пакет из волновых функций в приближении сильной связи, это означает, что мы локализуем плотность заряда в области, занятой пакетом. Если же, с другой стороны, мы образуем линейную комбинацию экситонных волновых функций, то в области пакета мы локализуем не заряд, а энергию. Экситон, таким образом, не может сам по себе переносить заряд, он может переносить по кристаллу энергию, в то время как одноэлектронные состояния в приближении сильной связи могут переносить как заряд, так и энергию. Экситоны изоляторов вносят вклад в теплопроводность, но не приводят к электропроводности.

По аналогии с результатом приближения сильной связи энергия экситона равна, грубо говоря, энергии атомного возбуждения. Энергия же свободного электрона в зоне проводимости порядка энергии ионизации атома. Если учесть вандерваальсовское диполь-дипольное взаимодействие между атомами, мы получим закон дисперсии экситонов в кристаллах инертных газов, аналогично тому, как это делается в приближении сильной связи. Экситоны в ионных кристаллах сродни экситонам в кристаллах инертных газов в большей степени, чем экситонам в полупроводниках, хотя их теория и не столь проста.

В последнее время возник интерес к возможности существования новой фазы в твердых телах, называемой *экситонный изолятор* [42]¹⁾. Представим себе полупроводник с малой запрещенной зоной.

¹⁾ См. также [71].— *Прим. ред.*

Энергия, необходимая для создания экситона, равна разности энергии запрещенной зоны и энергии связи экситона. Если, однако, запрещенная зона достаточно мала, эта разность может оказаться отрицательной и система будет неустойчивой относительно образования экситонов. Такого рода неустойчивость очень похожа на неустойчивость относительно образования куперовских пар, которая будет рассмотрена в связи с возникновением сверхпроводящего состояния. Основное состояние системы можно построить подобно тому, как строится сверхпроводящее состояние. Это новое состояние — экситонный изолятор — опять-таки оказывается непроводящим. Однако оно под действием давления или изменения температуры может претерпевать фазовый переход в полупроводниковое или полуметаллическое состояние. Было рассмотрено несколько систем, которые могут быть экситонными изоляторами, однако ни для одной из них не было доказано, что она таковым является.

6. Функции Ваннье [43]

Хотя метод сильной связи обладает большой эвристической простотой, при попытках использовать его как количественный метод возникают серьезные трудности. Часть этих трудностей связана с тем, что волновые функции в приближении сильной связи (2.38) не ортогональны друг другу. Построив, например, два состояния с одинаковыми волновыми векторами, но базирующиеся на различных атомных состояниях, легко обнаружить, что вследствие перекрытия такие состояния не ортогональны. Этой трудности можно избежать, взяв нужную линейную комбинацию атомных орбиталей различных атомов, такую, чтобы обратились в нуль интегралы перекрытия. Существует систематический метод получения этого результата — метод функций Ваннье. Мы займемся здесь ими между прочим — нигде в дальнейшем изложении они использоваться не будут.

Эти функции получаются сначала, опять-таки исходя из точного решения задачи на собственные значения. Представим решение для n -й зоны в виде блоховской функции

$$\psi_k^{(n)}(\mathbf{r}) = u_k^{(n)}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}.$$

Заметим, что в этом случае функция $u_k^{(n)}$ нормирована на полный объем, а не на объем кристаллической ячейки, как в § 6. Тогда функция Ваннье, связанная с j -м атомом и n -й зоной, строится в виде

$$a_n(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k u_k^{(n)}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)}$$

или

$$a_n(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}}^{(n)}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad (2.40)$$

где суммирование проводится по всем $\mathbf{k}$ из зоны Бриллюэна. Во втором выражении мы перенесли начало координат на j -й атом, воспользовавшись тем, что функция $u_{\mathbf{k}}^{(n)}(\mathbf{r})$ переходит в саму себя при трансляции на период решетки. (В действительности функции Ваннье связаны с примитивной ячейкой, однако в простой структуре с одним атомом на ячейку они могут быть связаны с одним атомом.)

Можно, конечно, совершить и обратное преобразование, с тем чтобы собственные функции выразить через функции Ваннье:

$$\psi_{\mathbf{k}}^{(n)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j a_n(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j}.$$

Это выражение имеет форму волновой функции в приближении сильной связи, где $a_n(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$ играет роль атомной функции, однако в противоположность решению в приближении сильной связи такие решения точные и, следовательно, взаимно ортогональны. В том, что функции Ваннье, центрированные на различных узлах или возникающие из различных зон, взаимно ортогональны, можно убедиться непосредственно. В самом деле,

$$\begin{aligned} & \int a_n^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) a_m(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) d\tau = \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i - \mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}_j)} \int \psi_{\mathbf{k}'}^{(n)*}(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}}^{(m)}(\mathbf{r}) d\tau = \delta_{ij} \delta_{nm}. \end{aligned}$$

Функции Ваннье локализованы, но локализованы не столь сильно, как атомные функции. Мы можем попытаться составить себе некоторое представление об их локализации; для этого построим функции Ваннье, полагая в первом приближении блоховские функции не зависящими от волнового вектора. В выражении (2.40) нужно провести интегрирование по всем $\mathbf{k}$ в пределах зоны Бриллюэна. Если заменить ее сферой некоторого радиуса k_0 , так чтобы

$$\frac{\Omega}{(2\pi)^3} \frac{4}{3} \pi k_0^3 = N,$$

то легко получить

$$\begin{aligned} a_n(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} u^{(n)}(\mathbf{r}) \int_0^{k_0} d^3k e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = \\ &= 3 \sqrt{N} u^{(n)}(\mathbf{r}) \left(-\frac{\cos k_0 r}{(k_0 r)^2} + \frac{\sin k_0 r}{(k_0 r)^3} \right), \end{aligned}$$

где r отсчитывается от того узла, на котором центрирована функция Ваннье. Таким образом, функция Ваннье при малых r пропорциональна $u^{(n)}(r)$, а при больших r уменьшается как $-\cos k_0 r / (k_0 r)^2$ и модулирована при этом функцией $u^{(n)}(r)$.

Мы получили осциллирующую и распространяющуюся на большие расстояния волновую функцию. Основная причина этой столь большой протяженности, однако, связана с приближением, согласно которому мы пренебрегли изменениями $u_k^{(n)}$ с k . В соответствии же с проведенным нами анализом группы трансляций два состояния, лежащие на противоположных гранях зоны Бриллюэна, которые отличаются друг от друга вектором обратной решетки, эквивалентны. Поэтому настоящая собственная функция ψ_k плавно переходит сама в себя, как только достигает противоположной грани зоны. Пренебрегая же изменением $u_k^{(n)}$ с k , мы ввели резкий скачок волновой функции на гранях зоны. И именно этот разрыв непрерывности и привел к возникновению распространяющихся на большие расстояния осцилляций. Аккуратно вычисленные функции Ваннье оказываются довольно хорошо локализованными в пределах одной кристаллической ячейки (Вайнрайх [43], показал, что они убывают быстрее любой степени $1/r$), хотя, конечно, они и проникают в соседние ячейки, коль скоро имеется перекрытие соответствующих атомных функций.

Мы нашли, что каждой зоне соответствует одна функция Ваннье, отвечающая данной ячейке кристалла. Если речь идет о кристаллах с двумя атомами в примитивной ячейке, т. е. о таких, как кремний, то для получения состояний, связанных с индивидуальными *атомами*, можно брать линейные комбинации функций Ваннье, относящихся к паре зон. В кремнии мы можем вместо этого взять линейную комбинацию функций четырех занятых валентных зон и получить аналог используемых в квантовой химии «связывающих орбиталей» или взять линейную комбинацию незаполненных зон и получить таким образом «антисвязывающие орбитали».

Интересно отметить, что если построить слэтеровский детерминант из всех функций Ваннье, относящихся к занятым зонам, то такая многоэлектронная волновая функция окажется математически эквивалентной слэтеровскому детерминанту, построенному из соответствующих блоховских волновых функций. Таким образом, если речь идет о заполненных зонах идеального кристалла, то выбирать базис мы можем по своему усмотрению.

Ситуация оказывается иной, если удалить один электрон. Собственные функции системы (в приближении Хартри — Фока) представляют собой слэтеровский детерминант, в котором нет одного *зонного* состояния. Поскольку функции Ваннье суть линейные комбинации блоховских функций, отвечающих различным энергиям, они сами по себе не могут быть собственными функциями оператора энергии.

Если, с другой стороны, мы удалим из кристалла один атом, то состояние получившейся системы лучше описывать, опуская в слэтеровском детерминанте соответствующие функции Ваннье. Тем не менее и такая процедура приближенная.

Функции Ваннье позволяют нам сформулировать строгие утверждения, представляющие собой аналоги тех приближенных утверждений, которые можно получить в методе сильной связи.

Однако проводить точные вычисления с хорошими и точными функциями Ваннье, имеющими очень сложную структуру, было бы чрезвычайно трудно.

§ 8. ПРИМЕСНЫЕ СОСТОЯНИЯ

В этом месте было бы естественно перейти к обсуждению переходных металлов — четвертой категории кристаллов. Однако их энергетический спектр мы рассмотрим позже. Одну из центральных идей, использование которой оказывается очень полезным при изучении зонной структуры переходных металлов, можно очень легко понять, если обратиться к представлениям о примесных состояниях, поэтому сначала мы изучим эту проблему.

До сих пор мы занимались изучением кристаллов, обладающих трансляционной симметрией, так что их электронные состояния описывались на языке блоховских функций. Ясно, что реальные кристаллы содержат дефекты и ограничены поверхностями, а это разрушает идеальную периодичность. Интересно выяснить, к каким изменениям электронных состояний приводит присутствие такого рода несовершенств.

1. Описание на основе приближения сильной связи

Простейшей ситуацией является та, которая возникает в изоляторе, когда один из его собственных ионов заменен примесным. Резонно предположить, что здесь мы можем использовать приближение сильной связи.

Предположим сначала, что атомные состояния примесного иона достаточно сильно отличаются от состояний иона основного кристалла. Тогда можно ожидать, что примесное состояние лежит между энергетическими зонами чистого материала и вычисляется на основе приближения сильной связи. Действуя в духе приближения сильной связи, мы будем искать волновую функцию примесного состояния в виде волновой функции свободного иона. Энергия же этого состояния будет сдвинута вследствие влияния кристалла, в который этот ион внедрен. Сдвиг энергии обусловлен действием на примесный ион потенциалов соседних ионов, так как последние

перекрывают ион примеси. Его можно найти точно тем же методом, который используется в приближении сильной связи. Заметим, что если атомные уровни были вырождены (например, если это d -состояние), то такое вырождение может быть частично снято вследствие анизотропии потенциала соседних ионов. Это и есть то снятие вырождения за счет действия кристаллического поля, которое мы рассматривали в гл. I с помощью теории групп; одна лишь симметрия указывала нам, каким будет такое расщепление. Конечно же, для вычисления величины этого расщепления необходимо использовать выражение для самого действующего потенциала. В случае ионных кристаллов разумно приближенно считать последний просто кулоновским потенциалом, создаваемым зарядом этих ионов.

Запишем потенциал, возникающий от соседей, в виде

$$V_{cf}(\mathbf{r}) = \sum_{j \neq 0} (\pm) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}|},$$

где знак каждого из слагаемых зависит от знака иона, а $\mathbf{r}_j$ отсчитывается от той точки, где находится примесь. Это есть приближение *кристаллического поля*, которое «видит» примесь. Если изучаемые примесные состояния возникают из атомных d -состояний с энергией E_d , каждую примесную волновую функцию ψ_n можно представить в виде линейной комбинации пяти вырожденных атомных состояний:

$$\psi_n = \sum_m a_{nm} \psi_d^{(m)}(\mathbf{r}). \quad (2.41)$$

Подставляя это выражение в уравнение Шредингера

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_d(\mathbf{r}) + V_{cf}(\mathbf{r}) \right] \psi_n = E_n \psi_n,$$

где $V_d(\mathbf{r})$ — потенциал свободного атома примеси, умножая это уравнение слева на $\psi_d^{(m')*}(\mathbf{r})$ и интегрируя результат по объему, получаем

$$\sum_m H_{m'm} a_{nm} = E_n a_{nm'}.$$

Здесь матрица гамильтониана

$$H_{m'm} = E_d \delta_{m'm} + \langle m' | V_{cf} | m \rangle.$$

Ее диагонализация и дает энергетические уровни иона в кристалле.

Этот расчет можно улучшить, если включить в разложение (2.41) для ψ_n большее число слагаемых. Можно, в частности, включить в него и орбитали соседних атомов. Это просто увеличит размер матрицы гамильтониана, причем недиагональные ее элементы окажутся в точности подобными интегралам перекрытия, фигурирующим в методе сильной связи:

$$O_{jn} = \langle j | V_d(\mathbf{r}) + V_j(\mathbf{r}) | n \rangle,$$

где V_j — потенциал j -го соседа, а $\psi_j = |j\rangle$ — соответствующая атомная орбиталь, энергию которой мы обозначим через E_j . Если такого рода поправки малы, их можно учесть с помощью теории возмущений и не проводить диагонализацию полученной большей матрицы. Тогда примесное состояние будет описываться функцией

$$\psi'_n = \psi_n + \sum_j \frac{O_{jn}}{E_n - E_j} \psi_j,$$

которая захватывает и соседние ионы. Эта поправка дает дополнительный сдвиг энергии E_n второго порядка по интегралам перекрытия.

Такое разложение годится только тогда, когда выполняется неравенство

$$O_{jn} \ll E_n - E_j,$$

определяющее возможность использования приближения, отвечающего учету одной орбитали. Если невозмущенный уровень примеси близок к энергетическим уровням изолятора в приближении сильной связи (степень близости определяется в энергетическом масштабе интегралов перекрытия), то такое приближение перестает быть справедливым и мы возвращаемся к необходимости рассматривать большую матрицу. В частности, такая ситуация возникает, если примесный уровень лежит внутри разрешенной зоны изолятора, в котором рассматриваемая примесь находится. Тогда примесные состояния следует рассматривать как резонансные, что будет сделано в п. 5 настоящего параграфа.

2. Донорные и акцепторные уровни в полупроводниках

Сначала мы рассмотрим примеси в полупроводниках простейшего типа. Пусть, например, один из атомов кристалла германия замещен атомом мышьяка. В самом грубом приближении можно пренебречь разницей в потенциалах, создаваемых атомами мышьяка и германия. Тогда после такого замещения зонная структура останется неизменной. Мышьяк имеет на один электрон больше, чем германий, поэтому в кристалле появится лишний электрон, который с необходимостью попадет в зону проводимости. Потенциал мышьяка, однако, не совсем такой, как у германия; заряд ядра иона мышьяка на единицу больше, поэтому появится дополнительный положительный заряд, локализованный на ионе мышьяка. Это напоминает ту картину, которая была построена для экситонов в германии. И действительно, энергии связывания электрона на положительном заряде и в экситон оказываются в этих двух случаях в основном одинаковыми.

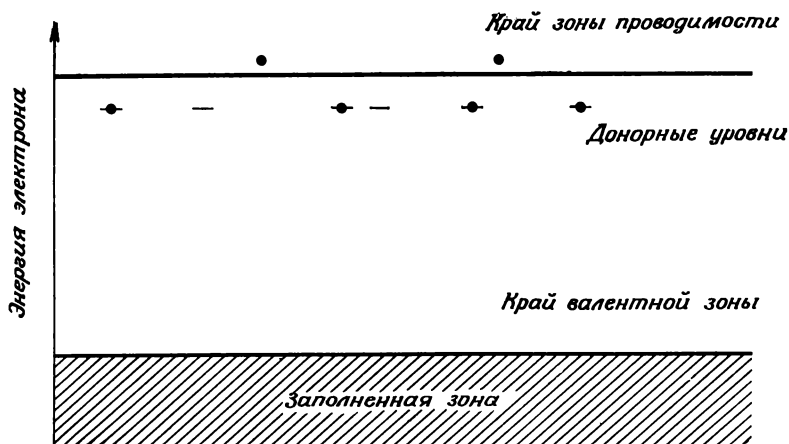
Кроме того, внутренние оболочки мышьяка несколько отличаются от внутренних оболочек германия, поэтому слегка отличается и взаимодействие с ними электрона. В точном расчете энергии связи дополнительного электрона на атоме мышьяка должно учитываться и это малое отличие в потенциалах внутренних оболочек, однако главная разница связана с кулоновским потенциалом, возникающим вследствие дополнительного положительного заряда. Как и в случае экситона, выясняется, что энергия связи электрона составляет величину около 0,01 эВ.

И здесь эти состояния оказываются ионизованными при всех температурах, за исключением лишь самых низких, и наша исходная картина, в которой каждый атом мышьяка, внесенный в кристалл, поставляет в зону проводимости один электрон, очень близка к истине. По этой причине мышьяк или фактически атом любого элемента пятой группы периодической системы, замещающий основной атом полупроводника из четвертой группы, называется *донором*. Он дает электрон в зону проводимости. Ясно, что, *легируя* полупроводник донорами, мы добавляем к нему носители, что приводит к появлению электрической проводимости. Варьируя легирование, можно менять концентрацию носителей в зоне проводимости. Именно это обстоятельство и обеспечивает большую гибкость свойств полупроводников и возможность использования их для создания электронных приборов.

Подобные же рассуждения можно провести и в отношении атома галлия, замещающего атом германия. Заряд ядра галлия на единицу меньше, чем ядра германия, и в валентной зоне появляется одна дырка. Те же соображения показывают, что энергия связи дырки с галлием очень мала — всего несколько сотых электронвольт. При обычных температурах такое состояние связанной дырки будет полностью ионизованным. Поэтому элементы третьей группы называются *акцепторами* для полупроводников четвертой группы. Каждый атом галлия забирает один электрон из валентной зоны и приводит, таким образом, к появлению дырки. Легируя полупроводник акцепторами, мы вносим в него дырки, также обеспечивающие проводимость. Варьируя степень легирования, можно менять и концентрацию носителей.

Полупроводник, легированный донорами, называется полупроводником *n-типа*; носители в нем заряжены отрицательно. Полупроводник, легированный акцепторами, называется полупроводником *p-типа*; заряд носителей здесь положительный. Полупроводники с равным количеством доноров и акцепторов (или с пренебрежимо малым числом тех или других) содержат равные числа положительных и отрицательных носителей и называются *собственными* полупроводниками. Их свойства определяются самим основным материалом, а не примесями. Мы еще не раз будем возвращаться к свойствам двух различных типов полупроводников.

Такой подход, как и в случае экситонов, имеет смысл, только если электрон очень слабо связан с центром, и, следовательно, его орбита простирается на много постоянных решетки. Если мы заметим основной атом атомами элементов из второй или четвертой групп периодической таблицы и будем исходить из того же основного приближения, то обнаружим, что размер орбиты уменьшится вдвое. Возможность использования диэлектрической проницаемости



Ф и г. 59. Условная диаграмма электронных состояний в полупроводнике.

Показано шесть донорных состояний, четыре из которых заняты, а два не заняты электронами. Два оставшихся электрона находятся в зоне проводимости.

становится сомнительной, и под угрозой оказывается весь способ описания.

Подчеркнем, что уровни энергии связанных электронов (донорные уровни) расположены ненамного ниже уровней свободных электронов в зоне проводимости. Это условно показано на схеме фиг. 59. Электронную энергию принято откладывать по оси ординат; по оси абсцисс откладывается пространственная координата. Зона проводимости представлена как заполняющая все пространство, а донорные уровни изображаются короткими черточками, лежащими чуть ниже зоны проводимости. Подобным же образом акцепторные уровни рисуют в виде коротких черточек, лежащих чуть выше валентной зоны. Такие диаграммы окажутся полезными при обсуждении полупроводниковых систем в § 3 гл. III.

Можно было бы подобным же образом представить и состояния, возникающие из-за других примесей. Соответствующие уровни могут лежать глубоко в запрещенной зоне, между валентной зоной и зоной проводимости, захватывать электроны, которые в их отсутствие были бы свободными, и тем самым исключать их из процесса

проводимости. Такие центры называются *ловушками*. Для рассмотрения их свойств желательно исследовать связь этих локализованных состояний с энергетическими зонами. Этим мы сейчас и займемся.

3. Квантовая теория поверхностных и примесных состояний

Мы представляли примесные состояния в полупроводниках как электроны, движущиеся по боровским орбитам около примесного атома. Ясно, что соответствующие волновые функции экспоненциально спадают по мере удаления от примеси. Такие экспоненциально уменьшающиеся волновые функции, если соответствующие им энергии близки к минимумам зон, имеет смысл искать, используя $k \cdot p$ метод, точно так же, как это мы делали при рассмотрении состояний, отвечающих малым волновым векторам. Сделаем это сначала для состояний, волновые функции которых экспоненциально убывают только в одном направлении. Будем рассматривать волновые функции, которые можно представить в виде блоховских функций, отвечающих полной периодичности решетки и модулированных экспонентой $e^{-\mu \cdot r}$. Анализ проводится точно так же, как и в обычном $k \cdot p$ методе. Теперь каждое k заменяется на $i\mu$. Это означает просто продолжение функции $E(k)$ в область комплексных k .

Функции тех состояний, которые мы хотим получить, убывают только в одном направлении. Они представляют собой решения уравнения Шредингера в чистом материале, не удовлетворяющие периодическим граничным условиям и не возникающие поэтому в расчетах зон. Они также не нормируемы на бесконечный объем, поскольку экспоненциально уменьшаются только в одном направлении. Тем не менее они могут быть правильными решениями для полубесконечной системы или, говоря более определенно, вблизи поверхности кристалла. Если потенциал на поверхности кристалла такой, что допускает это (должна существовать область, где кинетическая энергия положительна для того, чтобы связать волновые функции, спадающие внутрь кристалла и в свободное пространство вне его), то мы можем ожидать возникновения таких *поверхностных состояний*. Их часто называют *таммовскими* состояниями. Они возникают в металлах и изоляторах, равно как и в полупроводниках. Соответствующие им энергии, конечно, чувствительны к деталям потенциала на поверхности.

Отметим, что вычисления, основывающиеся на $k \cdot p$ методе, можно провести (опять-таки без всяких приближений, кроме разложения по k) для волновых векторов с одной мнимой и двумя действительными компонентами. Если возникают описанные выше поверхностные состояния, то наряду с ними появляются и состояния, которым отвечает экспоненциальное спадание волновой функ-

ции внутрь кристалла, но свободное движение вдоль поверхности. Такие состояния могут переносить поверхностный ток, но они, конечно, не имеют компоненты тока, перпендикулярной поверхности кристалла.

Заметим, что обобщение $k \cdot p$ формулы на запрещенную зону эквивалентно аналитическому продолжению параболического закона дисперсии в пространство комплексных волновых векторов. Такое аналитическое продолжение остается справедливым, даже если мы не можем предположить, что энергетические зоны параболические: коль скоро мы заходим далеко в запрещенную зону, необходимо рассматривать слагаемые более высокого порядка в $k \cdot p$ разложении. Справедливость такого аналитического продолжения следует из справедливости самого $k \cdot p$ разложения.

Мы видели, что путем аналитического продолжения можно рассматривать наряду с состояниями, лежащими вблизи края зоны, и состояния, лежащие глубоко в запрещенной зоне. Функции поверхностных состояний, лежащих вблизи края разрешенной зоны, спадают по мере удаления от поверхности очень медленно. При углублении в запрещенную зону скорость спадания становится все больше и больше, а состояние соответственно все более и более локализованным. По мере дальнейшего понижения энергии при приближении к краю валентной зоны это спадание опять становится более плавным и в большей мере соответствует состояниям валентной зоны. При заданной форме энергетических зон мы можем покрыть всю область энергий запрещенной зоны. Для простейшего случая, когда $E = \pm \sqrt{\Delta^2 + \alpha k^2}$, это показано в задаче 22 гл. II.

Продолжение в плоскость комплексных волновых чисел имеет очень тесное отношение к обсуждавшемуся в п. 1 § 6 приближению эффективной массы. Для идеального кристалла эффективный гамильтониан мы писали в виде

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \nabla \left(\frac{\overset{\leftrightarrow}{1}}{m^*} \right) \nabla + E_0(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}).$$

При постоянной энергии E_0 , равном нулю $V(\mathbf{r})$ и положительной кинетической энергии гамильтониан имеет в качестве собственных функций плоские волны, а в качестве собственных значений энергии — истинный зонный закон дисперсии. Он приводит также и к затухающим в глубь кристалла поверхностным состояниям, которые мы обсуждали выше. Он может, наконец, дать и более общие решения с отрицательной энергией, спадающие, например, во всех направлениях.

Можно было бы представить себе нахождение решения, отвечающего примесному состоянию, как сшивку должным образом спадающей волновой функции с решением, справедливым в непосредственной окрестности примеси. Такой метод, однако, в большинстве слу-

чаев не может служить хорошим приближением. Вместо этого для приближенного нахождения примесных состояний к гамильтониану в качестве потенциала $V(\mathbf{r})$ добавляют разницу между потенциалом примесного атома и основного атома решетки. Если использовать такой эффективный гамильтониан, то потенциал $V(\mathbf{r})$ должен быть чем-то близким к разнице не настоящих потенциалов, а псевдопотенциалов. Например, если атом примеси отвечает более низкому периоду периодической таблицы по сравнению с атомом основного материала, то разница истинных потенциалов должна быть столь большой, что соответствующая примеси волновая функция будет иметь один или несколько дополнительных узлов. Рассматривать их на основе приближения эффективной массы невозможно. Получаемые в этом приближении функции представляют собой лишь огибающие истинных функций точно так же, как псевдоволновая функция есть только огибающая истинной волновой функции.

Представляет интерес использовать это приближение, например, для получения донорных состояний в германии или кремнии, считая дополнительный потенциал примеси просто кулоновским потенциалом. При изотропной эффективной массе кулоновский потенциал приводит к обычным водородоподобным псевдоволновым функциям. Наинижему по энергии донорному состоянию отвечает функция $e^{-\mu r}$. (Для получения приближенной истинной волновой функции вне пределов ячейки с примесью мы должны умножить эту огибающую функцию на волновую функцию зоны проводимости, отвечающую дну зоны.) Для анизотропных масс можно получить приближенные собственные состояния, выбирая решение в виде

$$\varphi \sim e^{-\mu_1 |z|} e^{-\mu_2 (x^2 + y^2)^{1/2}},$$

где ось z выбрана в направлении продольной оси эллипсоида, соответствующего минимуму зоны ¹⁾. Отметим, что это выражение, несомненно, приближенное. Даже в случае изотропной зоны оно не приводит к правильному решению $e^{-\mu r}$. Кроме того, оно содержит нефизический разрыв по всей плоскости $z = 0$. Оно, однако, может иметь смысл при вариационном расчете, в котором μ_1 и μ_2 — вариационные параметры. Для германия расчет приводит к блинообразной псевдоволновой функции с отношением осей 3 : 1. Псевдоволновая функция имеет большую протяженность в тех направлениях, в которых масса мала.

В зоне проводимости германия имеется четыре минимума и, следовательно, четыре вырожденных эквивалентных примесных состояния, связанных с четырьмя долинами. При более точном расчете выясняется, что вырождение снимется, если учесть поправки к при-

¹⁾ Данное приближение было предложено Фрицше [44].

ближению эффективной массы. Из соображений симметрии следует, что происходит расщепление на синглетное симметричное невырожденное состояние и трехкратно вырожденное состояние p -типа. Оказывается, что основным является симметричное состояние, имеющее вид

$$\Psi = \frac{1}{2} (\Psi_{\bar{1}11} + \Psi_{1\bar{1}1} + \Psi_{11\bar{1}} + \Psi_{111}),$$

где индексы обозначают направление, в котором лежит минимум зоны, отвечающий данному отдельному состоянию. Получающаяся в результате волновая функция представляет собой суперпозицию четырех блинов, ориентированных перпендикулярно четырем направлениям типа $[111]$.

До сих пор наше рассмотрение примесных состояний касалось лишь одной изолированной примеси. Если концентрация примесей мала настолько, что псевдоволновые функции примесных состояний не перекрываются, такое описание оправдано. Если же, однако, возникает перекрытие, то вырожденные примесные состояния расширяются в зоны. В случае низкой концентрации речь идет о сильно удаленных друг от друга атомоподобных состояниях, которые с полным основанием можно рассматривать в приближении сильной связи. Можно полагать, что при низких концентрациях мы находимся с той стороны от точки моттовского перехода, которая отвечает низкой плотности, и система не обладает проводимостью. Любой поток, переносимый по таким примесным состояниям, должен носить перескоковый характер. Можно ожидать, что при более высоких концентрациях система окажется уже по другую сторону от моттовского перехода, т. е. в области высокой плотности, и будет обладать обычной проводимостью по *примесной зоне*. При еще больших концентрациях примесная зона перекроется с соседней зоной проводимости и обе они сольются в одну зону.

Представляет интерес рассмотреть промежуточную область в германии при достаточно низких температурах, когда все примесные состояния оказываются занятыми. Заметим, что состояния, отвечающие отдельным примесям, в высшей степени анизотропны, и поэтому перекрытие будет происходить в первую очередь в направлениях, перпендикулярных осям $[111]$. Если мы теперь подвергнем решетку сдвиговой деформации, то произойдет снятие начального вырождения состояний, связанных с различными долинами, и линейная комбинация, отвечающая основному состоянию, изменится. Снизив таким образом энергию состояний, связанных с долиной, расположенной в направлении $[111]$, мы сможем образовать основное состояние, которое сформировано почти целиком из блинов, перпендикулярных именно этой оси. Проводимость же вдоль этого направления $[111]$ существенным образом уменьшится, поскольку в этом направлении исчезнет перекрытие. Такие изменения прово-

димости с деформацией кристалла носят название эффектов *пьезопроводимости*. Они могут быть очень большими и приводить к огромной анизотропии, степень которой может составлять величину порядка 10^7 при вполне достижимых напряжениях [44].

4. Анализ фаз

До сих пор, изучая примесные состояния, мы имели дело исключительно с такими состояниями, энергии которых лежат внутри запрещенной зоны чистого материала. Присутствующая примесь, однако, разрушает трансляционную инвариантность и приводит к изменениям всех состояний системы. Мы увидим, что в некоторых случаях потенциал примеси недостаточно глубок, чтобы отщипить один уровень от одной из зон чистого материала. Тем не менее можно, по крайней мере в принципе, построить волновую функцию, решив уравнение Шредингера внутри области действия потенциала примеси и сшив затем с этим решением решение для чистого материала вне пределов действия примесного потенциала. Удобнее всего делать это с помощью фаз.

Наибольший интерес представляет использование этого метода для металлов, и его особенно удобно сформулировать на языке приближения псевдопотенциала. К тому же результаты метода проливают новый свет на природу псевдопотенциала. Мы сосредоточим поэтому внимание на простых металлах и вернемся опять к уравнению с псевдопотенциалом, рассмотренному в § 5:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi + W \varphi = E \varphi. \quad (2.42)$$

В нашем предыдущем обсуждении псевдопотенциала мы использовали упрощения, следующие из трансляционной периодичности решетки и периодических граничных условий и заключающиеся в том, что отвечающие нулевому приближению решения представляют собой бегущие плоские волны. При рассмотрении системы с примесью удобнее считать кристалл сферой, а в качестве граничного условия использовать обращение волновой функции в нуль на ее поверхности. Отдельную примесь мы помещаем в центр этой сферы.

В сферически симметричной системе мы можем, конечно, представить псевдоволновую функцию в виде произведения угловой и радиальной частей и, подставляя угловую часть в уравнение, получить квантовые числа l и m . Уравнение для радиальной части функции примет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} R_l + W_l(r) R_l + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} R_l = E R_l. \quad (2.43)$$

Псевдопотенциал W мы снабдили индексом l по той причине, что он, содержа проекционный оператор, зависит от собственного зна-

чения углового момента l . С математической точки зрения удобнее от уравнения для $R_l(r)$ перейти к уравнению для функции $P_l(r)$, связанной с $R_l(r)$ соотношением

$$P_l(r) = rR_l(r).$$

Подставляя это выражение в уравнение (2.43), получаем

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} P_l + W'_l(r) P_l + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} P_l = EP_l, \quad (2.44)$$

где

$$W'_l(r) = rW_l(r) \cdot \frac{1}{r}.$$

[Здесь опять возникает определенное усложнение, связанное с операторной природой W . Если бы W было простым потенциалом, то функция $W'_l(r)$ совпадала бы с $W_l(r)$.]

Работать с функцией P_l , а не R_l , оказывается удобнее и при проведении качественных рассуждений. Поэтому на фигурах, иллюстрирующих наши рассуждения, представлена именно эта функция. Уравнение (2.44) есть просто одномерное псевдопотенциальное уравнение с центробежным потенциалом, причем граничным условием служит обращение волновой функции в нуль при $r = 0$. В уравнении же (2.43) слагаемое, отвечающее кинетической энергии, имеет значительно более сложную структуру. Далее, вероятность того, что электрон находится в интервале dr , пропорциональна

$$R_l^2 r^2 dr = P_l^2 dr,$$

следовательно, и в этом смысле функция P_l^2 дает более непосредственную информацию о положении электрона. Однако решение принято выражать через R_l , поэтому, найдя решения для P_l , мы будем возвращаться к первой функции.

Можно сразу написать асимптотическую форму решения уравнения (2.44) при больших r и при условии, что псевдопотенциал локализован вблизи $r = 0$. Если радиус r достаточно велик, можно пренебречь центробежным слагаемым, и тогда общее решение записывается в виде

$$P_l'(r) \sim A \sin kr + B \cos kr, \quad (2.45)$$

где волновой вектор k связан с энергией соотношением

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}.$$

В соответствии с этим

$$R_l(r) \approx A \frac{\sin kr}{r} + B \frac{\cos kr}{r}. \quad (2.46)$$

В частном случае, когда $l = 0$ и псевдопотенциал обращается в нуль, асимптотические выражения (2.45) и (2.46) становятся точными решениями уравнения (2.44). При этом, однако, второе слагаемое в (2.46) нерегулярно в точке $r = 0$ и правильным решением служит

$$R_0(r) = A \frac{\sin kr}{r}.$$

В общем случае произвольных l решениями уравнения (2.43) для исчезающего псевдопотенциала оказываются сферические функции Бесселя $j_l(kr)$ ¹⁾. Они регулярны в начале координат, а на больших расстояниях имеют вид

$$j_l(kr) \sim \frac{\sin(kr - l\pi/2)}{kr}, \quad (2.47)$$

что соответствует выражению (2.46).

Таким образом, помещая начало координат в центр сферического кристалла радиуса R и выбирая такие k , для которых $kR = l\pi/2 = n\pi$ (где n — целое число), можно удовлетворить граничному условию, требующему, чтобы функция на поверхности кристалла обращалась в нуль. Эти сферические функции Бесселя служат радиальной частью решения уравнения (2.42) в нулевом приближении. Они эквивалентны решению уравнения в нулевом приближении с модифицированными граничными условиями. Полученные нами ранее бегущие плоские волны можно представить в виде разложения по сферическим функциям Бесселя следующим образом²⁾:

$$e^{ikr \cos \theta} = \sum_l (2l+1) i^l j_l(kr) P_l(\cos \theta).$$

Если мы учтем теперь псевдопотенциал, обладающий трансляционной периодичностью, то этот базис скажется в высшей степени неудобным для работы. Однако при добавлении к системе идеальной решетки с одним примесным атомом замещения мы можем произвести ясное с физической точки зрения разбиение задачи на две части. Добавим сначала псевдопотенциал, соответствующий идеальной решетке, а затем учтем разницу в псевдопотенциалах решетки с примесью и без нее. Первое добавление приводит к возникновению зонной структуры. Соответствующие поправки к состояниям нулевого приближения уже рассматривались нами ранее, и здесь мы интересоваться ими не будем. Вместо этого мы сосредоточим внимание на различии в псевдопотенциалах вследствие добавления примеси. С точки зрения теории возмущений оба эффекта одного и того же порядка по псевдопотенциалу. Рассматривая рас-

¹⁾ Обсуждение свойств сферических функций Бесселя содержится в книге [45]. См. также [72]. — *Прим. ред.*

²⁾ Здесь $P_l(\cos \theta)$ — полиномы Лежандра. — *Прим. ред.*

сеяние на примеси, мы увидим, каким образом можно учесть перекрестные члены, соответствующие этим двум возмущающим потенциалам в высших порядках теории возмущений. Сейчас же мы ограничимся добавлением сферически симметричного псевдопотенциала в центр сферического кристалла, что отвечает внесению в систему одной примеси. При этом анализ будет точным, а не основанным на разложении в ряд теории возмущений.

Предположим, что псевдопотенциалы отличаются лишь в пределах одной атомной ячейки, и построим вокруг примеси сферу как раз таких размеров, чтобы все это отличие содержалось в ней. Можно получить точную псевдоволновую функцию внутри такой ячейки для любой энергии, интегрируя уравнение с псевдопотенциалом от начала координат до поверхности ячейки и выбирая решение, регулярное в ее центре. Его следует затем сшить с решением, полученным вне ячейки. Общее решение вне ячейки при равном нулю $W(r)$ есть линейная комбинация соответствующих сферических функций Бесселя и Неймана $n_l(kr)$. Последняя представляет собой сингулярное при $r = 0$ решение уравнения (2.43) при $W_l = 0$. На больших расстояниях она имеет асимптотику

$$n_l(kr) \approx -\frac{\cos(kr - l\pi/2)}{kr}. \quad (2.48)$$

Таким образом, общее решение вне ячейки для заданного l можно представить в виде

$$\varphi_l = A_l [\cos \delta_l j_l(kr) - \sin \delta_l n_l(kr)]. \quad (2.49)$$

Параметрами, определяемыми в результате сшивки, служат A_l и δ_l . Они выбраны таким образом, чтобы функция $\varphi_l(r)$ при больших r имела общепринятую форму:

$$\varphi_l(r) \sim A_l \frac{\sin(kr - l\pi/2 + \delta_l)}{kr}. \quad (2.50)$$

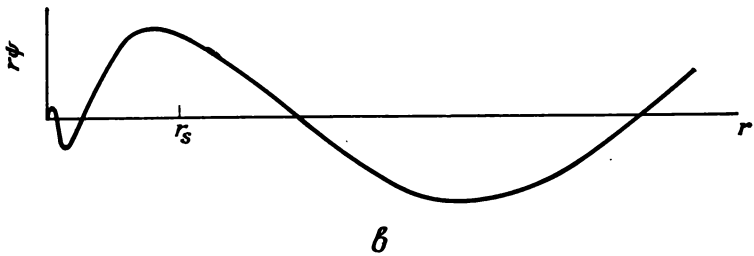
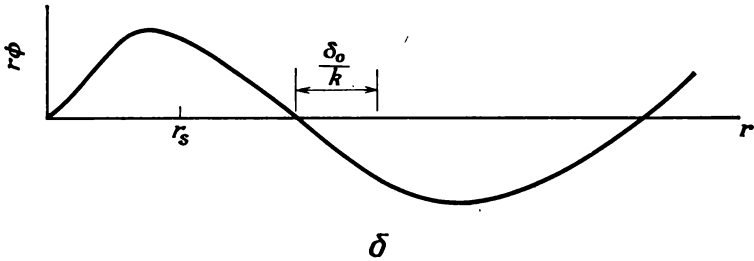
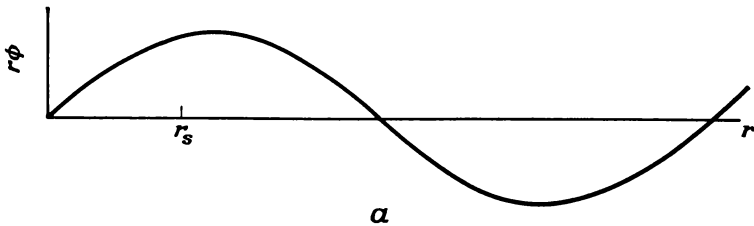
Параметр δ_l называется *фазой*.

Решение для любой энергии, полученное внутри ячейки, и его производную следует сшить на поверхности ячейки со справедливым вне ячейки решением (2.49) и его производной. Энергии же следует подобрать так, чтобы волновая функция обращалась в нуль на поверхности кристалла, т. е.

$$kR - \frac{l\pi}{2} + \delta_l = n\pi.$$

Фаза может, конечно, сама зависеть как от энергии, так и от квантового числа l . Все это и дает точное решение задачи в сферически симметричном случае и при данных граничных условиях.

Ясно, что если возмущающий потенциал отсутствует, то выражение (2.49) дает правильное решение задачи, отвечающее $\delta_l = 0$. При внесении возмущающего потенциала фаза растет и решение изменяется. Это иллюстрируется на фиг. 60, *a* и *б*.



Ф и г. 60. Изменение радиальной волновой функции вследствие добавления в точку $r = 0$ атома натрия.

a — решение $P_0(r) = rj_0(kr)$ при $l = 0$ в отсутствие псевдопотенциала; $б$ — учтен псевдопотенциал расположенного в точке $r = 0$ атома натрия и уравнение с псевдопотенциалом проинтегрировано до границы атомной ячейки r_s , где полученное решение сшивается с общим решением вне ее. Это и приводит к появлению фазы δ_0 ; δ — псевдопотенциал $W'_0(r)$ заменен истинным потенциалом атома натрия в пределах атомной ячейки. Соответствующее уравнение Шредингера проинтегрировано вплоть до r_s , где, сшито с решением вне ячейки. Из изменений волновой функции, возникающих в результате действия потенциала, можно видеть, что в случае δ фаза равна $2\pi + \delta_0$.

Особый интерес представляет энергия состояний. Отметим, что из условий шивки энергия, отсчитанная от минимума зоны для основного вещества, имеет вид

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi n + l\pi/2 - \delta_l}{R} \right)^2,$$

где волновые векторы получены из граничного условия. Различные состояния отвечают разным значениям целого положительного числа n . Наличие фазы слегка сдвигает энергию каждого состояния. Однако коль скоро фазы не превышают π , как это имеет место для случая, представленного на фиг. 60, б, ни один из энергетических уровней не сдвигается за пределы интервала, ограниченного соседними с ним невозмущенными значениями энергии. Например, n -е возмущенное состояние имеет энергию, лежащую между энергиями $(n - 1)$ -го и $(n + 1)$ -го невозмущенных состояний. Поскольку невозмущенные состояния большой системы расположены очень близко друг к другу (образуют квазиконтинуум), сдвиги энергии, естественно, очень малы.

Такой способ решения задачи представляет собой интересную иллюстрацию соотношения между истинным потенциалом и псевдопотенциалом. На фиг. 60 представлен результат, к которому приводит добавление в газ свободных электронов псевдопотенциала натрия, и изображена псевдоволновая функция, отвечающая собственному состоянию с энергией, близкой к энергии атомного 3s-уровня. Вследствие того, что псевдопотенциал мал, псевдоволновая функция претерпевает лишь слабую деформацию, а фаза оказывается меньше π . Это показано на фиг. 60, б. Можно вместо этого вернуться к уравнению Шредингера с истинным потенциалом атома натрия и отыскивать истинные собственные функции. Мы должны получить то же собственное значение энергии и волновую функцию, совпадающую с псевдоволновой функцией вне области, занимаемой внутренними оболочками, если эта псевдоволновая функция найдена, исходя из правильного псевдопотенциала. В области же внутренних оболочек из-за того, что потенциал атома натрия велик, волновая функция окажется сильно деформированной и будет походить на функцию атомного 3s-состояния. Результат таких вычислений иллюстрируется на фиг. 60, в. Если проследить за деформацией волновой функции при постепенном увеличении потенциала, то можно видеть, как фаза увеличивается и проходит через величину 2π , когда два узла волновой функции входят в область внутренних оболочек, достигая величины 2π плюс то значение, которое получается из вычислений, основывающихся на псевдопотенциале.

В этой связи ясно, что хороший выбор псевдопотенциала приводит просто к тому, что из величины фазы выбрасывается часть, равная $\pi \cdot n$, где n — целое число. Остающаяся же при этом малая

величина, которую можно найти по теории возмущений, отвечает правильному решению вне области внутренних оболочек. Коль скоро речь идет о простых металлах, нам нужно рассматривать только относительно малые фазы.

Основываясь на таком методе описания, можно изучать и вопрос о существовании связанных примесных состояний. Мы покажем это для s -состояний, для которых точные сферические функции Бесселя и Неймана при всех r совпадают с асимптотическими выражениями (2.47) и (2.48). Будем рассматривать невозмущенное состояние с наименьшей энергией, отвечающее $n = 1$. Если возникает малая положительная фаза, то волновой вектор, соответствующий этому состоянию, находится из уравнения

$$kR + \delta_0 = \pi.$$

С увеличением потенциала растет и δ_0 , приближаясь к π . При этом величина волнового вектора k стремится к нулю. В этих пределах сдвиг энергии остается по-прежнему очень малым, как это было для состояний, рассмотренных выше. Однако если мы будем продолжать увеличивать потенциал и следить за изменением решения, отвечающего дну зоны, которому соответствует фаза, превосходящая π , то обнаружим, что природа этого состояния резко изменится. Оно превращается в экспоненциально убывающее локализованное состояние (чему соответствует мнимое волновое число). Это возможно только в случае притягивающего потенциала (для которого фаза, как можно убедиться, положительна). При этом характерном конечном значении величины потенциала возникает связанное состояние. С дальнейшим ростом величины потенциала энергия связанного состояния быстро падает и становится меньше минимума зоны. Важно подчеркнуть, что, когда потенциал оказывается достаточно сильным, чтобы образовать связанное состояние, поведение волновой функции испытывает качественное изменение. При этом теория возмущений в том виде, в котором мы использовали ее в методе псевдопотенциала, оказывается уже неприменимой. Метод же, основанный на анализе фаз, остается справедливым, и его можно использовать для уравнения как с потенциалом, так и с псевдопотенциалом.

Мы полагаем, что для простых металлов можно всегда построить такие псевдопотенциалы, которые приводят к фазам, меньшим π . Этому отвечает предположение о том, что в сплавах простых металлов не возникают примесные состояния. Мы не можем, конечно, отбросить возможность образования связанных состояний в полупроводниках, так как добавление к ним примесей отличающейся валентности неминуемо приведет к кулоновскому потенциалу. Столь дальнедействующий потенциал, существование которого в металлах невозможно вследствие экранирования подвижными электронами, в полупроводниках *приведет* к образованию связанных состояний.

Существует очень мощное соотношение, называемое *правилом сумм Фриделя* [11], связывающее фазы с числом электронов, сосредоточенных в окрестности примеси. Кроме того что это правило сумм чрезвычайно важно само по себе, при его выводе выявляются некоторые весьма содержательные с физической точки зрения обстоятельства. Мы займемся сейчас его получением. Вывод основан на преобразовании интеграла по объему от квадрата волновой функции в интеграл по поверхности, проходящей в той области, где применимо асимптотическое выражение для волновых функций. Это преобразование и приводит к искомому соотношению между локальной электронной плотностью и фазами.

Когда действует потенциал примеси и модифицируется волновая функция, в окрестности примесного центра изменяется и плотность вероятности нахождения электрона. Такое изменение плотности следует искать, пользуясь не псевдоволновой, а истинной волновой функцией. Поэтому мы будем работать с уравнением Шредингера, а не с уравнением с псевдопотенциалом. По ходу дела мы укажем, какие изменения следует внести, если пользоваться уравнением с псевдопотенциалом.

Радиальное уравнение Шредингера в полной аналогии с псевдопотенциальным уравнением (2.43) записывается в виде

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} R_l + V(r) R_l + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} R_l = E R_l. \quad (2.51)$$

Без ограничения общности функцию R_l можно выбрать действительной. Напишем подобное же уравнение для состояния со слегка отличающейся энергией E' :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} R'_l + V(r) R'_l + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} R'_l = E' R'_l. \quad (2.52)$$

Умножим уравнение (2.51) на R'_l слева, а (2.52) на R_l справа. Умножим далее оба на $4\pi r^2$ и проинтегрируем от начала координат до некоторого большого радиуса M (меньшего, однако, радиуса системы). Вычитая затем (2.52) из (2.51), получаем

$$\begin{aligned} -\frac{4\pi\hbar^2}{2m} \left(\int_0^M R'_l \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} R_l dr - \int_0^M R_l \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} R'_l dr \right) = \\ = (E - E') \int_0^M 4\pi r^2 R'_l R_l dr. \end{aligned}$$

Следует обратить внимание на преимущество, которое возникает из-за того факта, что $V(r)$ — простой потенциал, и состоит в том, что слагаемые, содержащие $V(r)$, взаимно уничтожаются. Если бы мы использовали псевдопотенциал, то вследствие его зависимости от энергии эти слагаемые не уничтожились бы. Разность между

плотностями заряда, найденными с помощью величин $\varphi^*\varphi$ и $\psi^*\psi$, представляет собой ортогонализированную дырку и тесно связана с энергетической зависимостью псевдопотенциала. Анализ, аналогичный приводимому ниже, дает прямую связь между ними [46].

Оба стоящие слева интегралы можно один раз проинтегрировать по частям. Возникшие в результате интегралы взаимно уничтожаются и остаются лишь слагаемые, отвечающие значению на поверхностях нулевого радиуса (где они равны нулю) и большого радиуса M :

$$-\frac{4\pi\hbar^2}{2m} M^2 \left(R_l' \frac{\partial}{\partial r} R_l - R_l \frac{\partial}{\partial r} R_l' \right)_M = (E - E') \int_0^M 4\pi r^2 R_l' R_l dr.$$

Пусть теперь E' приближается к E . Тогда мы можем записать

$$R' = R + \frac{\partial R}{\partial k} \delta k.$$

Замечая, наконец, что

$$E' - E = \frac{\hbar^2 k \delta k}{m},$$

получаем

$$\int_0^M 4\pi r^2 R_l'^2 dr = \frac{2\pi M^2}{k} \left(\frac{\partial R_l}{\partial k} \frac{\partial R_l}{\partial r} - R_l \frac{\partial^2 R_l}{\partial r \partial k} \right)_M.$$

Таким образом, нам удалось выразить интеграл от $\psi^*\psi$ по области, ограниченной сферой с радиусом M , через волновые функции на ее поверхности.

Положим теперь радиус M настолько большим, чтобы было справедливым асимптотическое выражение (2.50). Тогда можно сразу же провести дифференцирование, если учесть при этом, что фаза есть функция энергии или волнового вектора. После некоторых преобразований получим

$$\int_0^M 4\pi r^2 R_l'^2 dr = \frac{2\pi}{k^2} A_l^2 \left[M + \frac{\partial \delta_l}{\partial k} - \frac{\sin 2(kM - l\pi/2 + \delta_l)}{2k} \right]. \quad (2.53)$$

Из этого выражения можно найти нормировочные множители. Заметим, что если M становится равным радиусу системы L , стоящий слева интеграл обращается в нормировочный интеграл и должен быть равен единице. Первое слагаемое, стоящее в скобке при $M = L$, намного превосходит остальные два, и поэтому величина $2\pi A_l^2/k^2$ должна быть равна $1/L$.

Нас интересуют изменения локальной плотности, связанные с появлением фазы. Поэтому вычтем из выражения (2.53) соответ-

ствующее выражение при нулевых фазах. Обозначив локальное изменение электронной плотности через δn , после некоторых преобразований получим

$$\delta n = \frac{1}{L} \left[\frac{\partial \delta_l}{\partial k} - \frac{\sin \delta_l}{k} \cos (2kM - l\pi + \delta_l) \right].$$

Это выражение отвечает одному состоянию. Его можно просуммировать по всем занятым состояниям, допускаемым периодическими граничными условиями. Каждому l отвечает $2l + 1$ значений проекции момента m и Ldk/π значений волнового вектора в интервале dk , причем каждому из них соответствуют два спиновых состояния. Таким образом, полное число избыточных электронов вблизи примеси задается выражением

$$\Delta N = \frac{2}{\pi} \sum_l (2l + 1) \int_0^{k_F} dk \left[\frac{\partial \delta_l}{\partial k} - \frac{\sin \delta_l}{k} \cos (2kM - l\pi + \delta_l) \right]. \quad (2.54)$$

Раньше при выводе правила сумм Фриделя осциллирующее слабое в (2.54) отбрасывалось. Теперь же стало ясно, что оно существенно. Мы не в состоянии точно вычислить соответствующий интеграл по k , но для осциллирующей электронной плотности

$$\rho(M) = \frac{\delta \Delta N / \delta M}{4\pi M^2}$$

можем получить асимптотический ряд при больших M , производя последовательное интегрирование по частям. Основное слагаемое есть

$$\rho(r) = -\frac{1}{2\pi^2 r^3} \sum_l (2l + 1) (-1)^l \sin \delta_l \cos (2k_F r + \delta_l), \quad (2.55)$$

где фаза отвечает энергии, равной энергии Ферми. Эти осцилляции электронной плотности называются *осцилляциями Фриделя*. Причина их физического происхождения заключается в скачке заполнения состояний на поверхности Ферми.

Отметим, что эти вычисления не самосогласованы. Мы исходили из предположения о сильно локализованном потенциале, а пришли к осциллирующей плотности заряда, а значит, и к осциллирующему на больших расстояниях потенциалу. Когда в следующей главе мы рассмотрим экранирование, то вновь решим эту задачу уже самосогласованным образом, но в борновском приближении. Получающийся там результат отличается от того, который следует из (2.55) в пределе малых δ_l , множителем $1/\epsilon(2k_F)$, представляющим собой обратную диэлектрическую проницаемость в приближении Хартри.

Кроме фриделевских осцилляций из (2.54) получается избыточное число электронов ΔN , равное

$$\Delta N = \frac{2}{\pi} \sum_l (2l+1) \delta_l. \quad (2.56)$$

Это и есть искомое правило сумм Фриделя. Отметим, что выражение (2.56) точное и не связано с разложением в ряд теории возмущений.

При выводе этого соотношения мы опустили ту величину, которая отвечает нижнему пределу интегрирования в (2.54), т. е. $-(2/\pi) \sum_l (2l+1) \delta_l$ ($k=0$). Для малых потенциалов эти фазы,

как мы увидим, обращаются в нуль. Если же потенциал достаточно сильный, чтобы образовать связанное состояние, отвечающее квантовому числу l [точнее, $(2l+1)$ -кратно вырожденное состояние], то фаза, соответствующая наинизшей энергии, приближается к величине π . Наши вычисления годятся лишь для состояний с положительными энергиями, однако, опуская значение на нижнем пределе, мы просто включаем $2(2l+1)$ связанных состояний в ΔN (множитель 2 возник из-за спина). Поэтому соотношение (2.56) дает как локализацию электронной плотности из-за связанных состояний, так и локализацию электронов с положительной энергией. Поскольку мы исходили из истинного потенциала, фазы могут содержать и слагаемые, равные π , умноженному на целое число. Эти слагаемые дают связанные состояния внутренних оболочек. Если же вычислять фазы, используя псевдопотенциал (а это очень хороший метод их вычисления на поверхности Ферми), то кратные π слагаемые выпадают и вклад в ΔN дает только локализация волновых функций зоны проводимости.

Нам нигде дальше не придется использовать те действительные фазы, которые имеют место в твердых телах. Представляет интерес, однако, проиллюстрировать изложение, приведя соответствующие величины для алюминия. Их можно получить путем точного интегрирования уравнения Шредингера (или уравнения с псевдопотенциалом) в области атома. Можно найти их и приближенно в низшем порядке теории возмущений. В борновском приближении

$$\begin{aligned} \delta_l &= -\frac{2mk}{\hbar^2} \int_0^\infty r^2 j_l(kr) w_l(r) j_l(kr) dr = \\ &= -\frac{2mk\Omega_0}{4\pi\hbar^2} \frac{1}{\Omega_0} \int_0^\infty 4\pi r^2 j_l(kr) w_l(r) j_l(kr) dr. \end{aligned} \quad (2.57)$$

Это выражение есть непосредственное обобщение на случай псевдопотенциалов хорошо знакомой формулы, полученной для обычного потенциала [45]. Они совпадают, если для вычислений фаз исполь-

зовать истинный потенциал. Отметим, что при потенциале притяжения это выражение приводит к положительным фазам и при слабых псевдопотенциалах они оказываются малыми.

Эти приближенные фазы можно получить непосредственно из OPW формфактора, обсуждавшегося нами ранее. OPW формфактор

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \omega | \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{\Omega_0} \int e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{r}} \omega(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

есть просто матричный элемент псевдопотенциала одного иона, взятый между двумя плоскими волнами, отвечающими поверхности Ферми. Мы можем разложить две фигурирующие в интеграле плоские волны в ряд по сферическим гармоникам и провести интегрирование по углам ¹⁾. Получаем

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \omega | \mathbf{k} \rangle = \sum_l (2l+1) P_l(\cos \theta) \frac{1}{\Omega_0} \int 4\pi r^2 j_l(kr) \omega_l(r) j_l(kr) dr,$$

где θ — угол между $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k} + \mathbf{q}$, а P_l — полиномы Лежандра. Таким образом,

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \omega | \mathbf{k} \rangle = -\frac{2\pi\hbar^2}{mk\Omega_0} \sum_l (2l+1) \delta_l P_l(\cos \theta). \quad (2.58)$$

Величины δ_l можно легко найти, интегрируя протабулированные формфакторы. Для алюминия при энергии, равной фермиевской, получаем

$$\begin{aligned} \delta_0 &= +0,57, \\ \delta_1 &= +0,81, \\ \delta_2 &= +0,24, \\ \delta_3 &= +0,05. \end{aligned} \quad (2.59)$$

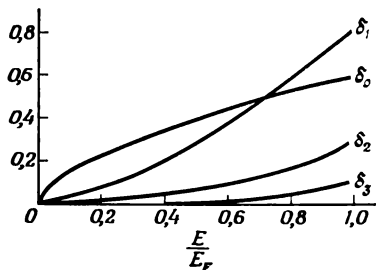
Величины δ_l тем меньше, чем меньше энергия. Используя формулу (2.57), полученную в борновском приближении, и учитывая, что величина $j_l(kr)$ при малых kr ведет себя как $(kr)^l$, можно убедиться, что фазы при низких энергиях меняются как k^{2l+1} . Приближенное поведение δ_l для всех энергий можно получить, если нормировать их зависимость от энергии таким образом, чтобы при фермиевской энергии фазы равнялись вычисленным значениям (2.59). Результат такой процедуры представлен на фиг. 61.

Применение теории возмущений, т. е. борновского приближения, оправдано, только лишь тогда, когда получающиеся фазы малы по сравнению с π . Найденные нами значения довольно малы по сравнению с π , но не настолько, чтобы гарантировать хорошую точность. Было бы, однако, ошибкой пытаться проводить более точные расчеты, основываясь на имеющихся псевдопотенциалах, вычис-

¹⁾ Такого рода интегрирование проведено в книге [21].

ленных в приближении линейного экранирования, описанного в следующей главе. Потенциал электронов построен как раз таким образом, чтобы давать правильное общее экранирование в *рамках теории возмущений*. В случае алюминия для того, чтобы скомпенсировать заряд иона, равный 3, требуется локализованный заряд трех электронов. Тогда в электронном газе, в который помещен ион алюминия, не возникнет дальнедействующего кулоновского потенциала. Легко проверить, что фазы (2.59) приводят, согласно правилу сумм

Ф и г. 61. Энергетические зависимости фаз для алюминия, построенные в борновском приближении.



Фриделя, к локализованному заряду, равному 2,9. Добавление фаз, отвечающих большим l , доводит это число до 3. Таким образом, полученные нами псевдопотенциалы содержат «встроенную» поправку для компенсации ошибок, связанных с использованием первого порядка теории возмущений, и более точные вычисления фаз, основывающиеся на этих псевдопотенциалах, привели бы к неправильному экранированию.

Мы обсудили вопрос о состояниях в простых металлах, для которых теория возмущений может служить обоснованным приближением. Обсудили мы и происхождение связанных состояний. Некоторые дополнительные сложности возникают, когда имеются резонансы рассеяния. Они появляются для d -состояний переходных и благородных металлов. К изучению этого случая мы сейчас и обратимся.

5. Резонансное рассеяние

Понятие резонансных состояний в течение двух последних лет заняло видное место в физике твердого тела. Оно, в частности, непосредственно относится к резонансным d -состояниям. Теория резонансного рассеяния очень хорошо разработана [47]. Мы не будем пытаться здесь ни воспроизводить ее, ни использовать полученные там результаты. Вместо этого мы построим физическую картину резонансов в твердых телах и покажем, как можно использовать это понятие при вычислениях. Начнем мы с более знакомого случая связанных состояний свободного атома и покажем, как они превращаются в резонансные состояния при изменении его окружения.

Затем обсудим этот же вопрос с точки зрения фаз и покажем, как меняется структура зонных состояний простых металлов при добавлении к ним атома переходного металла. В § 9 мы вернемся к резонансным состояниям, используя иную точку зрения, и обсудим их связь с энергетическими зонами в чистых переходных и благородных металлах.

Рассмотрим для определенности изолированный атом серебра. Мы будем изучать электронные состояния с d -симметрией, основываясь на методе самосогласованного поля. Таким образом, мы можем записать уравнение Шредингера для радиальной функции (2.51) при $l = 2$. Можно получить собственные состояния, интегрируя уравнение Шредингера при различных энергиях, исходя из начала координат и отыскивая такие решения и энергии, чтобы получающиеся волновые функции обращались в нуль на бесконечности, т. е. были бы нормируемыми. В атоме серебра двумя такими интересующими нас состояниями служат $3d$ - и $4d$ -состояния. Это изображено на фиг. 62, *a* вместе с суммой потенциала и центробежного слагаемого. Мы схематически изобразили также результат интегрирования уравнения Шредингера при энергии, лежащей между энергиями этих двух состояний. Получающаяся волновая функция на больших расстояниях нарастает экспоненциально. Мы изобразили, наконец, результат решения уравнения Шредингера при энергии, большей E_{4d} (фактически большей энергии ионизации атома). Отвечающие положительным энергиям волновые функции на больших расстояниях осциллируют и имеют асимптотическую форму (2.50). Они отвечают состояниям рассеяния электронов, падающих на атом или ион серебра.

Поместим теперь атом серебра в центр сферического кристалла простого металла, как уже описывалось в предыдущем параграфе. Пусть для определенности это будет алюминий. Потенциал внутри атома серебра останется неизменным (исключая почти постоянный сдвиг энергии), но вне атома к нему добавится потенциал атомов алюминия. Пусть это будет постоянный потенциал E_0 , равный энергии минимума зоны проводимости алюминия. Это показано на фиг. 63. Теперь можно искать решение путем интегрирования радиального уравнения Шредингера внутри атома серебра с последующей сшивкой результата на границах элементарной ячейки с решением уравнения Шредингера (или уравнения с псевдопотенциалом) для алюминия. Последнее представляет собой соответствующую комбинацию сферических функций Бесселя и Неймана для энергий, больших E_0 , и должным образом затухающее решение для энергий, меньших E_0 .

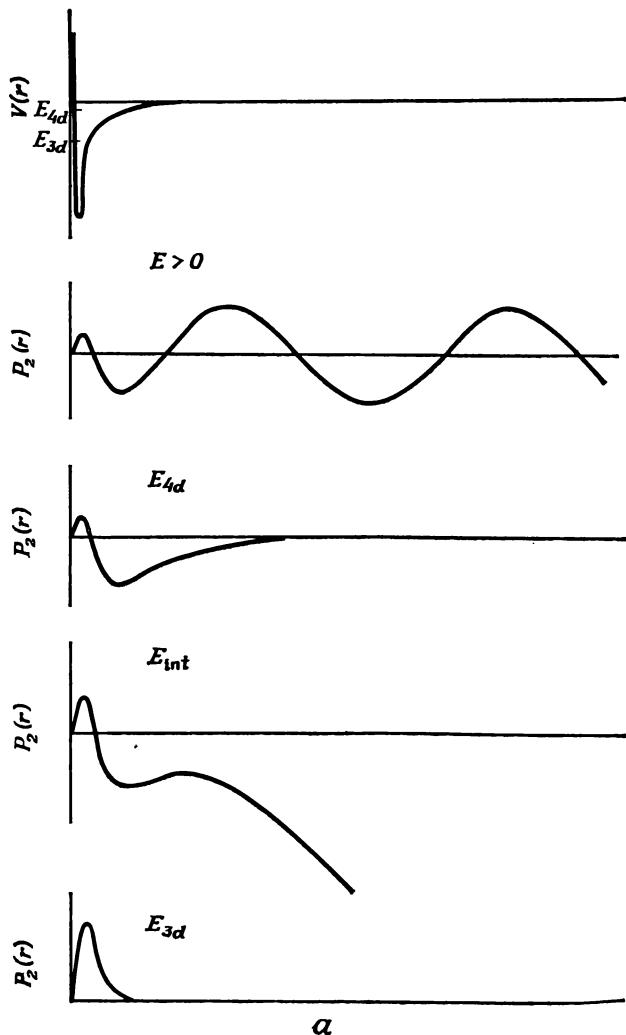
В результате мы опять приходим к связанному $3d$ -состоянию со слегка отличающейся энергией E'_{3d} . Если, с другой стороны, мы будем интегрировать уравнение для энергии E_{4d} , то получим волновую функцию, очень похожую на атомную внутри атома серебра,

но не убывающую экспоненциально на больших расстояниях, поскольку она отвечает энергии, превышающей E_0 . Так как $4d$ -состояние свободного атома серебра сильно локализовано, волновая функция на границе ячейки, содержащей атом серебра, оказывается очень малой. Поэтому столь же малым оказывается и осциллирующий хвост. О таком состоянии говорят как о *резонансном d -состоянии*.

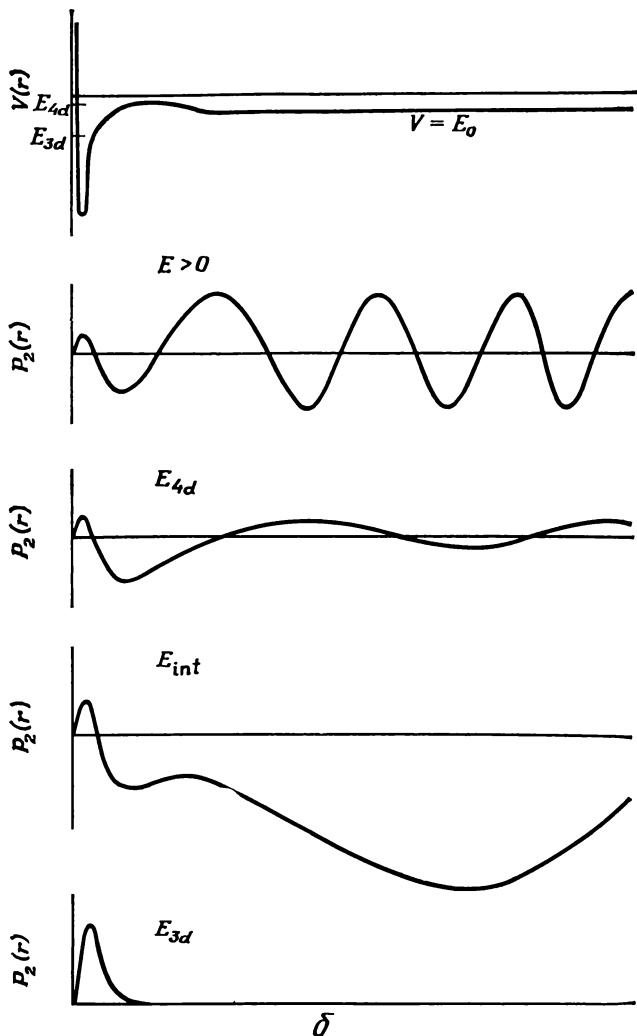
Отметим, что эта ситуация совершенно аналогична той, которая возникает при альфа-распаде ядер. Альфа-частица почти связана в ядре в результате комбинированного действия ядерных сил и кулоновского отталкивания, но тем не менее ее энергия лежит выше нуля, отвечающего энергии вдали от ядра. Таким образом, волновая функция осциллирует на больших расстояниях, что соответствует отличной от нуля вероятности α -частице покинуть ядро. Подобно этому d -электрон почти связан на атоме серебра, но он может уйти от него с вероятностью, пропорциональной квадрату амплитуды осциллирующего хвоста волновой функции. В то же время налетающие на атом электроны рассеиваются в d -состояние, так что никаких изменений во времени не происходит. Поэтому рассматривать эту задачу, исходя из вероятности распада, не имеет смысла, и более плодотворным методом служит рассмотрение самих собственных состояний.

Посмотрим на хвост резонансного состояния. На больших расстояниях он опять-таки ведет себя как $\sin(kr + \delta)/r$. Его амплитуда мала, но из соотношения (2.53) видно, что тем не менее в бесконечной системе волновая функция не нормируема. Она нормируема в нашем металлическом кристалле, но тогда вероятность того, что электрон находится в пределах ячейки атома серебра, есть величина порядка отношения радиуса ячейки к радиусу кристалла r_s/L . Здесь вероятность оказывается намного большей, чем она была бы для свободных электронов, хотя по-прежнему и бесконечно малой для бесконечной системы.

Рассмотрим теперь энергию *вблизи* E_{4d} . Интегрирование уравнения Шредингера внутри атома серебра не приведет теперь к столь малой величине волновой функции на границах ячейки, и, следовательно, хвост окажется несколько большим. Нормированная волновая функция даст поэтому несколько меньшее значение для вероятности пребывания электрона в пределах атома серебра по сравнению с вероятностью для резонансного состояния с энергией E_{4d} , хотя по-прежнему эта вероятность будет больше соответствующей вероятности для свободного электрона. Таким образом, возникают интервалы энергий, в пределах которых лежат зонные состояния с преимущественной вероятностью нахождения электрона на атоме серебра. Если мы будем еще больше удаляться от резонансной энергии и достигнем энергии E_{int} (фиг. 62), то увидим, что волновая функция по мере приближения к границе ячейки, где ее надлежит



Ф и г. 62. a — потенциал $V(r)$ для свободного атома серебра, равный сумме
Четыре нижние кривые представляют зависимости от радиуса функций $P_2(r) = rR_2(r)$,
значениях энергии: E слегка превышает нуль, E_{4d} равна энергии $4d$ -состояния свободного
 b — потенциал $V(r)$, измененный в результате помещения атома серебра
Это изменение сводится к уменьшению $V(r)$ при больших r на величину E_0 , равную энер
Ниже представлены результаты интегрирования радиального уравнения Шредингера
 $4d$ -состояние превращается в резонансное.



потенциальной и центробежной энергий, т. е. $(\hbar^2/2m) [l(l+1)/r^2]$.

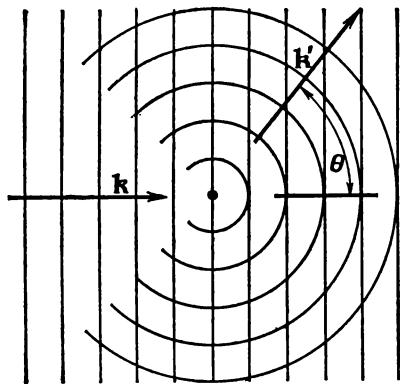
полученных при интегрировании радиального уравнения Шредингера при следующих атома, E_{int} чуть меньше E_{4d} и E_{3d} — энергия $3d$ -состояния свободного атома.

в кристалл алюминия.

гии дна зоны проводимости алюминия. Предполагается, что E_0 лежит между E_{3d} и E_{int} . с измененным потенциалом, но при тех же энергиях, что и в случае а. В металле атомное

сшить с осциллирующим хвостом, экспоненциально возрастает. Таким образом, хвост этот становится очень большим и нормированная волновая функция приведет к очень малой вероятности пребывания электрона в пределах атома серебра. Это опять-таки соответствует рассеянию электрона от атома серебра, ведущего себя на сей раз как отталкивающий центр.

Все вышеизложенное очень важно для понимания природы электронных состояний в твердых телах. Наши рассуждения находятся в полном соответствии с зонными представлениями, согласно



Ф и г. 63. Рассеяние электрона с волновым вектором k на примеси.

В результате рассеяния возникает сферическая волна, ведущая себя на больших расстояниях как $f(\theta) e^{ikr}/kr$. Рассеяние можно, с другой стороны, рассматривать и как переходы в состояния с волновым вектором k' , причем вероятность таких переходов в единицу времени пропорциональна $|f(\theta)|^2$, где θ — угол между векторами k и k' .

которым электрон коллективизирован всей системой. Тем не менее мы обнаружили, что вероятность найти на атоме серебра электрон с моментом, отвечающим $4d$ -состоянию, и энергией, близкой к энергии $4d$ -состояния свободного атома, очень велика. Более того, мы убедились в том, что вероятность пребывания на атоме серебра электрона с некоторой энергией, отличающейся от его энергий в свободном атоме, очень мала. Удалив атом алюминия, мы уменьшили число электронов проводимости на 3, а все это уменьшение оказалось сосредоточенным в пределах ячейки, содержащей атом серебра. Хорошим приближением для описания пространственного и энергетического распределения электронов могут служить просто соответствующие распределения в свободных атомах, хотя на самом деле и происходит некоторое уширение уровней. Мы видим, таким образом, что физические рассуждения, основывающиеся на представлениях, позаимствованных из теории атомов, не вступают в противоречие с развитой нами зонной картиной.

До сих пор речь шла о d -состояниях, для которых резонансы узкие и такого рода представления особенно плодотворны. Конечно, резонансы могут возникнуть из состояний с любым угловым моментом, так что и для них останутся справедливыми приведенные выше рассуждения. Такого рода резонансы могут возникнуть в полупро-

водниках, зона проводимости которых, например, имеет локальный минимум. Здесь следует ожидать появления локализованного вблизи примеси состояния, как это было уже описано в п. 2 § 8. Однако если зона проводимости в некоторой другой точке зоны Бриллюэна лежит по энергиям ниже, чем этот локальный минимум, то рассматриваемое состояние имеет положительную энергию, хотя оно может и оставаться резонансным, как это описывалось выше.

Автор работы [48] предположил, что в литии при удалении одного электрона из s -состояния возникает резонансное p -состояние. Оно должно было бы привести к существенному изменению рентгеновского излучения, возникающего при переходе электрона из зоны проводимости в это незаполненное состояние. Вообще говоря, трудно ожидать, что такие резонансы могут возникнуть в простых металлах по причинам, очень близким к тем, которыми мы объясняли отсутствие связанных состояний в сплавах простых металлов. Можно вычислить сдвиги фаз с помощью полученного в п. 1 § 5 псевдопотенциала [соотношение (2.23)]:

$$\omega(r) = v(r) - \sum_l (E - E_l) |t\rangle \langle t|.$$

Удаление электрона из внутренней оболочки приводит к тому, что к начальному потенциалу $v(r)$ добавляется глубокая потенциальная яма и можно ожидать появления резонанса. Однако энергии внутренних оболочек E_l при этом также уменьшаются на величину, равную примерно глубине этой ямы. Волновые функции внутренних оболочек $|t\rangle$ остаются почти неизменными и по-прежнему фигурируют в псевдопотенциале, хотя одно из состояний и не занято. Поэтому изменения в отталкивающей части псевдопотенциала стремятся скомпенсировать действие потенциальной ямы, что затрудняет возникновение резонанса. Эти аргументы не относятся, однако, к резонансам p -типа в элементах из группы лития периодической таблицы, поскольку там среди состояний внутренних оболочек нет состояний p -типа. Следовательно, компонента псевдопотенциала, отвечающая $l = 2$, совпадает с истинным потенциалом и указанной компенсации не происходит. Таким образом, возникновением этих резонансных состояний можно объяснить хорошо известную аномалию в рентгеновском спектре испускания лития, хотя и существует иное ее объяснение, которое основывается на многочастичных эффектах; его мы обсудим в п. 8 § 5 гл. III.

Чтобы сделать представления о резонансах еще более выпуклыми, рассмотрим ту же задачу с помощью фаз. В отличие от локализованных состояний, которые, как мы видели в предыдущем параграфе, отщепляются от зон, здесь мы имеем дело с внесенным в зону дополнительным состоянием. Однако следует опять подчеркнуть, что каждому отдельному состоянию в области резонанса отвечает малая вероятность того, что электрон находится вблизи центра,

и лишь суммарный эффект множества таких состояний приводит к возникновению аналога истинного локализованного состояния.

Чтобы составить качественную картину того, как ведет себя фаза в окрестности резонанса при $l = 2$, можно снова обратиться к фиг. 62. При энергии E_{int} , чуть меньшей резонансной, волновая функция на границе ячейки очень велика и отрицательна. Если энергия растет и проходит через резонансную, то волновая функция на границе ячейки проходит через нуль и становится очень большой и положительной. Таким образом, волновая функция меняет знак на поверхности сшивки при прохождении через последнюю узла функции. Поэтому фаза меняется на величину π в очень узком энергетическом интервале вблизи резонанса. Можно показать [47], что вблизи резонанса фаза определяется выражением

$$\text{tg } \delta_l = \frac{\Gamma}{2(E_r - E)},$$

где E_r — резонансная энергия, а величина Γ называется шириной резонанса. Заметим, что это выражение дает, как этого и следовало ожидать, изменение фазы на π при прохождении через область резонанса. Используя правило сумм Фриделя для ряда энергий, лежащих вблизи резонанса, можно видеть, что $10d$ -электроны локализованы на атоме серебра в энергетическом интервале порядка Γ .

С помощью принципа неопределенности величину Γ можно приблизительно связать с временем распада состояния. Таким образом, оно непосредственно связано и с амплитудой осциллирующего хвоста резонансного состояния.

Наш анализ резонансных состояний основывался на приближении самосогласованного поля. Можно, однако, и в отношении этих состояний поставить вопрос о переходе Мотта. Построим из резонансных состояний пакет таким образом, чтобы получить настоящую локализованную волновую функцию, и совершим соответствующее преобразование зонных состояний так, чтобы сделать их ортогональными этой функции. Тогда на их основе можно построить многоэлектронные волновые функции и поставить вопрос о том, какой из этих многоэлектронных функций отвечает наименьшее среднее значение электрон-электронного взаимодействия. Для очень узкого резонанса может оказаться, что наименьшей энергией обладает локализованное состояние. Таким образом мы приходим к настоящему локализованному состоянию с энергией, близкой к энергии свободного атома, хотя она и лежит в середине зоны проводимости. Можно полагать, что такого рода ситуация годится для описания f -состояний в редких землях, но не подходит для d -состояний переходных металлов группы железа. Даже тогда, когда формируются локализованные магнитные моменты (этим мы займемся в § 7 гл. V), такие состояния следует рассматривать как резонансные.

В свете представлений о резонансных d -состояниях в § 9 мы рассмотрим электронные состояния чистых переходных и благородных металлов.

6. Рассеяние электрона на примесях

Мы исследовали вопрос о сдвигах энергии, возникающих при внесении в идеальный кристалл примеси или дефекта. Интересно теперь интерпретировать на основе теории рассеяния получающиеся при этом изменения в структуре волновых функций.

Рассеяние на отдельной примеси мы будем описывать с помощью псевдоволновой функции, состоящей из падающей волны $e^{ik \cdot r}$ и расходящейся рассеянной волны, которая на больших расстояниях имеет вид $f(\theta, \varphi) e^{ik \cdot r}/kr$, где $f(\theta, \varphi)$ — амплитуда рассеяния ¹⁾:

$$\psi \approx e^{ik \cdot r} + f(\theta, \varphi) \frac{e^{ik \cdot r}}{kr}.$$

Если одну из осей системы координат направить вдоль $\mathbf{k}$, то зависимость от угла φ исчезнет ²⁾ и оба слагаемых можно разложить по сферическим гармоникам. Тогда задача сводится к решенной нами ранее задаче на собственные значения и амплитуду $f(\theta)$ можно выразить через фазы в следующем виде [45]:

$$f(\theta) = \frac{1}{2i} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) (e^{2i\delta_l} - 1) P_l(\cos \theta).$$

Таким образом, полученные нами ранее результаты имеют самое непосредственное отношение к амплитуде рассеяния.

Приведенное выражение совершенно точное. Если фазы малы по сравнению с π , экспоненты можно разложить в ряд и, используя соотношение (2.58), записать

$$f(\theta) = \sum_l (2l+1) \delta_l P_l(\cos \theta) = -\frac{mk\Omega_0}{2\pi\hbar^2} \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \omega | \mathbf{k} \rangle,$$

где ω — псевдопотенциал, приводящий к рассеянию. Дифференциальное сечение рассеяния задается выражением

$$\sigma(\theta) = \frac{|f(\theta)|^2}{k^2}.$$

Оно представляет собой отношение потока рассеянных частиц к плотности потока падающих. Потоки следует находить вне внут-

¹⁾ Следует обратить внимание, что это определение амплитуды рассеяния отличается от обычного (см. [72]) множителем $1/k$. — *Прим. ред.*

²⁾ Конечно, при условии сферической симметрии потенциала. — *Прим. ред.*

ренних оболочек, т. е. как раз там, где псевдоволновая функция совпадает с истинной, что и оправдывает использование первой. Таким образом,

$$\sigma(\theta) = \frac{m^2 \Omega_0^2}{4\pi^2 \hbar^2} |\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | w | \mathbf{k} \rangle|^2. \quad (2.60)$$

Те же выражения можно получить для уравнения с псевдопотенциалом, исходя и из теории возмущений, зависящих от времени. Эта процедура более обычная, и здесь мы будем следовать именно ей. В ее рамках нам удастся более ясно разделить влияние примесей и периодического потенциала. Оказывается удобным вновь вернуться к кристаллу с периодическими граничными условиями.

Теория возмущений, зависящих от времени, применима и для полупроводников, где мы рассмотрим взаимодействие частицы положительной энергии с атомом донора, несмотря на то, что здесь существует связанное состояние. В этих случаях псевдопотенциал надлежит выбрать таким образом, чтобы он приводил к фазам меньшим π . Такой выбор возможен всегда, когда либо в полупроводнике, либо в простом металле рассеивателем служит атом непереходного элемента. Как мы увидим в следующем параграфе, этот метод годится даже в случае атома переходного металла, если только интересующее нас состояние не слишком близко к резонансу.

Рассмотрим сначала рассеяние электрона примесным атомом простого металла в кристалле другого простого металла, например примесью магния в алюминии. Можно написать псевдопотенциал металла, содержащего примесь. Он имеет вид суперпозиции псевдопотенциалов, центрированных на каждом ионе, причем псевдопотенциал примесного иона отличается от псевдопотенциала иона основного вещества. Если, например, атом основного вещества типа a в узле $\mathbf{r}_0$ заменить атомом примеси типа b , то псевдопотенциал примет форму

$$W(\mathbf{r}) = \left[\sum_{\mathbf{r}_j \neq \mathbf{r}_0} w^a(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \right] + w^b(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0). \quad (2.61)$$

Псевдопотенциалы отдельных атомов можно сконструировать так же, как и раньше. Потенциал, входящий в эти псевдопотенциалы, можно опять-таки представлять себе в виде потенциала свободного атома либо использовать должным образом экранированный потенциал, как это будет описано в п. 4 § 4 гл. III. Начнем с псевдоволновых функций нулевого приближения, представляющих собой просто плоские волны. Им отвечают *волновые функции* нулевого порядка, которые суть плоские волны, ортогонализированные к волновым функциям внутренних оболочек (в области примеси они ортогонализуются, конечно, к функциям внутренних оболочек примесного атома). Найдем теперь матричные элементы псевдопотенциала между состояниями в нулевом приближении, описываемыми плоскими

волнами. Для этой цели удобно переписать псевдопотенциал (2.61) в виде

$$W(\mathbf{r}) = \left[\sum_i w^a(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right] + w^b(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) - w^a(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0). \quad (2.62)$$

Первое слагаемое есть просто псевдопотенциал идеального кристалла. Он имеет только такие матричные элементы, которые связывают состояния, отличающиеся на вектор обратной решетки, а эти матричные элементы мы уже нашли ранее. Оставшееся слагаемое есть возмущение, вносимое при добавлении примеси. Его матричный элемент имеет вид

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle = \frac{e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_0}}{N} [\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | w^b | \mathbf{k} \rangle - \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | w^a | \mathbf{k} \rangle]. \quad (2.63)$$

Матричный элемент от W , стоящий слева, взят между плоскими волнами, нормированными на объем кристалла. Матричные же элементы, стоящие в правой части этого равенства, представляют собой ОРВ формфакторы, которые мы ввели раньше и которые отвечают нормировке в пределах одной атомной ячейки. Эта разница в нормировках и приводит к возникновению фигурирующего в правой части (2.63) множителя $1/N$. Матричный элемент возмущения связывает любые два состояния.

Дополнительный псевдопотенциал, возникающий вследствие внедрения примеси, оказывается слабым возмущением по тем же причинам, по которым малы сами формфакторы. Различие же в *потенциалах* примесного и основного ионов в то же самое время может быть большим. Если, например, поместить в алюминий ион галлия, то разница в потенциалах будет настолько большой, что у волновой функции вблизи примеси появится дополнительный узел. Это соответствует тому обстоятельству, что галлий в качестве валентных имеет $4s$ - и $4p$ -электроны, в то время как валентные электроны алюминия находятся в $3s$ - и $3p$ -состояниях. Поэтому было бы неправильно рассматривать в качестве возмущения разницу в *истинных* потенциалах идеальной решетки и решетки с дефектом, так как фазы оказались бы больше π и разложение по ним было бы несправедливым. В методе же псевдопотенциала, с другой стороны, этот дополнительный узел учитывается процедурой ортогонализации и разница в псевдопотенциале оказывается действительно малой.

Теперь мы будем рассматривать этот псевдопотенциал как причину рассеяния электронов. Вероятность рассеяния задается «золотым правилом»:

$$P_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \mathbf{k}' | W | \mathbf{k} \rangle|^2 \delta(E_{\mathbf{k}'} - E_{\mathbf{k}}), \quad (2.64)$$

где псевдопотенциал W определяется соотношением (2.62). Первое слагаемое в (2.62) во много раз (примерно в N раз) превосходит два последних. Оно связывает каждое состояние $\mathbf{k}$ с каждым из состоя-

ний $\mathbf{k}'$, отличающихся от первого на вектор обратной решетки. Но вклад в рассеяние возникнет, согласно (2.64), только если конечное состояние будет иметь ту же энергию нулевого приближения, что и начальное. Эти условия сводятся, конечно, к требованию, чтобы состояние $\mathbf{k}$ лежало на плоскости брэгговского отражения, т. е. на гранях зоны Бриллюэна. Для любого из таких электронов вычисленная вероятность перехода оказалась бы огромной. Если, однако, интересоваться электрической проводимостью, то следует иметь в виду, что столь сильное рассеяние претерпевает лишь бесконечно малая доля всех электронов. Удаление даже всех их из процесса проводимости не может привести к сколько-нибудь заметному изменению величины проводимости. Это взаимодействие более разумно учитывать в зонной структуре. Для любого же электрона, волновой вектор которого не лежит в плоскости брэгговского отражения, такие матричные элементы вклада в рассеяние не дают. Обратимся поэтому к матричным элементам, определяемым соотношением (2.63). Вероятность рассеяния есть

$$P_{k,k'} = \frac{2\pi}{\hbar N^2} |\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \omega^b | \mathbf{k} \rangle - \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \omega^a | \mathbf{k} \rangle|^2 \delta(E_{k'} - E_k). \quad (2.65)$$

Эта вероятность содержит множитель, равный обратному квадрату полного числа атомов, однако вскоре мы увидим, что, несмотря на это, $P_{kk'}$ и есть как раз та величина, которую мы ищем.

Нас может интересовать полная вероятность рассеяния в единицу времени для данного электрона, т. е. сумма вероятности (2.65) по всем конечным состояниям $\mathbf{k}'$. Так как все состояния образуют квазиконтинуум, сумму можно заменить интегралом. Для этого умножим (2.65) на плотность конечных состояний (с тем же спином, поскольку только такие состояния связываются матричным элементом), равную $\Omega/(2\pi)^3$. Предположим, в частности, что $\mathbf{k}$ лежит на ферми-сфере. Тогда интегрирование по волновым векторам сводится к

$$\int 2\pi k'^2 dk' \sin \theta d\theta,$$

где θ — угол между $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$. Интегрирование по ϕ производится сразу же, так как матричные элементы от ϕ не зависят. Можно сначала провести интегрирование по величине $\mathbf{k}'$, используя при этом фигурирующую в соотношении (2.65) дельта-функцию:

$$\begin{aligned} \sum_{k'} P_{kk'} &= \frac{2\pi}{\hbar N^2} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int 2\pi k'^2 \sin \theta |\langle \mathbf{k}' | \omega^b | \mathbf{k} \rangle - \\ &\quad - \langle \mathbf{k}' | \omega^a | \mathbf{k} \rangle|^2 \frac{m}{\hbar^2 k'} \delta(k' - k) dk' d\theta = \\ &= \frac{\Omega_0 k m}{2\pi \hbar^3 N} \int_0^\pi |\langle \mathbf{k}' | \omega^b | \mathbf{k} \rangle - \langle \mathbf{k}' | \omega^a | \mathbf{k} \rangle|^2 \sin \theta d\theta, \end{aligned} \quad (2.66)$$

где Ω_0 — объем на один атом. Следует отметить, что из-за дельта-функции начальные и конечные состояния в каждом из формфакторов лежат на поверхности Ферми. Поэтому они в точности совпадают с теми формфакторами, которые мы уже описывали ранее. Используя связь между углом и $\mathbf{q}$, можно переписать интеграл по углам в виде интеграла по $\mathbf{q}$:

$$\sum_{h'} P_{hh'} = \frac{\Omega_0 m}{2\pi\hbar^3 N k} \int_0^{2k} |\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | w^b | \mathbf{k} \rangle - \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | w^a | \mathbf{k} \rangle|^2 q dq. \quad (2.67)$$

Это выражение эквивалентно соотношению (2.60), полученному с помощью фаз. Теперь так же, как это уже делалось раньше, можно вычислить интегралы от формфакторов. Все константы известны, и мы получаем полную вероятность рассеяния в единицу времени.

Легко убедиться в том, что выражение в правой части (2.67) имеет размерность обратного времени. Следует заметить, что здесь по-прежнему фигурирует множитель, равный обратному полному числу атомов. Если взять большое число примесей, но так, чтобы расстояние между ними было достаточно велико, электроны будут рассеиваться каждой из них независимо и мы можем просто сложить вероятности перехода под влиянием каждого отдельного примесного атома. Учитывая фигурирующий в (2.67) множитель $1/N$, мы приходим, как и следовало ожидать, к вероятности рассеяния, пропорциональной атомной доли примесей.

При вычислении электрического сопротивления металлов нас интересует среднее от времени рассеяния с некоторым весом. Требуется найти скорость хаотизации импульса $\hbar\mathbf{k}$. Таким образом, мы ищем скорость изменения среднего значения вектора $\mathbf{k}$ электрона, первоначально находившегося в состоянии $|\mathbf{k}\rangle$:

$$\frac{d\langle \mathbf{k} \rangle}{dt} = \sum_{h'} (\mathbf{k}' - \mathbf{k}) P_{hh'}.$$

Поскольку $d\langle \mathbf{k} \rangle/dt$ должна быть параллельной $\langle \mathbf{k} \rangle$, можно записать

$$\frac{d\langle \mathbf{k} \rangle}{dt} = - \left[\sum_{h'} (1 - \cos \theta) P_{hh'} \right] \langle \mathbf{k} \rangle \equiv - \frac{\langle \mathbf{k} \rangle}{\tau}. \quad (2.68)$$

Множитель $1 - \cos \theta$ следует включить в интеграл (2.66). Поэтому в выражении (2.67) появляется дополнительный множитель $q^2/2k^2$. Частоту столкновений мы представили в виде $1/\tau$. Параметр τ называется временем релаксации¹⁾, и он непосредственно используется для получения кинетических свойств. Заметим, что решением уравнения (2.68) служит выражение

$$\langle \mathbf{k}(t) \rangle = \langle \mathbf{k}(0) \rangle e^{-t/\tau}.$$

¹⁾ Часто его называют транспортным временем столкновения, или временем релаксации импульса. — *Прим. ред.*

Мы можем, если пожелаем, провести вычисления и в более высоких порядках теории возмущений. Во втором порядке фигурирующий в соотношении (2.64) матричный элемент следует заменить на

$$\langle \mathbf{k}' | W | \mathbf{k} \rangle \rightarrow \langle \mathbf{k}' | W | \mathbf{k} \rangle + \sum_{\mathbf{k}''} \frac{\langle \mathbf{k}' | W | \mathbf{k}'' \rangle \langle \mathbf{k}'' | W | \mathbf{k} \rangle}{E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}''}}. \quad (2.69)$$

В этом случае нужно различать два типа слагаемых второго порядка. Во-первых, такие слагаемые, в которые входят произведения матричных элементов (2.63), обусловленных самой примесью. Эти поправки, вообще говоря, малы и не меняют заметным образом картины, которая возникает уже в низшем порядке. Учет такого рода поправок во всех порядках соответствует точному вычислению рассеяния псевдопотенциалом примеси, как это делается при определении рассеяния с помощью фаз.

Имеются и слагаемые другого типа, в которых один из матричных элементов в сумме выражения (2.69) есть матричный элемент псевдопотенциала идеальной решетки. Такие слагаемые дают вклад при любых $\mathbf{k}$, поскольку дельта-функция по-прежнему связывает только векторы $\mathbf{k}'$ и $\mathbf{k}$, а промежуточные состояния вовсе не должны иметь ту же энергию. Довольно просто убедиться в том, что эти слагаемые имеют такой же порядок по N , как и слагаемые высших порядков первого типа, равно как и слагаемые первого порядка. Матричные элементы псевдопотенциала идеального кристалла дают поправки к рассеянию, обусловленные зонной структурой. Эти эффекты легко поддаются вычислению, причем такие вычисления неизмеримо проще тех, с которыми нам пришлось бы столкнуться, если бы мы не использовали псевдопотенциалы. В принципе можно было бы сначала найти зонную структуру, а затем попытаться определить рассеяние с помощью табулированных волновых функций и энергий. Такие вычисления были бы чрезвычайно сложными. Используя же теорию возмущений в высших порядках, можно систематически учитывать слагаемые в каждом заданном порядке по псевдопотенциалу и легко получить таким образом осмысленные результаты для простых металлов. Подобные вычисления приводят к результатам при весьма незначительных затратах усилий.

Вычисление рассеяния в полупроводниках не удастся свести к столь прозрачной форме. Мы опять-таки можем представить возмущение в виде разницы в псевдопотенциалах основного и примесного атомов, но теперь в качестве невозмущенных волновых функций следует брать соответствующие блоховские функции, а они отличаются от простых плоских волн. Если можно надеяться на то, что примесный потенциал достаточно дальнедействующий (как мы предполагали это при получении донорных состояний), то можно с успехом воспользоваться приближением эффективной массы и вычисления тогда проводятся непосредственно и просто. Если же

возмущение сильно локализовано вблизи примеси, то возникают те же трудности, которые появляются в случае глубоких примесных состояний. Здесь мы можем выразить амплитуду рассеяния через фазы или воспользоваться теорией возмущений. Основная трудность состоит в получении приближенных матричных элементов. Коль скоро они уже найдены или сделаны какие-то предположения об их форме, вычисление времени релаксации проводится точно так же, как и для простых металлов.

§ 9. ЗОНЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

К переходным металлам, т. е. к металлам с частично заполненными d - или f -оболочками, относится большинство элементов периодической системы. Энергетические зоны всех элементов ряда железа очень похожи на зоны меди, которые мы уже рассматривали выше; медь замыкает этот ряд. Ввиду такого сходства между благородными металлами и стоящими перед ними в том же периоде переходными металлами мы можем считать благородные металлы (в отношении структуры энергетических зон) также членами этого ряда.

Совсем недавно [49] было доказано, что можно обобщить метод псевдопотенциалов для простых металлов на случай переходных металлов. В п. 1 настоящего параграфа мы для начала набросаем в общих чертах план построения псевдопотенциалов для переходных металлов. В п. 2 мы обсудим более ранние попытки приближенного рассмотрения зонной структуры, оставаясь, однако, в рамках последней новой теории. Как для простых металлов, так и для переходных конечной целью введения псевдопотенциалов является использование их в теории возмущений и непосредственный расчет свойств без расчета самих зонных структур. Поэтому мы вернемся в п. 3 к обсуждению псевдопотенциалов для переходных металлов и их использования в теории возмущений.

1. Псевдопотенциалы для переходных металлов

Прежде чем начать обобщение псевдопотенциалов для простых металлов на случай переходных металлов, удобно заново сформулировать их в несколько отличной, но эквивалентной форме. Мы можем рассматривать построение псевдопотенциала как попытку разложения истинной волновой функции. Замечая, что истинные волновые функции зоны проводимости содержат сильные осцилляции в области «сердцевины» атома, вследствие чего разложение волновых функций по плоским волнам сходится медленно, мы ищем разложение по «переполненной» системе функций, в которую входят не только плоские волны, но также и функции «сердцевины» атома.

Этот подход включает в себя метод разложения волновой функции по ортогонализированным плоским волнам, так как каждая ОРВ есть просто сумма плоской волны и волновых функций «сердцевин». Успех метода ОРВ и метода псевдопотенциалов для простых металлов показывает, что такое разложение можно сделать быстроходящимся. Вряд ли целесообразно воспроизводить сейчас в деталях формулировку псевдопотенциалов для простых металлов, поскольку она будет частным случаем метода псевдопотенциалов для переходных металлов, который мы хотим построить.

Рассматривая простые металлы, мы требовали, чтобы состояния «сердцевин» были собственными состояниями гамильтониана в металле. Для металлов, подобных меди, мы не можем включить атомные d -состояния в число состояний «сердцевин», так как они не являются решениями уравнения Шредингера в металле, и в то же время состояния d -типа достаточно сильно локализованы, так что их разложения по плоским волнам сходятся довольно медленно. Таким образом существенное преимущество метода псевдопотенциалов при конструировании состояний d -типа теряется. С точки зрения разложения по переполненной системе функций кажется естественным попытаться описать переходные металлы, используя переполненную систему, включающую не только плоские волны и волновые функции «сердцевин», но также и атомные d -функции. Хотя атомные d -состояния и не являются собственными состояниями гамильтониана в металле, но вполне возможно, что они как раз дадут дополнительные члены, которые необходимы для получения быстроходящихся разложений волновых функций d -типа. Действительно такой метод был с успехом использован Диганом и Твоузом [50], которые обобщили метод ОРВ применительно к расчету зонных структур переходных металлов.

На самом деле несколько удобнее, хотя это и не существенно, использовать собственные состояния, определенные для свободного иона, а не для свободного атома. Так, для меди мы воспользуемся d -состоянием для иона Cu^+ . Таким образом, d -функции, которые мы будем использовать, являются собственными функциями гамильтониана, содержащего потенциал свободного иона $V^i(r)$:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V^i(r) \right] |d\rangle = E_d^i |d\rangle. \quad (2.70)$$

Мы можем, конечно, также взять в качестве волновых функций «сердцевин» собственные функции того же гамильтониана, т. е. функции, ортогональные к $|d\rangle$. В металле истинный потенциал $V(r)$ вблизи некоторого атома будет отличаться от потенциала свободного иона на величину, которую мы обозначим через $-\delta V$, так что

$$V(r) = V^i(r) - \delta V(r).$$

Теперь нам нужно знать результат действия гамильтониана в металле на атомное d -состояние. Из уравнения (2.70) немедленно следует:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right] |d\rangle = E_d^i |d\rangle - \delta V(\mathbf{r}) |d\rangle. \quad (2.71)$$

В дальнейшем будет удобно использовать в качестве параметра не E_d^i , а среднее значение гамильтониана в металле по d -состояниям:

$$E_d = \left\langle d \left| -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right| d \right\rangle.$$

Заметим, что

$$E_d = E_d^i + \langle d | \delta V | d \rangle.$$

Последнее выражение было получено путем умножения (2.71) слева на $\langle d |$. Тогда уравнение (2.71) можно переписать в виде

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right] |d\rangle = E_d |d\rangle - \Delta |d\rangle, \quad (2.72)$$

где Δ определено как

$$\Delta |d\rangle = \delta V |d\rangle - |d\rangle \langle d | \delta V | d \rangle. \quad (2.73)$$

Заметим, что δV возникает, с одной стороны, благодаря наличию заряда валентных электронов в металле и возмущениям d -состояний, а с другой — благодаря перекрытию потенциалов соседних ионов.

Никаких аппроксимаций до сих пор сделано не было, пока были только определения. Такие же определения можно ввести и для состояний «сердцевин». Здесь, однако, мы примем, что эти состояния сильно локализованы и потенциал δV для таких состояний существенно не меняется, т. е. δV становится в выражении (2.73) константой, а Δ обращается в нуль.

Теперь мы можем перейти к выводу уравнения с псевдопотенциалом; вывод этот почти такой же, как и в случае простых металлов. Единственная разница заключается в существовании отличной от нуля величины Δ . В силу того, что d -состояния иона почти являются собственными состояниями в кристалле, мы можем ожидать, что оператор Δ будет мал. Вернемся к уравнению на собственные значения в металле

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] |\psi\rangle = E |\psi\rangle. \quad (2.74)$$

Разложим теперь волновую функцию по переполненной системе, включающей волновые функции «сердцевин» $|\alpha\rangle$, d -функции свободных ионов $|d\rangle$ и плоские волны:

$$|\psi\rangle = |\varphi\rangle + \sum_{\alpha} a_{\alpha} |\alpha\rangle + \sum_d a_d |d\rangle. \quad (2.75)$$

Сумма по плоским волнам записана здесь как псевдоволновая функция φ , точно так же, как в методе псевдопотенциалов для простых металлов. Выражение (2.75) нужно теперь подставить в уравнение Шредингера (2.74). Чтобы выразить результат действия гамильтониана на функции $|d\rangle$ и на собственные функции «сердцевины», мы используем соответственно уравнение (2.72) и аналогичное уравнение без Δ . Наконец, мы соберем все члены с $|\alpha\rangle$ и $|d\rangle$ в левой части и получим

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 |\varphi\rangle + V |\varphi\rangle + \sum_{\alpha} a_{\alpha} (E_{\alpha} - E) |\alpha\rangle + \\ + \sum_d a_d (E_d - E) |d\rangle - \sum_d a_d \Delta |d\rangle = E |\varphi\rangle. \quad (2.76)$$

Для вычисления a_{α} мы умножим это уравнение слева на $\langle\alpha|$. В первых двух членах мы воспользуемся эрмитовостью гамильтониана, чтобы перенести его действие налево. Заметим далее, что, поскольку изменением величины Δ в области «сердцевины» иона можно пренебречь, естественно вынести ее из-под интеграла $\langle\alpha| \Delta |d\rangle$, и тогда этот интеграл в силу ортогональности состояний «сердцевины» и d -состояний обращается в нуль; после чего немедленно получаем

$$a_{\alpha} = -\langle\alpha| \varphi\rangle, \quad (2.77)$$

как и в случае псевдопотенциала для простых металлов. Вычислим теперь a_d , умножая (2.76) слева на $\langle d|$. Для простоты мы примем здесь два приближения, которые, однако, не являются существенными. Во-первых, мы пренебрежем перекрытием атомных d -функций соседних атомов. Во-вторых, будем считать потенциал δV сферически симметричным, так что

$$\langle d' | \Delta | d \rangle = 0,$$

если d' и d — различные состояния одного иона. В большинстве случаев первое приближение оправдано: перекрытие мало. Если бы это не выполнялось, мы могли бы, конечно, определить ионный потенциал таким образом, чтобы он возрастал при больших r быстрее¹⁾, и тем самым исключить перекрытие; тогда просто изменилось бы определение Δ . Второго приближения также можно избежать, вычисляя расщепление d -состояний кристаллическим полем, вызванное несферическими компонентами Δ . Получающиеся линейные комбинации ионных d -состояний будут по определению давать исчезающие матричные элементы Δ . Приняв эти два приближения, мы немедленно получаем

$$a_d = -\langle d | \varphi \rangle + \frac{\langle d | \Delta | \varphi \rangle}{E_d - E}. \quad (2.78)$$

¹⁾ По абсолютной величине потенциал, разумеется, убывает. — Прим. ред.

Второй член здесь обязан своим появлением поправке Δ к потенциалу. Подставляя снова (2.77) и (2.78) в уравнение (2.76), получаем уравнение с псевдопотенциалом для переходных металлов:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 |\varphi\rangle + W |\varphi\rangle - \sum_d \frac{\Delta |d\rangle \langle d| \Delta |\varphi\rangle}{E_d - E} = E |\varphi\rangle, \quad (2.79)$$

где псевдопотенциал переходного металла определяется выражением

$$W |\varphi\rangle = V |\varphi\rangle + \sum_{\alpha} (E - E_{\alpha}) |\alpha\rangle \langle \alpha| \varphi\rangle + \sum_d (E - E_d) |d\rangle \langle d| \varphi\rangle + \\ + \sum_d (|d\rangle \langle d| \Delta |\varphi\rangle + \Delta |d\rangle \langle d| \varphi\rangle). \quad (2.80)$$

При $\Delta = 0$ выражения (2.79) и (2.80) совпадают с соответствующими выражениями для случая простого металла, при этом d -состояния надо рассматривать как состояния «сердцевины». Как и в упомянутом случае, эти результаты являются точными, если не говорить о несущественных предположениях, указанных ранее. Из-за поправки Δ в псевдопотенциал (2.80) входят два дополнительных члена, соответствующих отталкиванию. Кроме того, возникает формально новый член в уравнении с псевдопотенциалом, а именно член, квадратичный по Δ . Этот член мы будем называть членом *гибридизации*; причина такого определения станет ясной, когда мы будем рассматривать энергетические зоны.

Как и прежде, нам бы очень хотелось свести все к теории возмущений. Мы можем ожидать, что псевдопотенциал (2.80) окажется малым в том же смысле, как это было для простых металлов. Кроме того, член гибридизации будет мал до тех пор, пока мы рассматриваем энергии, заметно отличающиеся от энергии E_d , которую будем называть *резонансной энергией*. Этот член, однако, расходится, когда энергия приближается к резонансной, что является новой чертой теории, отличающей ее от теории простых металлов. Впоследствии мы вернемся к расчетам по теории возмущений, но сначала используем наши результаты для анализа самих энергетических зон.

2. Энергетические зоны

Вид решений уравнения (2.79) можно оценить качественно, умножив его слева на $\langle \varphi|$. Обозначив величину

$$\left\langle \varphi \left| -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + W \right| \varphi \right\rangle$$

через E_k , получим

$$(E_k - E)(E_d - E) - \sum_d \langle \varphi | \Delta | d \rangle \langle d | \Delta | \varphi \rangle = 0. \quad (2.81)$$

В духе теории псевдопотенциалов естественно ожидать, что псевдоволновую функцию $|\phi\rangle$ можно приближенно описать плоской волной. Тогда

$$E_k \approx \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + E_0.$$

Пусть теперь наша система представляет собой кристаллическую решетку, построенную из N ионов переходного металла с непрерывающимися d -оболочками. Для простоты мы учитываем только одно атомное d -состояние на каждый ион. Тогда все члены в сумме по d в уравнении (2.81) становятся одинаковыми:

$$\sum_d \langle k | \Delta | d \rangle \langle d | \Delta | k \rangle = N \langle k | \Delta | d \rangle \langle d | \Delta | k \rangle \equiv \Delta_k^* \Delta_k.$$

Множитель N сокращается с нормировочным множителем плоских волн, и мы получаем формфакторы гибридизации Δ_k , вычисленные по плоским волнам, нормированным в атомном объеме. Уравнение (2.81) при этом точно приобретает вид секулярного уравнения для 2×2 -матрицы гамильтониана:

$$H = \begin{bmatrix} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + E_0 & \Delta_k \\ \Delta_k^* & E_d \end{bmatrix}.$$

Такое перемешивание состояний в теоретической химии называется гибридизацией. Здесь мы ясно видим, в чем состоит это перемешивание. Если мы отсчитываем энергии от E_0 , решения уравнения (2.81) принимают вид

$$E = \frac{E_d + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \pm \sqrt{\left(E_d - \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right)^2 + 4\Delta_k^* \Delta_k}}{2}.$$

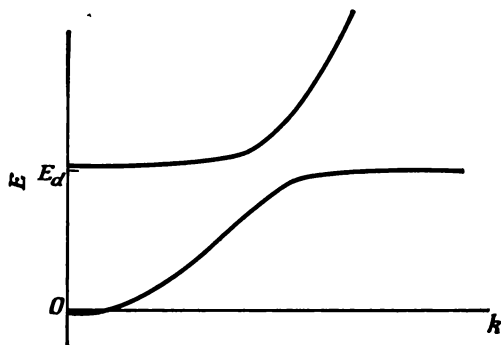
График таких решений представлен на фиг. 64, где Δ_k выбрано постоянным и равным $E_d/5$.

Кривые на фиг. 64 весьма напоминают энергетические зоны меди (фиг. 30), хотя в меди возникает гибридизация со всеми пятью d -состояниями, отвечающими различным значениям компонент момента количества движения. Чтобы получить истинную зонную структуру меди, необходимо сделать задачу более конкретной; заметим, во-первых, что в рассмотрении, проведенном выше, атомные d -функции можно было бы заменить их линейными комбинациями, типа фигурирующих в теории сильной связи. Плоская волна $|k\rangle$ тогда перемешивается только с состоянием сильной связи, отвечающим и соответствующим тому же волновому вектору; в результате получаются те же решения. Во-вторых, мы в дальнейшем включим состояния в приближении сильной связи, отвечающие каждому квантовому числу проекции момента количества движения. В-третьих, мы учтем эффект перекрытия соседних атомных d -состоя-

ний. Таким образом, мы начинаем построение теории зон с расчета в приближении сильной связи d -состояний точно так же, как мы рассчитывали зонную структуру изоляторов. В-четвертых, вместо того чтобы брать в качестве $|\varphi\rangle$ плоскую волну, мы выполним многоволновой OPW расчет $|\varphi\rangle$, основываясь на псевдопотенциале (2.80). Наконец, вводя гибридизацию, мы будем пользоваться матричными элементами Δ , полученными с помощью уже вычисленных $|\varphi\rangle$ и d -состояний, найденных в приближении сильной связи.

Если мы осуществим эту программу во всех деталях, то получим расчет зонной структуры из первых принципов, дающий правильные собственные значения исходного уравнения Шредингера. Более

Ф и г. 64. Энергетические зоны, возникающие вследствие гибридизации состояний зоны свободных электронов и локализованных атомных состояний.



интересным является тот факт, что такой подход дает удобную возможность приближенного интерполяционного расчета энергетических зон для симметричных точек зоны Бриллюэна. Расчеты d -зон по методу сильной связи можно выполнить приближенно, если известно несколько параметров перекрытия. Для расчета $|\varphi\rangle$ оказывается достаточно малого числа плоских волн — обычно четырех, а зависимость матричных элементов $\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle$ от k можно пренебречь. Наконец, можно принять простую приближенную форму зависимости Δ_k от k .

Описанная процедура — это в точности та же схема, которая была развита с целью построения зонных структур переходных металлов задолго до появления псевдопотенциалов [51—53]. В такой теории многие из входящих параметров — например, матричные элементы псевдопотенциала, интегралы перекрытия, параметры гибридизации — рассматривались как свободные и подбирались при построении зонных структур таким образом, чтобы добиться лучшего согласия с экспериментом. Одна из таких структур показана на фиг. 30. Конечно, нет ничего удивительного в том, что при использовании столь большого числа параметров удается построить очень хорошую модель зонной структуры. Подобные интерполяционные схемы сделали возможным также суммирование по зоне Брил-

люэна, необходимое для расчета таких величин, как плотность состояний (зависящая от энергии), что было недостижимым в рамках полных зонных расчетов.

Не так давно Хейне [54] разработал аналогичный подход к зонным структурам переходных металлов с несколько иной точки зрения, используя метод функций Грина, который применили Корринга, Кон и Ростокер; о нем мы кратко упоминали в § 4 настоящей главы. Как и в методе присоединенных плоских волн (APW), в теории использовался ячеечный потенциал ¹⁾. При таком подходе вся информация об атомных потенциалах входит только через логарифмические производные волновых функций на поверхностях сфер, описанных около ионов. Эти же величины можно выразить и через фазы. Фазы *s*- и *p*-состояний выражают, конечно, с помощью псевдопотенциалов простых металлов; для $l = 2$ фазу берут в резонансной форме

$$\operatorname{tg} \delta_2 = \frac{1/2\Gamma}{E_d - E},$$

а высшими фазами обычно пренебрегают. Таким образом, появляется возможность приближенно определить зонную структуру с помощью всего лишь четырех параметров:

$$\delta_0, \delta_1, \Gamma \text{ и } E_d.$$

В этом заключается основное упрощение по сравнению с предыдущими теориями. Кроме того, оказалось возможным непосредственно оценить ширину резонанса Γ (которая в методе псевдопотенциалов для переходных металлов непосредственно связана с матричными элементами Δ). Несмотря на значительные упрощения по сравнению с более ранними подходами, конкретный расчет зон по методу Хейне остается все еще довольно сложным, хотя часть трудностей, связанных с вычислением структурных констант, отпадает, так как эти вычисления уже проведены и их результаты опубликованы.

Следует, однако, помнить, что энергетические зоны переходных металлов сами по себе весьма сложны, поэтому не исключено, что их расчет никогда не будет простым с математической точки зрения. Для переходных металлов расчеты с помощью псевдопотенциалов приводят к секулярным уравнениям того же вида, что и более ранние методы, и поэтому можно считать достижением лишь более строгое обоснование модели. Однако при решении проблем общего характера уравнения метода псевдопотенциалов для переходных металлов позволяют использовать теорию возмущений. Оказывается возможным расчет экранирования, полной энергии, а также анализ широчайшего спектра свойств переходных и благородных металлов. В таких расчетах, как и в случае простых металлов, нам не нужно тратить время на определение самих зонных структур.

¹⁾ См. примечание на стр. 101.— *Прим. перев.*

Прежде чем обратиться к таким расчетам, мы должны подчеркнуть, что говорили до сих пор лишь о d -резонансах и об элементах ряда железа. Мы ожидаем, что в этом ряду состояния d -типа можно описать, используя обычную зонную схему, и, следовательно, весь развитый подход применим. Конечно, такой же подход можно развить и для других рядов переходных металлов, но в случае редкоземельных элементов возникают дополнительные осложнения. f -уровни крайне сильно локализованы и почти всегда рассматриваются как находящиеся в области низкой плотности для моттовского перехода. Кроме того, взаимодействие между электронами становится столь сильным, что энергия каждого состояния начинает заметно зависеть от того, какие из состояний заняты. В этих условиях описать состояния в терминах зонной структуры невозможно. Вместо этого при изучении свойств необходимо точное рассмотрение электрон-электронного взаимодействия. Мы увидим, как в случае ряда железа подобные эффекты можно включить в зонную картину, когда будем в гл. V обсуждать локализованные моменты.

3. Теория возмущений и свойства переходных металлов

Формулировка теории возмущений, основанной на уравнении (2.79), для состояний, достаточно далеко удаленных от резонанса, очень проста. Когда же интересующие нас состояния лежат вблизи резонанса или когда мы должны суммировать по всем состояниям, рассмотрение становится чрезвычайно сложным. Вряд ли целесообразно воспроизводить здесь эти громоздкие вычисления, однако, быть может, полезно обратить внимание на основные моменты ¹⁾.

В нулевом порядке псевдоволновая функция есть просто одна плоская волна $|k\rangle$. Очевидно, мы должны вычислять энергии в в одном и том же порядке как по члену гибридизации (который пропорционален Δ^2), так и по псевдопотенциалу. Кроме того, матричные элементы вида $\langle d | \varphi \rangle$ оказываются того же порядка, что и $\langle d | \Delta | \varphi \rangle$. Отсюда следует: все члены в псевдопотенциале (2.80) одного порядка, так как мы учли, что Δ^2 того же порядка, как и W .

Теперь мы видим, как именно следует вычислять Δ в рамках теории возмущений. Напомним, что $-\delta V(\mathbf{r})$ включает в себя потенциал, создаваемый состояниями валентной зоны, а также возмущением состояний d -типа. В низшем порядке это просто потенциал, созданный валентными состояниями нулевого порядка, т. е. фактически плоскими волнами, так как ортогонализационные члены соответствуют более высоким порядкам. Учет низшего порядка достаточен для вычисления Δ , хотя мы увидим, что при расчете экранирования необходимы члены более высокого порядка. Потен-

¹⁾ Подробнее см. в [49].

циал от соседних ионов имеет простой кулоновский вид, и его среднее по сфере есть константа. Таким образом, чтобы получить $-\delta V(\mathbf{r})$ в низшем порядке, мы просто вычисляем среднюю плотность электронов ρ , находящихся в валентных состояниях; в случае меди — один электрон на атомный объем. Интегрируя уравнение Пуассона в предположении, что поправочный потенциал на каждом ионе имеет сферическую симметрию, получаем

$$-\delta V = C - \frac{2\pi\rho e^2 r^2}{3}.$$

Отсюда можно вычислить Δ , так как константа C выпадает. Интересно, и это легко показать, что если мы добавляем потенциал валентного заряда иона, то градиент полного потенциала исчезает на сфере Вигнера — Зейтца.

Удобно снова определить энергетический параметр E_k как

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k} \rangle. \quad (2.82)$$

Это есть энергия нулевого порядка плюс часть вклада первого порядка по W , но не весь вклад. В теории возмущений оказывается возможным заменить E на E_k во всех членах псевдопотенциала (2.80). Таким образом, мы отбрасываем некоторые члены второго порядка в псевдопотенциале, которые не влияют на наши результаты в том порядке, который нас интересует. Включение члена $\langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k} \rangle$ в (2.82) делает результаты явно не зависящими от выбора начала отсчета энергии, тогда как без этого члена матричные элементы псевдопотенциала зависели от него. Кроме того, введение $\langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k} \rangle$ придает соответствующим выражениям такой же вид, какой имеет оптимизированный псевдопотенциал для простых металлов.

Применим теперь последовательно теорию возмущений к уравнению с псевдопотенциалом (2.79). В первом порядке по W для псевдоволновой функции мы получаем

$$\begin{aligned} |\varphi\rangle = |\mathbf{k}\rangle + \sum_q \frac{|\mathbf{k}+\mathbf{q}\rangle \langle \mathbf{k}+\mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle}{E_k - E_{k+q}} - \\ - \sum_q \frac{|\mathbf{k}+\mathbf{q}\rangle \langle \mathbf{k}+\mathbf{q} | \Delta | d \rangle \langle d | \Delta | \mathbf{k} \rangle}{(E_d - E_k)(E_k - E_{k+q})}. \end{aligned} \quad (2.83)$$

Отсюда можно найти и истинную волновую функцию в первом порядке по W :

$$|\psi\rangle = |\varphi\rangle - \sum_{\alpha} |\alpha\rangle \langle \alpha | \mathbf{k} \rangle - \sum_d |d\rangle \langle d | \mathbf{k} \rangle + \sum_d \frac{|d\rangle \langle d | \Delta | \mathbf{k} \rangle}{E_d - E_k}. \quad (2.84)$$

Функция $|\varphi\rangle$, входящая в это выражение, определяется формулой (2.83). Подобным же образом мы можем получить собственное значение энергии во втором порядке по W . Имеем

$$E = E_k - \sum_d \frac{\langle k | \Delta | d \rangle \langle d | \Delta | k \rangle}{E_d - E} + \\ + \sum_q \frac{\langle k | \left[W - \frac{\Delta | d \rangle \langle d | \Delta}{E_d - E_k} \right] | k + q \rangle \langle k + q | \left[W - \frac{\Delta | d \rangle \langle d | \Delta}{E_d - E_k} \right] | k \rangle}{E_k - E_{k+q}}. \quad (2.85)$$

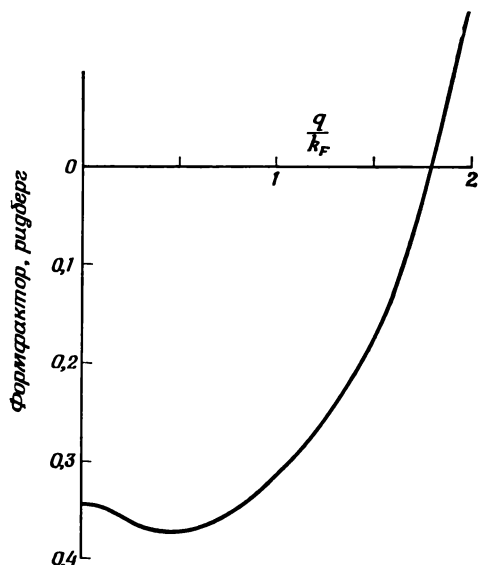
Заметим, что во втором члене мы оставили E в знаменателе, так как вклад в энергию первого порядка приводит в этом члене к поправке второго порядка.

Эти результаты применимы к состояниям, значительно удаленным от резонанса, когда член гибридизации можно считать малым. Для таких состояний мы вычисляем поверхности Ферми или рассеяние электронов точно так, как мы это делали в случае простых металлов. Единственное отличие состоит в том, что гибридизационное возмущение должно быть включено в псевдопотенциал.

В меди, например, d -резонансы лежат значительно ниже уровня Ферми, так что для состояний на поверхности Ферми мы можем рассматривать и псевдопотенциал, и члены гибридизации как возмущение. Мы можем даже сконструировать OPW формфактор как состоящий из двух членов матричный элемент, взятый между двумя состояниями, описываемыми плоскими волнами с волновыми векторами на поверхности Ферми. Как и в случае простых металлов, этот матричный элемент можно факторизовать, т. е. представить в виде произведения структурного фактора и формфактора. Формфактор, показанный в случае меди на фиг. 65, входит в расчеты электронных свойств точно так же, как и OPW формфакторы простых металлов.

Подход теории возмущений, однако, более неприменим, если рассматриваемые состояния лежат вблизи резонанса, где член гибридизации расходится. В частности, если мы хотим найти самосогласованный потенциал (даже для меди), мы должны просуммировать плотность заряда по всем занятым состояниям, включая и находящиеся вблизи резонанса. На первый взгляд можно надеяться вычислить плотность заряда в первом порядке по W , используя волновую функцию (2.84). Сходящийся результат получается, если заменить сумму по волновым векторам интегралом, понимая его в смысле главного значения при интегрировании через резонанс. Нетрудно, однако, видеть, что такого суммирования по невозмущенным состояниям недостаточно. Это легко понять для простого случая, когда изолированный атом переходного элемента растворен в простом металле или в газе свободных электронов. Как и раньше,

мы сформулируем граничные условия по сфере и рассмотрим единственное значение проекции момента количества движения, так что в сумму по d будет включено только одно d -состояние. Рассмотрим теперь волновую функцию, когда E_k проходит через резонанс. В нулевом порядке псевдоволновая функция (которая совпадает с истинной волновой функцией на больших расстояниях) дается сферической функцией Бесселя $j_2(kr)$. Как показывают второй и третий члены в (2.84), эта псевдоволновая функция должна быть ортогональна функциям «сердцевины» и d -состояниям. Кроме



Ф и г. 65. Вычисленный формфактор псевдопотенциала меди, включающий как эффекты гибридизации, так и псевдопотенциала переходного металла (из работы [49]).

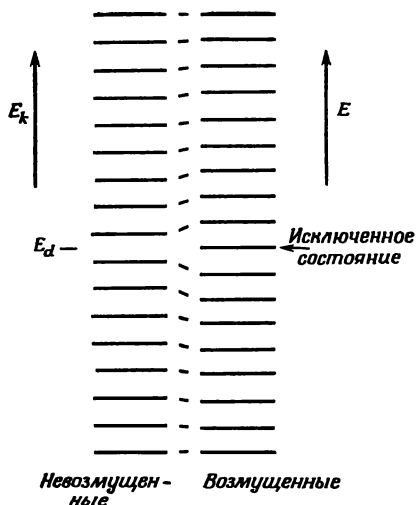
Этот формфактор входит в расчеты электронных свойств точно так же, как ОРВ формфакторы в случае простых металлов.

того, истинная волновая функция содержит атомную d -функцию, как следует из последнего члена в (2.84). Этот член становится большим вблизи резонанса и меняет знак при прохождении через него. Такое описание можно привести в близкое соответствие с аспектом фазовых сдвигов, если мы выберем знак волновой функции таким, чтобы знак атомной d -функции оставался неизменным при прохождении через резонанс. Тогда амплитуда осциллирующего хвоста, соответствующего псевдоволновой функции $j_2(kr)$, меняет знак. Это, конечно, точно соответствует введению при переходе через резонанс фазового сдвига π . Таким образом, хотя наше состояние нулевого порядка $j_2(kr)$ ниже резонанса представляет собой истинное невозмущенное состояние (исчезающе малый фазовый сдвиг), состояние нулевого порядка $j_2(kr)$ выше резонанса будет состоянием, в котором фаза уже увеличена на π . Находя изменения состояний нулевого порядка и проходя при суммировании через резонанс, мы опускаем одно возмущенное состояние.

Это, может быть, легче проследить, рассматривая энергию. Из второго члена (2.85) мы видим, что влияние гибридизации состоит в небольшом понижении собственных значений энергий ниже резонанса и повышении — выше его. В то же время мы знаем, что резонанс вводится из-за взаимодействия, носящего характер притяжения, а всякое такое взаимодействие понижает энергию *каждого* состояния. Ниже резонанса каждое состояние слегка понижает свою энергию и теория возмущений правильно оценивает это понижение. Выше резонанса энергия каждого состояния несколько понижается

Ф и г. 66. Схематическая диаграмма невозмущенных и возмущенных уровней, рассчитанных с помощью теории возмущений в случае, когда имеется резонанс.

Квантование невозмущенных уровней возникает из-за конечных размеров кристалла.



по отношению к невозмущенной энергии следующего состояния, и наша теория возмущений вычисляет разницу между возмущенной энергией данного состояния и энергией следующего невозмущенного состояния. Такое соответствие между энергиями проиллюстрировано на фиг. 66, из которой ясно видно, что при суммировании по невозмущенным состояниям одно состояние мы пропускаем.

Может показаться на первый взгляд, что неучет одного состояния не слишком важен. В переходных металлах, однако, число вводимых d -резонансов сравнимо с числом состояний в зоне проводимости; ясно, что вклады от неучтенных состояний должны быть добавлены. Нетрудно видеть, что даже в случае единственного резонансного центра вклад пропущенного состояния в экранирование или в полную энергию сравним с суммарным вкладом от возмущений остальных состояний.

Поэтому каждый раз, когда возникает необходимость суммировать по состояниям, мы должны несколько изменять обычный расчет по теории возмущений, дополнительно строя волновую функцию пропущенного состояния d -типа. Чтобы сделать это, естественно

вернуться к уравнению Шредингера в форме (2.76) и принять, что все коэффициенты a_d имеют нулевой порядок. Затем мы добавим поправки в виде плоских волн как возмущения первого порядка. Если это проделать аккуратно, можно убедиться, что найденные таким образом дополнительные состояния оказываются в соответствующем порядке ортогональными состояниям, полученным по теории возмущений, но построенным на состояниях нулевого порядка — плоских волнах. Мы вернемся к такой процедуре расчета d -состояний, когда будем говорить об экранировании псевдопотенциала в гл. III и при обсуждении атомных свойств в гл. IV.

Теперь, когда мы вычислили с помощью теории возмущений как состояния валентной зоны, так и состояния d -типа, можно непосредственно перейти к расчету свойств. Как было показано выше, чтобы получить самосогласованную плотность заряда, мы должны просуммировать по всем состояниям. Действительно, это было необходимо для нахождения потенциала, который входит в формфактор, показанный на фиг. 65. Такой формфактор можно затем использовать в расчетах большого числа электронных свойств.

Подход теории возмущений к проблеме переходных металлов создает несколько искусственное различие между состояниями k - и d -типа, и соответственно получаемые собственные значения образуют несколько искусственную зонную структуру. Подобным же образом теория возмущений второго порядка в случае простых металлов дает искусственную зонную структуру вблизи граней зоны Бриллюэна; в результате, чтобы получить приемлемые результаты для таких состояний, оказывается необходимым в многоволновом приближении метода OPW диагонализировать некоторую субматрицу гамильтониана. Тем не менее большинство свойств металлов зависит от интегралов по состояниям, и во многих случаях как для простых, так и для переходных металлов можно получить разумные результаты с помощью простой теории возмущений. Более того, мы видели, что в благородных металлах энергия Ферми достаточно далеко отстоит от резонанса, так что электронные свойства можно рассматривать столь же просто, как и в случае простых металлов (коль скоро OPW формфакторы уже получены). В обоих случаях — простых и переходных металлов — отправным пунктом служит уравнение с псевдопотенциалом. Расходимости возникают уже при использовании теории возмущений, но когда теория возмущений отказывает, можно построить и другие альтернативные приближения.

§ 10. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ЖИДКОСТЕЙ

Благодаря периодичности решетки мы смогли построить картину зон и создать основу для рассмотрения как идеальных кристаллов, так и кристаллов с дефектами. В жидкости, однако, всякая трансля-

ционная периодичность исчезает и построенный нами общий подход становится непригодным. Нетрудно, однако, видеть, что приближенные модели, о которых мы говорили в связи с металлами и изоляторами, можно перенести и сюда, что дает возможность рассматривать электронные состояния даже в отсутствие порядка.

1. Простые металлы ¹⁾

Мы уже нашли, что в простых металлах энергии электронов почти такие же, какими они были бы в отсутствие периодического потенциала, создаваемого ионами. Причина этого заключена не в том, что электронные состояния суть плоские волны, а в том, что мы смогли построить ортогонализированные плоские волны, ортогональные к каждому состоянию «сердцевины» каждого иона, и полученные таким образом значения энергии оказались близкими к ее значениям для свободных электронов.

Мы можем в принципе снова пройти тот же путь и для жидкости. Мы можем, определив положение $\mathbf{r}_j$ каждого из N ионов, ортогонализировать затем плоские волны к состояниям «сердцевины» каждого иона, где бы он ни находился. Мы можем снова построить псевдопотенциал для системы, которая запишется как сумма псевдопотенциалов, создаваемых каждым отдельным ионом:

$$W(\mathbf{r}) = \sum_j w(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j),$$

где каждый индивидуальный псевдопотенциал такой же, как и полученный ранее. Для определенности возьмем псевдопотенциал (2.26) из § 5:

$$w(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \sum_t \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \langle \mathbf{k} | w | \mathbf{k} \rangle - \varepsilon_t \right) |t\rangle \langle t|.$$

Мы заменили здесь энергии «сердцевины» E_t в металле значениями ε_t , которые должны быть в свободном атоме; можно с таким же успехом взять значения, усредненные по всей жидкой системе. При плавлении кристалла ничего не меняется, становится только трудным определять положения отдельных ионов.

Перейдем теперь к расчету энергии электронных состояний в различных порядках теории возмущений по псевдопотенциалу. Можно найти прежде всего энергию нулевого порядка, которая есть просто кинетическая энергия свободных электронов, как это было и в идеальном кристалле. Поправка первого порядка есть

$$\langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k} \rangle = \langle \mathbf{k} | w | \mathbf{k} \rangle.$$

¹⁾ Довольно разностороннее обсуждение проблемы жидких металлов можно найти в книге [55]. (См. также [75].— *Прим. ред.*)

Если считать псевдопотенциал простым локальным потенциалом, то получим константу, определяющую минимум энергетической зоны. На самом деле, как следует из приведенного выше выражения для псевдопотенциала, член первого порядка зависит от волнового вектора и поэтому вызывает некоторое возмущение зоны свободных электронов. Эта поправка обычно мала и примерно соответствует изменению эффективной массы на несколько процентов.

До сих пор конфигурация ионов никак не входила в расчеты, и наши результаты оставались такими же, как и в случае идеального кристалла. Положения ионов появляются в расчетах, только когда мы переходим ко второму порядку. При этом возникает дополнительный сдвиг энергии, который можно записать в виде

$$E_k^{(2)} = \sum_q S^*(q) S(q) \frac{\langle \mathbf{k} | \mathbf{w} | \mathbf{k} + \mathbf{q} \rangle \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \mathbf{w} | \mathbf{k} \rangle}{\hbar^2/2m (k^2 - |\mathbf{k} + \mathbf{q}|^2)},$$

как это делалось и для идеального кристалла. Теперь, однако, структурный фактор

$$S(q) = N^{-1} \sum_j e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j}$$

не равен более сумме дельта-функций в узлах обратной решетки, но имеет конечное значение в каждой точке обратного пространства. К счастью, в наших расчетах фигурирует только амплитуда структурного фактора, которая входит через произведение S^*S . Именно эту структурную функцию можно непосредственно измерить в экспериментах по дифракции рентгеновских лучей или нейтронов. Типичный, измеренный таким образом структурный фактор представлен на фиг. 67. Таким образом, хотя мы не знаем положения каждого иона в жидкости, мы можем экспериментально получить информацию, необходимую для вычисления энергии во втором порядке.

Конечно, не случайно, что структурный фактор, необходимый для наших расчетов, оказывается как раз той величиной, которая непосредственно определяется в дифракционных экспериментах. Энергетическая зонная структура сама как раз и возникает в результате дифракции электронов на совокупности ионов той же конфигурации.

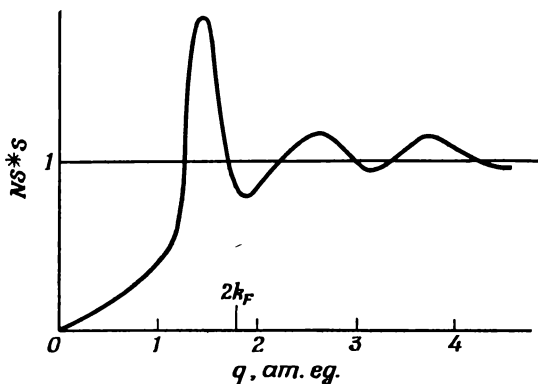
В идеальном кристалле при вычислении энергии используется несколько плоских волн, связанных с небольшим числом векторов обратной решетки. В случае, когда два перемешивающихся состояния почти вырождены, приходится диагонализировать соответствующую субматрицу. В жидкости суммирование по волновым векторам должно быть заменено интегрированием, так как каждый волновой вектор вносит не исчезающий вклад. При интегрировании мы, конечно, будем проходить через такие значения волновых векторов, при которых энергетический знаменатель обращается в нуль.

В этом случае можно просто вычислять интеграл в смысле главного значения и получающаяся энергия как функция волнового вектора не будет сингулярной.

Подобный расчет энергетических зон в жидком металле осуществляется довольно непосредственно. Мы берем экспериментальные структурные факторы и рассчитанные формфакторы и вычисляем интеграл численно. Хотя до сих пор сделано лишь небольшое

Ф и г. 67. Квадрат амплитуды структурного фактора, умноженный на число атомов для алюминия.

Зависимость найдена из данных по рассеянию рентгеновских лучей [60].



число таких расчетов¹⁾, кажется ясным, что в простых металлах возмущение энергетических зон по сравнению с параболическим спектром свободных электронов весьма мало.

Здесь будет уместным поставить вопрос о применимости в данной задаче теории возмущений. Можно ожидать, что если бы мы точно нашли истинные собственные функции электронов, то обнаружили бы, что они весьма мало похожи на ту единственную OPW волну, которая была взята в качестве исходного приближения; действительно, волновой вектор не является для этих состояний хорошим квантовым числом. Тогда становятся сомнительными и дисперсионные кривые, которые мы вычислили.

Тот же аргумент можно выдвинуть в отношении идеального кристалла с одной вакансией, хотя интуитивно ясно, что в этом случае зонные состояния должны образовывать довольно разумную базисную систему. Заметим далее, что, хотя мы увеличили число состояний, с которыми перемешивается одна OPW волна, на множитель порядка полного числа атомов N , мы уменьшили величины матричных элементов, связывающих эти состояния, в $N^{1/2}$ раз по сравнению с их значениями в идеальном кристалле. Следовательно, уменьшение амплитуды волновой функции нулевого порядка должно быть примерно таким же, как и в совершенном кристалле.

¹⁾ Результаты самых последних из таких расчетов приведены в работе [56].

В п. 3 настоящего параграфа мы увидим, каким образом можно сформулировать теорию для жидких металлов более строго, хотя новая формулировка не будет фактически отвергать развиваемые здесь идеи.

2. Изоляторы и полупроводники

Ранее мы уже установили, что метод сильной связи оказывается удобным при описании кристаллических изоляторов. Интересно поэтому проследить, как видоизменится этот подход в случае жидких изоляторов. Для определенности мы рассмотрим зону, возникающую в результате перекрытия $3s$ -функций, локализованных на ионах натрия. В противоположность случаю идеального кристалла мы не можем здесь считать, что интегралы перекрытия имеют некоторые фиксированные значения. Эти значения меняются от иона к иону и зависят от конфигурации ионов, окружающих данный. Тем не менее кажется довольно очевидным, что если зона идеального изолятора достаточно узка по сравнению с расстоянием между атомными уровнями, то суммарный эффект взаимодействий в жидкости должен проявиться в том, что уширенные атомные уровни просто превратятся в размытые зоны. В таком случае мы можем статистически рассчитать это ожидаемое уширение уровней, приняв некоторое распределение для расстояний между соседями.

Мы будем ограничиваться лишь учетом влияния двухчастичных интегралов перекрытия. Их распределение зависит только от парной функции распределения. Эту величину снова можно непосредственно получить из дифракционных экспериментов на жидкости. Хорошо известно, что вероятность найти два атома на расстоянии r (т. е. просто парная функция распределения) есть фурье-образ квадрата амплитуды структурного фактора. Это можно увидеть, если написать

$$S^*(\mathbf{q}) S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N^2} \sum_{i,j} e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{\mathbf{r}} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \right\rangle + \frac{1}{N},$$

где сумма по $\mathbf{r}$ означает суммирование по всем соседям данного атома, и эта сумма должна быть усреднена по всем атомам. Член $1/N$ возникает от слагаемого с $i = j$. Это выражение можно переписать, используя величину $P(r)$ — вероятность найти атом на расстоянии r , отнесенную к единице объема:

$$\left\langle \sum_{\mathbf{r}} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \right\rangle = \int P(r) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} 4\pi r^2 dr.$$

Совершая обратное преобразование, легко выразить $P(r)$ через измеряемый структурный фактор. Расчет энергий электронов, основанный на использовании $P(r)$, проводится довольно непосредственно (см. задачу 29 в настоящей главе).

Рассмотрим, наконец, структуру полупроводников, для которых ширина зон в кристаллическом состоянии сравнима или больше расстояния между зонами. В действительности большинство полупроводников при плавлении становятся металлическими. Таковы, например, жидкие кремний и германий, которые вполне можно рассматривать как простые металлы. Вместе с тем, некоторые полупроводники, как, например, германий, можно получить в аморфном стеклообразном состоянии при осаждении пленок при низких температурах. В этом случае, хотя плотность низкая, как и в полупроводниковой фазе, дальнего порядка в структуре не возникает. Вероятно, отсутствие порядка приводит к высокой плотности ловушек, распределенных в запрещенной зоне. Однако, несмотря на присутствие этих многочисленных ловушек, свойства таких *аморфных полупроводников* весьма похожи на свойства собственного кристаллического полупроводника. После общего обсуждения электронных свойств в гл. III мы рассмотрим более подробно соответствующую электронную структуру и разберем следствия, вытекающие из нее.

3. Описание с помощью одноэлектронных функций Грина ¹⁾

Хотя мы получили, что электронную структуру металлов можно описать в рамках метода, использовавшегося для идеальных кристаллов, интересно рассмотреть и более строгую формулировку. Одноэлектронные функции Грина в последние годы занимают все более и более видное место в теории твердых тел, хотя во многих случаях такие же расчеты с успехом можно выполнить и старыми методами. Таким образом, знакомство с формализмом функций Грина необходимо для понимания текущей литературы. Более того, как мы увидим в случае простых жидких металлов, этот метод позволяет получить более глубокое определение электронной структуры. В настоящем параграфе мы определим одночастичную функцию Грина. Ее связь с классическими гриновскими функциями будет прослежена в приложении, которое помещено в конце параграфа.

Как и раньше, рассматривая жидкости, мы не будем учитывать того факта, что сами ионы движутся. Движение электронов является значительно более быстрым, и с хорошим приближением мы должны получить те же результаты для «замороженной» жидкости, т. е. фиксируя положения ионов в реальной жидкости в некоторый данный момент. Для заданных положений ионов мы можем в принципе записать гамильтониан системы, вводя сумму псевдопотенциалов, относящихся к каждому из ионов. Более того, мы можем также

¹⁾ Этот подход основан на теории, развитой первоначально в работе [57].

вычислить все собственные функции электронов, хотя практически это и невозможно. В одноэлектронном приближении эти собственные функции и собственные значения дают полное описание системы. Зная их, мы можем вычислить любое выбранное нами свойство жидкости. Как мы увидим, функция Грина дает альтернативное описание системы; она содержит ту же информацию, что и собственные функции и собственные значения, и тоже позволяет рассчитать любое свойство. Вместе с тем, разложение функции Грина по теории возмущений легко можно довести до высоких порядков, а вычисление многих свойств с ее помощью оказывается более непосредственным, чем с использованием собственных значений. Эти преимущества достигаются ценой некоторой потери в простоте понимания.

Волновая функция в представлении Шредингера определяется, как обычно, из уравнения

$$H\psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t).$$

Функция Грина есть функция двух пространственных переменных $\mathbf{r}$ и $\mathbf{r}'$ и двух временных переменных t и t' . В этом, пожалуй, заключена основная сложность функции Грина по сравнению с волновой функцией. Две функции Грина, обозначаемые плюсом или минусом, определяются из уравнения

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - H \mp i\varepsilon\right) G_{\pm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t'). \quad (2.86)$$

Производная по времени и оператор Гамильтона действуют на переменные $\mathbf{r}$ и t ; ε есть малый действительный параметр, который устремляется к нулю в конце вычислений. Таково формальное определение функции Грина. Сначала мы выпишем решения уравнения (2.86), которые можно проверить подстановкой. Затем мы изучим функцию Грина и увидим, как с ее помощью можно определить свойства системы.

Ограничимся случаем, когда гамильтониан не зависит от времени. Тогда существуют собственные функции гамильтониана $\psi_n(\mathbf{r})$, которым соответствуют собственные значения E_n . Функцию Грина можно выразить через них в виде

$$G_{\pm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') = -\frac{i}{\hbar} \sum_n \psi_n(\mathbf{r}) \psi_n^*(\mathbf{r}') e^{-i(E_n \pm i\varepsilon)(t - t')/\hbar} \Theta_{\pm}(t - t'),$$

где Θ — функция, определенная следующим образом:

$$\begin{aligned} \Theta_+(x) &= \begin{cases} 0 & \text{для } x > 0, \\ -1 & \text{для } x < 0, \end{cases} \\ \Theta_-(x) &= \begin{cases} 1 & \text{для } x > 0, \\ 0 & \text{для } x < 0. \end{cases} \end{aligned}$$

Это выражение можно прямо подставить в уравнение (2.86), учитывая, что, по определению Θ -функции, ее производная по времени есть δ -функция. Множитель $\sum_n \psi_n(\mathbf{r}) \psi_n^*(\mathbf{r}')$ есть просто $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, так как ψ_n образуют полную систему. (Это можно проверить, умножая последнее выражение на произвольную функцию $f(\mathbf{r}')$ и интегрируя по $\mathbf{r}'$. Объемный интеграл по $\mathbf{r}'$ дает просто коэффициенты разложения $f(\mathbf{r}')$ по собственным функциям, а сумма по n сворачивает ряд к значению той же функции в точке $\mathbf{r}$.) Остальные члены сокращаются, и мы видим, что обе гриновские функции являются решениями (2.86):

Сразу можно заметить, что функция Грина связывает волновую функцию в одной точке и в один момент времени с волновой функцией в некоторой другой точке и в другой момент времени, а именно:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \begin{cases} i\hbar \int G_-(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') \psi(\mathbf{r}', t') d^3r' & \text{для } t > t', \\ -i\hbar \int G_+(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') \psi(\mathbf{r}', t') d^3r' & \text{для } t < t'. \end{cases}$$

Снова интегрирование по $\mathbf{r}'$ дает нам коэффициент разложения волновой функции по собственным функциям в момент t' . Временная экспонента описывает изменение фазы каждого из этих коэффициентов между моментами t' и t , и, наконец, сумма по n собирает в ряд волновую функцию в момент t . Заметим, что функция Грина с индексом «плюс» дает волновую функцию со знаком «минус», если момент времени t был раньше, чем t' , и дает нуль в противоположном случае. Функция Грина с индексом «минус» дает саму волновую функцию, если момент времени t больше, чем t' , и дает нуль в обратном случае. Таким образом, функция Грина характеризует результат интегрирования уравнения Шредингера по времени. Это обстоятельство служит центральным пунктом метода функций Грина; однако здесь мы не будем его использовать непосредственно.

Заметим, что функция Грина для случая, когда гамильтониан H не зависит от времени, есть функция только от разности времен. Поэтому мы можем сразу сделать фурье-преобразование по временной переменной, определив таким образом функцию Грина, зависящую от ω , т. е.!

$$G_{\pm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') = \frac{1}{2\pi} \int d\omega G_{\pm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \hbar\omega) e^{-i\omega(t-t')}.$$

Эту новую функцию Грина можно получить непосредственно, выполняя фурье-преобразование (см. задачу 30 в настоящей главе):

$$G_{\pm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \hbar\omega) = \sum_n \frac{\psi_n(\mathbf{r}) \psi_n^*(\mathbf{r}')}{\hbar\omega - E_n \mp i\varepsilon}; \quad (2.87)$$

функция (2.87) является решением уравнения

$$(\hbar\omega - H \mp i\varepsilon) G_{\pm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \hbar\omega) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (2.88)$$

Исходя из выражения (2.87), можно показать, что плотность состояний как функция энергии связана со «следом» функции Грина, а именно:

$$\begin{aligned} n(E) &= \frac{1}{2\pi i} \int [G_+(\mathbf{r}, \mathbf{r}; E) - G_-(\mathbf{r}, \mathbf{r}; E)] d^3r = \\ &= \frac{1}{2\pi i} \sum_n \left(\frac{1}{E - E_n - i\varepsilon} - \frac{1}{E - E_n + i\varepsilon} \right) = \frac{\varepsilon}{\pi} \sum_n \frac{1}{(E - E_n)^2 + \varepsilon^2}. \end{aligned} \quad (2.89)$$

Последнее выражение при $\varepsilon \rightarrow 0$ стремится к сумме δ -функций, центрированных на собственных значениях E_n , и поэтому вся сумма выражает плотность состояний.

Это можно легко проверить, интегрируя какой-нибудь один из членов выражения (2.89) по некоторому энергетическому интервалу, скажем от E_1 до E_2 :

$$\begin{aligned} \int_{E_1}^{E_2} n(E) dE &= \frac{1}{\pi} \sum_n \int_{E_1}^{E_2} \frac{\varepsilon dE}{(E - E_n)^2 + \varepsilon^2} = \\ &= \sum_n \frac{1}{\pi} \left[\arctg \left(\frac{E_2 - E_n}{\varepsilon} \right) - \arctg \left(\frac{E_1 - E_n}{\varepsilon} \right) \right]. \end{aligned}$$

При стремлении ε к нулю арктангенсы равны $\pm\pi/2$ в зависимости от того, больше предел интегрирования, чем E_n , или меньше. Таким образом, если n -е состояние лежит в энергетическом интервале $[E_1, E_2]$, то этот член дает вклад в интеграл, равный единице. Если энергия E_n лежит вне интервала, никакого вклада в интеграл не будет. Итак, сумма в выражении (2.89) вносит в интеграл по энергии вклад, равный единице от каждого состояния, попадающего в рассматриваемый энергетический интервал, т. е. является точно плотностью состояний. Зная одну только плотность состояний, уже можно вычислить статистическую сумму, а из нее все термодинамические свойства. Функция Грина дает эту информацию весьма непосредственно.

Для дальнейшего нам удобно провести фурье-преобразование функции Грина по пространственным переменным так же, как мы сделали по временным. Если система трансляционно инвариантна, функция Грина должна зависеть только от $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$ и ее можно описать одним фурье-преобразованием, как и в случае временной переменной. Однако ни жидкость, ни твердое тело не обладают полной трансляционной симметрией, поэтому приходится проводить фурье-преобразование по обеим координатам. Запишем функцию Грина в виде

$$G_{\pm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} |\mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{k} | G_{\pm} | \mathbf{k}' \rangle \langle \mathbf{k}'|,$$

где $|\mathbf{k}\rangle$ — нормированная плоская волна, являющаяся функцией $\mathbf{r}$, $\langle\mathbf{k}'|$ — комплексно сопряженная плоская волна, являющаяся функцией $\mathbf{r}'$. Фурье-образ функции Грина часто записывают в виде

$$G_{\pm}(\mathbf{k}, \mathbf{k}'; E) = \langle\mathbf{k}| G_{\pm} |\mathbf{k}'\rangle = \frac{1}{\Omega} \int d^3r d^3r' e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} G_{\pm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) e^{i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r}'}.$$

Особый интерес представляет диагональный член $\langle\mathbf{k}| G |\mathbf{k}\rangle$. Он снова содержит δ -функцию по энергии и, кроме того, квадрат амплитуды коэффициента разложения каждого состояния по плоским волнам. Таким образом, если все состояния в рассматриваемом энергетическом интервале заполнены, такая функция Грина дает вероятность найти электрон с энергией E и волновым вектором $\mathbf{k}$. Это тесно связано с нашим понятием энергетической зонной структуры, однако функция Грина является хорошо определенной для любой одноэлектронной системы (в том числе и жидкой), в то время как смысл, вкладываемый в энергетическую зонную структуру жидкости, не вполне четок. Мы увидим это яснее, когда попытаемся вычислить саму функцию Грина.

Умножим сначала (2.88) слева на $\langle\mathbf{k}|$, а справа на $|\mathbf{k}'\rangle$ и вставим в середину $\sum_{\mathbf{k}''} |\mathbf{k}''\rangle \langle\mathbf{k}''|$ (это тождественное преобразование). Тогда

$$\sum_{\mathbf{k}''} \langle\mathbf{k}| E - H \mp i\varepsilon |\mathbf{k}''\rangle \langle\mathbf{k}''| G_{\pm} |\mathbf{k}'\rangle = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}. \quad (2.90)$$

Теперь H содержит оператор кинетической энергии и псевдопотенциал или потенциал. Этот последний мы в дальнейшем будем обозначать через W , причем все наши выкладки останутся справедливыми в случае, когда W — нелокальный псевдопотенциал. Как правило, в литературе фигурирует обозначение V , поскольку там речь идет об обычном потенциале. Заметим, что

$$\left\langle \mathbf{k} \left| \frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \right| \mathbf{k}' \right\rangle = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}.$$

Для сокращения записи обозначим

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \varepsilon_{\mathbf{k}}.$$

Тогда (2.90) будет иметь вид

$$(E - \varepsilon_{\mathbf{k}} \mp i\varepsilon) \langle\mathbf{k}| G_{\pm} |\mathbf{k}'\rangle - \sum_{\mathbf{k}''} \langle\mathbf{k}| W |\mathbf{k}''\rangle \langle\mathbf{k}''| G_{\pm} |\mathbf{k}'\rangle = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}. \quad (2.91)$$

Формализм функций Грина особенно удобен при формулировке теории возмущений, рассматривающей потенциал как возмущение. Так мы теперь и поступим. (По сути дела теория многих тел подобным же образом основана на двухэлектронных функциях Грина, когда в качестве возмущения рассматривается взаимодействие между частицами.) Функция Грина нулевого порядка полу-

чается из уравнения (2.91) немедленно, если положить W равным нулю и решить уравнение относительно функции Грина:

$$\langle \mathbf{k} | G_{\pm}^0 | \mathbf{k}' \rangle = \frac{\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}}{E - \varepsilon_{\mathbf{k}} \mp i\varepsilon}. \quad (2.92)$$

Заметим, что лишь диагональные компоненты $\mathbf{k} = \mathbf{k}'$ функции Грина нулевого порядка отличны от нуля. Они выражают вероятность найти электрон с волновым вектором $\mathbf{k}$ и энергией E . (В этом легко убедиться, интегрируя по E .) В нулевом порядке, как мы видим, исчезающий вклад соответствует только таким волновым векторам, для которых

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E.$$

Рассматривая структуру функции Грина, можно заметить, что каждому собственному состоянию системы отвечает полюс. Теперь видно также, для чего нужен малый параметр ε : он сдвигает полюс с действительной оси и указывает нам на то, с какой стороны мы должны обойти этот полюс при интегрировании по энергии.

При $W = 0$ мы имеем свободный электронный газ, и полюсы функции Грина в плоскости (k, E) расположены на линии

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m},$$

которая и определяет зонную структуру свободных электронов.

Рассмотрим теперь разложение функции Грина в ряд теории возмущений. Для простоты мы опускаем индексы $\pm$ и аргумент E , которые одинаковы для каждой функции Грина в наших выражениях. Таким образом мы пишем

$$G(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = G_{\pm}(\mathbf{k}, \mathbf{k}'; E)$$

и обозначаем индексом «нуль» функцию Грина нулевого порядка (2.92). В этих обозначениях (2.91) примет вид

$$(E - \varepsilon_{\mathbf{k}} \mp i\varepsilon) G(\mathbf{k}, \mathbf{k}') - \sum_{\mathbf{k}''} \langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k}'' \rangle G(\mathbf{k}'', \mathbf{k}') = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}. \quad (2.93)$$

Ряд теории возмущений можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} G(\mathbf{k}, \mathbf{k}') &= G^0(\mathbf{k}) \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} + G^0(\mathbf{k}) \langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k}' \rangle G^0(\mathbf{k}') + \\ &+ \sum_{\mathbf{k}_1} G^0(\mathbf{k}) \langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k}_1 \rangle G^0(\mathbf{k}_1) \langle \mathbf{k}_1 | W | \mathbf{k}' \rangle G^0(\mathbf{k}') + \dots, \end{aligned} \quad (2.94)$$

где в аргументе функции Грина нулевого порядка мы опустили второй волновой вектор, так как оба волновых вектора всегда одинаковы. Справедливость этого разложения можно проверить, подставляя его обратно в (2.93). Функции Грина нулевого порядка, появляющиеся в каждом члене, носят название *пропагаторов*

и дают энергетические знаменатели теории возмущений. Матричные элементы потенциала называются *вершинами*. В теории поля каждый из таких членов можно представить в виде некоторой диаграммы Фейнмана.

Замечательно, что удастся систематически записать члены высших порядков в разложении функции Грина в ряд теории возмущений. При этом мы обнаруживаем, что такое разложение фактически очень напоминает простую геометрическую прогрессию, а значит, можно просуммировать весь ряд для $G(\mathbf{k}, k)$ во всех порядках. Действительно, вводя Σ как некоторую произвольную функцию волнового вектора и энергии, получаем

$$\frac{1}{E - \varepsilon_{\mathbf{k}} \mp i\varepsilon - \Sigma} = \frac{1}{E - \varepsilon_{\mathbf{k}} \mp i\varepsilon} \left[1 + \frac{\Sigma}{E - \varepsilon_{\mathbf{k}} \mp i\varepsilon} + \frac{\Sigma^2}{(E - \varepsilon_{\mathbf{k}} \mp i\varepsilon)^2} + \dots \right] = G^0(\mathbf{k}) \{1 + G^0(\mathbf{k}) \Sigma + [G^0(\mathbf{k}) \Sigma]^2 + \dots\}. \quad (2.95)$$

Если мы теперь положим по определению

$$\Sigma(\mathbf{k}, E) = \langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k} \rangle + \sum_{\mathbf{k}_1 \neq \mathbf{k}} \langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k}_1 \rangle G^0(\mathbf{k}_1) \langle \mathbf{k}_1 | W | \mathbf{k} \rangle + \sum_{\substack{\mathbf{k}_1 \neq \mathbf{k} \\ \mathbf{k}_2 \neq \mathbf{k}}} \langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k}_1 \rangle G^0(\mathbf{k}_1) \langle \mathbf{k}_1 | W | \mathbf{k}_2 \rangle G^0(\mathbf{k}_2) \langle \mathbf{k}_2 | W | \mathbf{k} \rangle + \dots, \quad (2.96)$$

то сразу же найдем, что выражение (2.95) есть точно диагональный элемент функции Грина (2.94). Первый член в (2.95), в котором появляется Σ , дает весь ряд для функции Грина (2.94), за исключением тех членов, в которых один или более волновых векторов промежуточных состояний равны $\mathbf{k}$. Член, пропорциональный Σ^2 , дает все вклады, в которых лишь *одно* из промежуточных состояний есть $|\mathbf{k}\rangle$ и т. д. Итак, мы нашли, что функцию Грина можно записать в виде

$$G(\mathbf{k}, k) = \frac{1}{E - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \Sigma(\mathbf{k}, E) \mp i\varepsilon}, \quad (2.97)$$

где Σ (ее называют *собственно-энергетической частью*) определяется выражением (2.96). Мы можем таким образом просуммировать все порядки теории возмущений, но, к сожалению, конечный результат содержит величину Σ , для вычисления которой вновь требуется провести суммирование ряда во всех порядках.

Тем не менее если просто вычислить Σ во втором порядке по W и снова подставить этот результат в (2.97), то можно заметить, что фактически это означает суммирование *некоторых* членов разложения функции Грина во всех порядках. На обычном языке теории поля мы бы сказали, что мы просуммировали определенный класс диаграмм во всех порядках. В данной задаче, если мы вычисляем Σ

до второго порядка по псевдопотенциалу, следует ожидать значительного улучшения результатов по сравнению с непосредственным разложением функции Грина до второго порядка по псевдопотенциалу.

В качестве частного примера можно заметить, что если в нашей системе имеется всего лишь два состояния $\mathbf{k}_a$ и $\mathbf{k}_b$, которые связаны матричным элементом:

$$\langle \mathbf{k}_b | W | \mathbf{k}_a \rangle = W; \quad \langle \mathbf{k}_a | W | \mathbf{k}_b \rangle = W^+$$

(мы положили, кроме того,

$$\langle \mathbf{k}_b | W | \mathbf{k}_b \rangle = \langle \mathbf{k}_a | W | \mathbf{k}_a \rangle = 0),$$

то Σ во втором порядке будет иметь вид

$$\Sigma(\mathbf{k}_b, E) = \frac{WW^+}{E - \varepsilon_a \mp i\varepsilon} \quad (2.98)$$

и вместо (2.97) получим

$$G(\mathbf{k}_b, \mathbf{k}_b) = \frac{E - \varepsilon_a \mp i\varepsilon}{(E - \varepsilon_b \mp i\varepsilon)(E - \varepsilon_a \mp i\varepsilon) - WW^+}.$$

Хотя мы вычислили Σ только во втором порядке, этот результат точный. Последнее можно показать двумя способами. Во-первых, все члены высших порядков в (2.96) исчезают, так как есть только одно промежуточное состояние. Во-вторых, то, что этот результат точный, можно также видеть, найдя полюсы $G(\mathbf{k}_b, \mathbf{k}_b)$, т. е. значения параметров, при которых знаменатель обращается в нуль. Приравнявая знаменатель нулю, мы получаем секулярное уравнение для 2×2 -матрицы гамильтониана. Мы видим при этом, что суммирование во всех порядках исправляет один дефект обычной теории возмущений, а именно расходимость, которая возникает, если перемешиваются вырожденные состояния.

В этом примере мы считали диагональные элементы равными нулю. Если мы теперь положим их равными $\bar{W}$, то выражение (2.98) во втором порядке примет вид

$$\Sigma(\mathbf{k}_b, E) = \bar{W} + \frac{WW^+}{E - \varepsilon_a \mp i\varepsilon}$$

и результат уже не будет точным. Однако в этом частном случае мы можем легко записать Σ во всех порядках по W и $\bar{W}$ и, просуммировав геометрические прогрессии, снова получить точный результат (см. задачу 31 в настоящей главе).

Итак, мы видим, что точность результатов второго порядка зависит от нашего выбора начала отсчета энергии и оказывается наибольшей в том случае, когда мы выбрали его так, что

$$\langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k} \rangle = 0.$$

Желательно поэтому при вычислениях делать именно такой выбор.

Для расчета Σ во втором порядке в случае жидкого металла мы положили

$$\langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k} + \mathbf{q} \rangle \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle = S^*(\mathbf{q}) S(\mathbf{q}) \langle \mathbf{k} | w | \mathbf{k} + \mathbf{q} \rangle \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | w | \mathbf{k} \rangle.$$

Формфакторы известны для большинства металлов, а $S^*(\mathbf{q}) S(\mathbf{q})$, как указывалось в п. 1 настоящего параграфа, для жидкости можно непосредственно получить из дифракционных экспериментов. В члены более высоких порядков, которые мы не выписывали, входят комбинации типа

$$S(-\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2) S(\mathbf{q}_2) S(\mathbf{q}_1) \text{ или } S(-\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2 - \mathbf{q}_3) S(\mathbf{q}_3) S(\mathbf{q}_2) S(\mathbf{q}_1). \dots$$

Их нельзя получить из известных сейчас экспериментов по дифракции. При вычислении Σ до второго порядка используется вся доступная информация о структуре жидкости и отбрасываются лишь члены, о которых ничего не известно. Кроме того, используя второй порядок для Σ при вычислении $G(\mathbf{k}, E)$, можно учесть информацию о структуре с максимально возможной полнотой. Таким образом, метод функций Грина дает наилучшую возможность анализа жидких металлов в рамках нашего знания их структуры.

Величина Σ во втором порядке имеет вид

$$\Sigma(\mathbf{k}, E) = \sum_{\mathbf{q}} \frac{S^*(\mathbf{q}) S(\mathbf{q}) \langle \mathbf{k} | w | \mathbf{k} + \mathbf{q} \rangle \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | w | \mathbf{k} \rangle}{E - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \mp i\varepsilon}, \quad (2.99)$$

где

$$\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} = \frac{\hbar^2 (\mathbf{k} + \mathbf{q})^2}{2m}.$$

Заменим сумму интегралом и вычислим его как функцию E и k . В результате с помощью (2.97) находим диагональную часть функции Грина. При устремлении ε к нулю полюсы стремятся к кривой

$$E = \varepsilon_k + \Sigma(k, E). \quad (2.100)$$

В случае простых жидких металлов расположение полюсов не слишком заметно отличается от дисперсионной кривой, которую мы получили с помощью обычной теории возмущений, так что наш выигрыш не так уж велик. Основной нашей целью было ввести одночастичную функцию Грина и проследить, каким образом она обычно используется в современной теории твердого тела.

Мы показали хорошо определенную процедуру для расчета функции Грина, которая состоит в разложении собственно-энергетической части Σ в ряд теории возмущений. Такие расчеты очень похожи на обычные расчеты по теории возмущений, которые были описаны в параграфе, посвященном простым металлам; это можно видеть и из формул (2.99) и (2.100). Однако мы можем непосред-

ственно использовать функцию Грина для расчета свойств. Выше мы показали, как с помощью функции Грина получают плотность состояний. Зная функции Грина, можно также непосредственно найти и другие свойства, например, пользуясь так называемым *формализмом Кубо* [58], легко вычислить проводимость.

Приложение к теории функций Грина. Мы вкратце опишем классическую функцию Грина и установим ее связь с функциями Грина, используемыми в квантовой механике. (Мы будем следовать здесь Мэтьюзу и Уолкеру [59].)

Рассмотрим некоторый эрмитов дифференциальный оператор L , который входит в неоднородное дифференциальное уравнение

$$Lu(x) - \lambda u(x) = f(x), \quad (2.101)$$

где λ — заданная константа, $f(x)$ — заданная функция, а на $u(x)$ наложены определенные граничные условия. Однородное уравнение может, например, описывать динамику упругих колебаний, тогда $f(x)$ будет приложенной силой или источником.

Определим функцию Грина однородного уравнения следующим образом:

$$LG(x, x') - \lambda G(x, x') = \delta(x - x'), \quad (2.102)$$

где L действует на x , но не на x' , и потребуем выполнения тех же граничных условий, что и раньше.

Подстановкой можно проверить, что

$$G(x, x') = \sum_n \frac{u_n(x) u_n^*(x')}{\lambda_n - \lambda},$$

где u_n — собственные функции:

$$Lu_n(x) = \lambda_n u_n(x).$$

Заметим, что

$$G(x, x') = G^*(x', x).$$

Вычислим функцию Грина, например, для упругих колебаний; для этого нужно решить уравнение (2.101). Умножим обе части его на G и проинтегрируем по x :

$$\int [G(x', x) Lu(x) - \lambda G(x', x) u(x)] dx = \int G(x', x) f(x) dx.$$

Оператор L эрмитов и может действовать налево, приводя, согласно (2.102), к δ -функции. Таким образом,

$$u(x') = \int G(x', x) f(x) dx. \quad (2.103)$$

Итак, зная G , мы можем непосредственно найти решение для любой функции источника. Заметим, что функция Грина зависит как от дифференциального оператора, так и от граничных условий.

В квантовой механике член источника является однородным членом, например возмущающим потенциалом V . Тогда в (2.101) $f(x)$ заменяется на $V(x) u(x)$. Функция Грина остается той же, а выражение (2.103) превращается в интегральное уравнение для $u(x)$:

$$u(x') = \int G(x', x) V(x) u(x) dx.$$

При обычных расчетах рассеяния граничные условия сводятся к требованиям, налагаемым на входящую или выходящую волну. Для каждого случая получается своя функция Грина.

В нашем расчете переменная x включает в себя также время, и мы используем две системы граничных условий: одну, требующую, чтобы решение затухало при $t \rightarrow +\infty$, и другую, требующую, чтобы решение затухало при $t \rightarrow -\infty$.

4. Сопротивление жидких металлов

Обратимся опять к энергетическим уровням системы. Можно было бы в качестве альтернативы описывать эти состояния в рамках теории рассеяния электронов. Это, конечно, можно сделать с помощью функций Грина; в таком случае мы нашли бы, что вероятность рассеяния пропорциональна мнимой части собственной энергии электрона. Будет, однако, проще опять вернуться к зависящей от времени теории возмущений, которую мы использовали при рассмотрении рассеяния электронов на примесях.

Как и раньше, мы рассчитаем рассеяние, рассмотрев псевдопотенциал как возмущение и используя псевдоволновые функции нулевого порядка (плоские волны.) Теперь мы не можем, как это делали в случае рассеяния на примесях, выделить в матричных элементах члены, ответственные за зонную структуру, и члены, отвечающие наличию дефектов. Такого четкого разделения больше нет, и мы вынуждены писать полный матричный элемент. Это можно сделать таким же образом, как и при вычислении энергии жидких металлов, представляя матричный элемент в виде произведения структурного фактора и формфактора. Результат вполне аналогичен полученному в п. 6 § 8 во втором порядке теории возмущений:

$$P_{k, k'} = \frac{2\pi}{\hbar} S^*(q) S(q) |\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | w | \mathbf{k} \rangle|^2 \delta(E_{k'} - E_k).$$

Снова все величины, входящие в выражение для вероятности рассеяния, известны. Абсолютные значения квадрата структурного фактора можно прямо получить из эксперимента; они будут примерно такими же, какие даны на фиг. 67. Формфакторы для большинства металлов протабулированы и их можно непосредственно использовать. Интегрирование, выполняемое точно так же, как и в случае рассеяния на примесях, дает полное время рассеяния или время релаксации по импульсу τ . Последнее легко найти:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{mk_F\Omega_0}{4\pi\hbar^3} \int_0^2 NS^*(q) S(q) |\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | w | \mathbf{k} \rangle|^2 \left(\frac{q}{k_F}\right)^3 d\left(\frac{q}{k_F}\right).$$

Очень интересно, что удалось столь прямо и просто обобщить наши расчеты на случай жидких металлов. Те же физические причины, которые были ответственны за возникновение зонной струк-

туры в идеальном кристалле, вызывают и рассеяние в жидкости. Физически вполне естественно, что этот же структурный фактор должен входить в расчет сопротивления. Он получен в конечном счете из экспериментов по рассеянию нейтронов или рентгеновских лучей в той же системе, которой мы интересуемся при рассеянии электронов.

Может показаться удивительным, что сопротивление жидкого металла оказывается ненамного больше, чем сопротивление идеального кристалла вблизи температуры плавления. Кривая, характеризующая изменение структурного фактора (см. фиг. 67), имеет первый максимум вблизи волнового вектора $2k_F$, отвечающего верхнему пределу интегрирования при расчете вероятности рассеяния. Однако формфактор в этой же области проходит через нуль, так что подынтегральное выражение остается достаточно малым.

К сожалению, расчет сопротивления оказывается весьма чувствительным к точной форме кривой структурного фактора и к положению нуля формфактора. Из-за этого во многих случаях не удавалось надежно предсказать наблюдаемое сопротивление жидких металлов¹⁾. С другой стороны, ясно, что нет противоречия между измеряемым сопротивлением и тем, которое получается, если принять, что описанная здесь картина верна. А поэтому нет ничего загадочного и в том, что сопротивление жидких металлов имеет довольно небольшую величину.

ЗАДАЧИ

1. Рассмотрите одномерный кристалл с шестью одинаковыми элементарными ячейками, каждая длиной a , и найдите его зону Бриллюэна. (Используйте периодические граничные условия.)

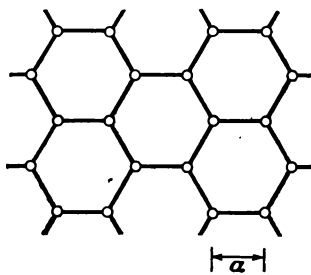
Предположите теперь, что кристаллический потенциал достаточно мал, так что энергию каждого состояния можно приближенно считать чисто кинетической. Нарисуйте зависимость энергии от волнового вектора в зоне Бриллюэна для первых 12 состояний. Какова блоховская функция u_k для каждого из этих состояний?

Пусть теперь каждая ячейка содержит один атом, который может двигаться только в одном направлении. Предположив, что частоты нормальных мод выражаются в виде произведения волнового вектора на скорость звука (дебаевское приближение), изобразите частоты всех мод как функции волнового вектора в зоне Бриллюэна.

2. Постройте примитивную решетку и зону Бриллюэна для двумерной структуры, образованной правильными шестиугольниками, как показано

¹⁾ Сравнение с экспериментом и обсуждение расчета можно найти в работе [21]. Расчет для меди, в котором используется формфактор, следующий из теории псевдопотенциалов для переходных металлов (см. фиг. 65), приводится в работе [49].

ниже. Можно ввести также 3-й вектор элементарной трансляции, нормальной к плоскости фигуры.



3. Может ли вырождение за счет симметрии возникнуть в точке W двумерной квадратной решетки, как показано на фиг. 22, б?

4. Рассмотрим систему энергетических зон, описываемую выражением

$$E_k = \pm \sqrt{\frac{\hbar^2 k^2 \Delta}{m^*} + \Delta^2};$$

в этой системе все состояния с положительной энергией свободны, а все состояния с отрицательной энергией заняты.

а. В нулевой момент времени в систему добавляется электрон с $k_x = k_0$, $k_y = k_z = 0$ и налагается поле $\mathcal{E}_x = \mathcal{E}_y = 0$, $\mathcal{E}_z = \mathcal{E}$. Найдите ток как функцию времени. Каково его предельное значение при t , стремящемся к бесконечности? (Постарайтесь найти более точное решение, чем то, которое получается, если считать зону параболической.)

б. В момент времени $t = 0$ электрон с тем же k , что и в случае «а», удаляется из нижней зоны. Найдите ток как функцию времени при том же приложенном поле.

5. Рассмотрим одномерный кристалл с параметром решетки a и энергией электрона

$$E(k) = \frac{\hbar^2}{ma^2} \left(\frac{7}{8} - \cos ka + \frac{1}{8} \cos 2ka \right).$$

а. Изобразите энергетическую зону.

б. Найдите эффективную массу для дна и вершины зоны, разложив E до второго порядка по отклонению k от этих точек.

в. Определите эффективную инертную массу электрона из уравнения

$$\frac{dv}{dt} = \frac{1}{m_i} F,$$

где F — приложенная сила. Нарисуйте зависимость m_i от k .

г. Найдите эффективную массу, если скорость характеризуется выражением

$$v = \frac{1}{m_v} \hbar k,$$

и изобразите ее графически. (Эта эффективная масса входит в выражение для проводимости.)

д. Напомним, что число состояний на единицу длины кристалла в интервале волновых векторов dk есть $dk/2\pi$. Выразите плотность состояний на единицу энергии через k и массу m_d , определяемую по плотности состоя-

ний. (Формула должна давать правильное выражение для свободных электронов в одном измерении, если подставить m вместо m_d .)

Связана ли масса m_d с массами, определенными выше?

6. Представим себе, что для простой кубической структуры (с ребром куба a) энергетическая зона имеет вид

$$E_k = -E_0 (\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a).$$

Пусть, начиная с момента $t = 0$, на покоящийся электрон ($k = 0$) начинает действовать однородное, постоянное во времени электрическое поле $\mathcal{E}$.

а. Найдите траекторию в реальном пространстве. Ее можно определить, задавая $x(t)$, $y(t)$ и $z(t)$.

б. Изобразите траекторию для случая, когда поле $\mathcal{E}$ приложено в направлении [120].

7. Модель Кронига — Пенни. Рассмотрим одномерный кристалл с притягивающими потенциалами в виде дельта-функций с периодом a :

$$V(x) = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \sum_n \delta(x - na);$$

Δ определяет «силу» дельта-функции и имеет размерность L^{-1} . Легко показать, что эти потенциалы приводят к разрыву производной волновой функции в точках, где обращается в нуль аргумент δ -функции. Таким образом, сшивка волновой функции в точке $x = 0$ дает

$$\psi(0^+) = \psi(0^-),$$

$$\frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{\partial \psi}{\partial x} \Big|_{0^+} - \frac{\partial \psi}{\partial x} \Big|_{0^-} \right] = -\frac{\hbar^2}{2m} \psi(0) \Delta.$$



Решения в области между двумя любыми δ -функциями имеют, конечно, вид

$$\psi = Ae^{\mu x} + Be^{-\mu x},$$

где μ может быть действительным или мнимым числом ($E = -\hbar^2 \mu^2 / 2m$), а A и B могут изменяться от ячейки к ячейке.

а. Напишите два уравнения для A , B и μ , которые следуют из условия сшивки в одной ячейке для состояния с приведенным волновым вектором k .

б. Разрешив их относительно B/A , получите уравнение для μ . (Построив графически обе части этого уравнения как функции μ (или E), можно найти собственные значения.)

в. С помощью функций $\text{ch } \mu a$ и $\text{sh } \mu a$ можно записать это уравнение в простом виде для состояний с $k = 0$ или с k , находящимся на границе зоны. Получите такие уравнения, покажите, что их решения действительны (для $E < 0$) или мнимы, $\mu = i\nu$ (для $E > 0$), и найдите все решения для случая $\Delta = 0$.

г. Проследите на графике, как смещаются энергии, если Δ медленно нарастает от нуля; нарисуйте зоны для $\Delta = 0$ и для малых Δ .

8. Рассмотрим модель Кронига — Пенни из задачи 7.

а. Получите связанные состояния и их энергии для изолированных атомов (т. е. $a \rightarrow \infty$).

б. Используя метод ячеек, выведите уравнения, из которых можно найти в кристалле энергию E_0 для наиминимального состояния с $k = 0$.

в. Найдите соответствующее значение энергии, когда $a = 1$, $\Delta = 1$, и сравните его со значением для изолированного атома.

г. Найдите основной член в энергии из задачи «б» для малых и больших a .

д. Если энергия остальных состояний есть

$$E_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

и на атом приходится один электрон, то средняя энергия на электрон равна

$$E_0 + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\pi^2}{12a^2}.$$

Используя выражение для E_0 в случае малых a , найдите равновесный параметр решетки a . (То есть параметр решетки, который минимизирует энергию. Мы считаем, что вся энергия связана только с электронами.)

9. Если в модели Кронига — Пенни положить $\Delta = 20$ и $a = 1$, то решениями задачи станут с хорошей точностью связанные состояния свободного атома. Рассматривая их как состояния «сердцевин», постройте ОРВ для волнового вектора π/a . Каковы действительная и мнимая части этой функции? Плоские волны (или ОРВ) не обязательно брать нормированными, но внутренние состояния, конечно, должны быть нормированными.

10. Вычислите ОРВ формфактор для следующей модели лития. Литий имеет «сердцевину», состоящую из двух 1s-электронов. Их волновые функции приближенно равны

$$|c\rangle = \left(\frac{\mu^3}{\pi}\right)^{1/2} e^{-\mu r}.$$

Считайте, что потенциал имеет вид

$$v(r) = -\frac{e^2 e^{-\alpha r}}{r}.$$

а. Найдите выражение для ОРВ формфактора в виде

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | w | \mathbf{k} \rangle = \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | v | \mathbf{k} \rangle + \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \langle \mathbf{k} | v | \mathbf{k} \rangle - E_c \right) \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | c \rangle \langle c | \mathbf{k} \rangle.$$

Мы уже отмечали, что электроны в состоянии $|\mathbf{k}\rangle$ с данным спином связываются только с состояниями «сердцевин», обладающими тем же спином. Абсолютная величина как $\mathbf{k} + \mathbf{q}$, так и $\mathbf{k}$ равна фермиевскому волновому вектору. Заметим, что

$$\int e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} f(r) d\tau = \int_0^\infty \frac{\sin kr}{kr} f(r) 4\pi r^2 dr.$$

б. Для численных расчетов удобно взять атомные единицы $\hbar = m = e = 1$. Тогда расстояния измеряются в боровских радиусах (0,529 Å), массы — в единицах электронной массы, а энергии — в атомных единицах энергии (1 ат. ед. = 2 ридберг = 27,2 эВ). Для лития $\Omega_0 = 140$ ат. ед. = 140 (боровский радиус)³. Приняв $\mu = 2,5$ ат. ед.⁻¹, $E_c = -2,8$ ат. ед. и $\alpha = 0,5$ ат. ед.⁻¹, изобразите схематически формфактор как функцию q/k_F в интервале $0 \leq q \leq 2k_F$. Для сравнения постройте также график функции $\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | v | \mathbf{k} \rangle$. Параметры выбраны такими, чтобы получался разумный результат; при этом

$$E_c \neq \langle \psi_c | -\left(\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m}\right) + v | \psi_c \rangle.$$

11. Прodelайте заново расчеты задачи 6, б, рассматривая зоны в приближении почти свободных электронов; при этом псевдопотенциал можно учесть в дифракционном приближении, т. е.

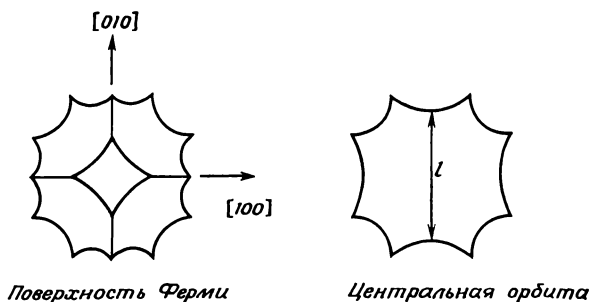
$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

в первой зоне, в которой все время остаются электроны.

12. а. В приближении почти свободных электронов рассмотрите двумерный металл с двумя электронами (по одному для каждого спина) на атом, имеющий кристаллическую структуру, найденную в задаче 2. Постройте ферми-поверхность (точнее, ферми-линию) и укажите, в какой зоне каждая ее часть.

б. Какова циклотронная масса для каждого участка ферми-линии? Поле H , конечно, перпендикулярно плоскости фигуры.

13. Каков размер l орбиты в *реальном* пространстве для алюминия в поле 100 Гс? Ребро куба решетки алюминия $a = 4,04 \text{ \AA}$.



14. Считая, что ферми-поверхность имеет форму цилиндра с диаметром $k_d = 1 \text{ \AA}^{-1}$, выполните следующие задания.

а. Оцените зависимость периода осцилляций де Гааза — ван Альфена $\delta(1/H)$ (который равен расстоянию по оси $1/H$ между двумя соседними пиками восприимчивости) от угла между магнитным полем и осью цилиндра.

б. Изобразите циклотронную массу на ферми-поверхности как функцию этого угла, приняв, что

$$E = \frac{\hbar^2 k_p^2}{2m},$$

где k_p — компонента волнового вектора, перпендикулярная оси цилиндра.

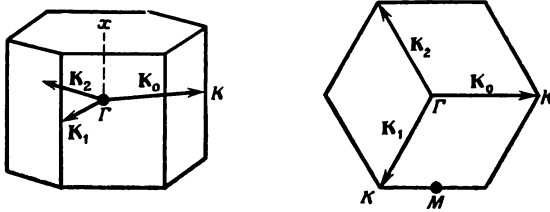
15. Бериллий обладает гексагональной плотно упакованной решеткой с параметрами $c = 6,79$ ат. ед., $a = 4,31$ ат. ед. (боровских радиусов). Он имеет два электрона проводимости на атом. Ферми-поверхность бериллия в одноволновом приближении ОРВ образует чечевицеобразные сегменты вокруг точки $k = 2\pi/c$ в схеме расширенных зон.

а. Используя одноволновое ОРВ приближение, вычислите периоды осцилляций де Гааза — ван Альфена $\delta(1/H)$ (и расстояние по оси H между двумя соседними пиками восприимчивости, когда $H = 10^4$ Гс) для поля, направленного вдоль оси c , и поля, лежащего в базисной плоскости.

б. Вычислите циклотронные массы в этих полях.

в. Взяв соответствующее значение ОРВ формфактора равным 0,05 ат. ед., оцените в двухволновом ОРВ приближении изменение площади поперечного сечения для центральной области плоскости, перпендикулярной оси c . Считайте, что энергия Ферми не меняется по сравнению со случаем свободных электронов.

16. Рассмотрите низколежащие зоны в гексагональной структуре вблизи центра некоторого ребра K зоны Бриллюэна, как показано на фигуре.



Обратите внимание на 3-кратное вырождение зон свободных электронов в этой точке. Волновые векторы соответствующих плоских волн суть $\mathbf{k}_0, \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$. Вблизи $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$ три плоские волны $\mathbf{k}_i = \mathbf{k}_0 + \mathbf{x}$ связаны малым действительным матричным элементом псевдопотенциала

$$W = \langle \mathbf{k}_0 | W | \mathbf{k}_1 \rangle = \langle \mathbf{k}_1 | W | \mathbf{k}_2 \rangle = \langle \mathbf{k}_2 | W | \mathbf{k}_3 \rangle.$$

Всеми остальными матричными элементами пренебрегите и считайте, что кинетическая энергия приблизительно равна

$$\frac{\hbar^2}{2m} k_i^2 \approx \frac{\hbar^2}{2m} (K_i^2 + 2K_i \cdot \mathbf{x}).$$

Найдите 3×3 -матрицу гамильтониана и зоны вдоль направления ΓK вблизи точки K . Этот расчет можно существенно упростить, заметив, что если выбрать подходящие линейные комбинации $|\mathbf{k}_1\rangle$ и $|\mathbf{k}_2\rangle$, то группа вектора $\mathbf{k}$ будет содержать симметрию отражения. Соответствующее преобразование матрицы гамильтониана сводит секулярное уравнение к уравнению второй степени.

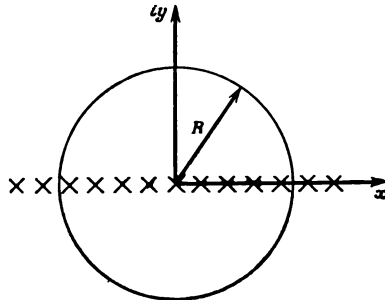
Найдите зоны для малых положительных и отрицательных $\mathbf{x}$, если $W > 0$. Заметим, что $\mathbf{x} \cdot \mathbf{K}_0 > 0$ соответствует линии KM в приведенной зоне Бриллюэна.

17. Рассмотрите модель Кронига — Пенни из задачи 7. Волновая функция самого низколежащего состояния дается приближенно выражением

$$\psi^{(0)} = \sqrt{\frac{\Delta}{2N}} \sum_n e^{-\Delta |x - an|/2}, \quad E = -\frac{\Delta^2}{8} \text{ ат. ед.}$$

Волновые функции состояния для $k = 0$ в более высоких зонах могут быть четными или нечетными относительно положения каждого атома. Нечетные имеют вид

$$\psi_m \sim \sin \frac{2\pi x}{a} m \quad \text{для } m = 1, 2, \dots$$



Вычислите приближенно эффективную массу в наинизшей зоне с помощью $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -метода, учитывая только первый член, и оцените допущенную ошибку, рассматривая второй. [Заметим, что получающиеся суммы *можно* вычислить с помощью контурного интегрирования (по показанному круговому контуру).

Для нахождения $\sum_{-\infty}^{\infty} f(n)$ рассмотрим

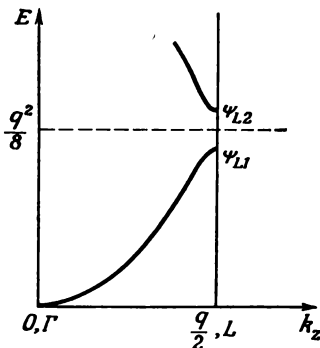
$$\int \frac{f(z) dz}{1 - e^{2\pi i z}}.$$

Затем следует взять вычеты в точках, где переменная z равна целому действительному числу, и в полюсах $f(z)$. При $R \rightarrow \infty$ интеграл по контуру обращается в нуль.]

18. Рассмотрим энергетические зоны, показанные ниже. Пусть L есть центр грани зоны, для которой $\mathbf{k} = \mathbf{q}/2$. Тогда

$$\psi_{L1} = \sqrt{\frac{2}{\Omega}} \cos\left(\frac{qz}{2}\right), \quad \psi_{L2} = \sqrt{\frac{2}{\Omega}} \sin\left(\frac{qz}{2}\right).$$

(Мы выбрали ось z вдоль направления $\mathbf{q}$.) Энергия, отвечающая ψ_{L1} , в атомных единицах есть $q^2/8 - \Delta$, а отвечающая ψ_{L2} есть $q^2/8 + \Delta$. Постройте все компоненты тензора эффективной массы $(m/m^*)_{ij}$ для нижней зоны в точке L , используя $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -метод и учитывая только взаимодействие между двумя зонами. Для этого потребуются сформулировать метод для случая, когда точки лежат вблизи $\mathbf{k} = \mathbf{q}/2$, так же как это было сделано для точек вблизи $\mathbf{k} = 0$.



19. Постройте в приближении сильной связи для s -состояний зоны в случае структуры из задачи 2. Здесь метод придется модифицировать, так как элементарная ячейка содержит два атома. Возьмем снова

$$\psi_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j \psi_{\mathbf{t}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j}$$

и вычислим

$$\frac{\langle \psi_{\mathbf{k}} | H | \psi_{\mathbf{k}} \rangle}{\langle \psi_{\mathbf{k}} | \psi_{\mathbf{k}} \rangle},$$

пренебрегая трехцентровыми интегралами и учитывая перекрытия только ближайших соседей. (Заметим, что принятый вид волновой функции не следует из симметрии, как это было в случае одного атома на элементарную ячейку, но является довольно разумным предположением.)

20. Рассчитайте и изобразите зоны в приближении сильной связи вдоль направления [100] для p -состояний в простой кубической решетке. Учтите интегралы перекрытия только для ближайших соседей. Введите столько интегралов перекрытия, сколько нужно (но не более того), считайте значение каждого из них параметром и определите их знаки.

21. Модельная задача для полярона. Построим сначала классический гамильтониан для электрона в деформируемой одномерной решетке. Электрон в зоне проводимости характеризуется гамильтонианом

$$H = \frac{p^2}{2m}.$$

Решетка может поляризоваться, и эта поляризация описывается одной координатой X . (В реальном кристалле поляризация описывается многими координатами, которые, как мы увидим, являются нормальными координатами упруго связанных атомов.) Упругая энергия решетки равна $\frac{1}{2}\kappa X^2$, а ее кинетическая энергия есть

$$\frac{M}{2} \dot{X}^2 = \frac{1}{2M} P^2,$$

где M имеет размерность массы, а P — импульс, сопряженный координате X , т. е. $P = M\dot{X}$. Наконец, деформация решетки сдвигает энергетический уровень электрона на величину, пропорциональную X ; кроме того, мы в нашей модели предположим, что этот сдвиг пропорционален также импульсу электрона p , и зададим соответствующий член гамильтониана в виде $\Omega p X$. Этот член характеризует связь между электроном и поляризацией решетки. (В реальном кристалле член взаимодействия также пропорционален координате X , но зависит от положения электрона, а не от его импульса.)

При квантовомеханическом рассмотрении система описывается волновой функцией $\psi(x, X)$, удовлетворяющей уравнению Шредингера:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\kappa}{2} X^2 + \Omega p X \right) \psi(x, X) = E \psi(x, X).$$

В отсутствие взаимодействия ($\Omega = 0$) функция $\psi(x, X)$ факторизуется в виде

$$\frac{1}{\sqrt{L}} e^{i\hbar x \varphi_n(X)},$$

где L — нормировочная длина, а φ_n — волновые функции гармонического осциллятора. Собственные значения суть

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right),$$

где

$$\omega = \left(\frac{\kappa}{M} \right)^{1/2}$$

и n — целое число.

а. Найдите собственные функции и собственные значения, когда $\Omega \neq 0$. (Здесь возможна аналогичная факторизация.)

б. Какова эффективная масса полярона?

22. Рассмотрим зону проводимости и валентную зону, заданные в виде

$$E = \pm \sqrt{\hbar^2 \frac{k^2 \Delta}{m} + \Delta^2},$$

где

$$k = |k_x^2 + k_y^2 + k_z^2|^{1/2} \quad \text{и} \quad \Delta = 1 \text{ эВ.}$$

Продолжая волновой вектор в комплексную плоскость, найдите коэффициент затухания μ (для волновых функций, пропорциональных $e^{-\mu z}$) как функцию энергии в запрещенной зоне.

Оцените энергию связи для донорного уровня, используя приближение эффективной массы и считая диэлектрическую проницаемость равной 16.

Оцените величину электрического поля, необходимого для ионизации этого уровня при нулевой температуре (т. е. такое поле, в котором энергия диполя порядка энергии связи).

23. Рассмотрим резонансные состояния при $l = 0$ для сферически симметричного контактного потенциала типа потенциала твердых шаров:

$$V(r) = \beta \delta(r - r_0).$$

Амплитуда волновой функции для $r > r_0$ определяется нормировкой в большом объеме.

а. В случае, когда $\beta \gg k$, покажите, что амплитуда при $r < r_0$ мала для всех состояний, кроме тех, которым отвечают дискретные резонансные уровни. Выражения для бесселевых функций можно найти в работе [45].

б. Найдите и прокомментируйте приближенные величины фазовых сдвигов вдали от резонанса.

в. Опишите состояние системы в случае, когда для рассматриваемого k отношение β/k стремится к $+\infty$.

24. Рассмотрим сферически симметричный потенциал, который принимает при $r = r_0$ бесконечно большое положительное значение (потенциал твердой сердцевинки) и в поле которого находится газ незаряженных электронов.

а. Найдите фазы для состояний с $l = 0$.

б. Приняв для плотности электронного газа значение, равное соответствующей плотности электронов проводимости в натрия, а в качестве r_0 — радиус сферы Вигнера — Зейтца (4 ат. ед. в случае натрия), найдите, сколько электронов в s -состояниях притягивается, а сколько отталкивается из этой области.

в. Принимая для фриделевских осцилляций асимптотическое выражение, найдите, как отличается плотность s -электронов в точке $2r_0$ от невозмущенного значения полной плотности.

25. Рассмотрим полупроводник, который содержит в единице объема N электронов и зону проводимости которого можно описать с помощью эффективной массы m^* (невыврожденный газ или бозьцмановская статистика).

а. Применяя правило сумм Фриделя, найдите число электронов, локализованных в области вблизи сферически симметричного потенциала (не все интегралы здесь берутся).

б. Вычислите сдвиги фаз в борновском приближении для потенциала

$$V = \beta \delta(r).$$

Помня, что

$$\int \delta(r) f(r) d^3r = f(0),$$

выразите число локализованных электронов через β , T и N .

26. Рассмотрим систему электронов в приближении эффективной массы

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}.$$

Пусть донорный потенциал имеет вид

$$-\frac{e^2}{r\epsilon} e^{-\mu r},$$

а электронные волновые функции можно считать плоскими волнами. Вычислите время релаксации

$$\frac{1}{\tau(k)} = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int d^3k' (1 - \cos \theta) P_{kk'}.$$

Заметим, что τ фактически зависит от k . Обратите внимание на поведение результата, когда $\mu \rightarrow 0$. Эта трудность возникает из-за дальнего действия кулоновского потенциала.

Получите основной член в разложении по k/μ (при больших μ) и рассчитайте численно поперечное сечение рассеяния σ :

$$\frac{\hbar k}{m^*} \tau \sigma = \Omega = \text{объем системы}.$$

Для тепловой энергии ($E = 1/40$ эВ) принять: $m^*/m = 1$, $\epsilon = 16$, $\mu = (0,1/0,529) \text{ \AA}^{-1}$ ($= 0,1$ ат. ед.) и $\Omega = 1 \text{ см}^3$. Не все константы необходимы.

27. Рассмотрите простой кубический металл с одним электроном проводимости на атом. Будем аппроксимировать псевдопотенциал δ -функцией:

$$w(r) = \Omega_0 \beta \delta(r),$$

тогда

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | w | \mathbf{k} \rangle = \beta,$$

где β — константа.

а. Введите в кристалл одну вакансию и определите матричный элемент

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle.$$

б. Для электрона на поверхности Ферми вычислите время релаксации τ , учитывая рассеяние в нулевом порядке.

в. Время релаксации τ электрона на ферми-поверхности вблизи грани зоны Бриллюэна может заметно изменяться при учете членов более высоких порядков. Пусть гранью зоны является плоскость, делящая пополам вектор обратной решетки $\mathbf{q}_0 = 2\pi/a [100]$. Рассмотрим состояние $|\mathbf{k}\rangle$ на поверхности Ферми, когда $\mathbf{k} \parallel \mathbf{q}_0$. Вычислите изменение вероятности рассеяния, вызванное членом второго порядка, для которого волновой вектор промежуточного состояния

$$\mathbf{k}'' = \mathbf{k} - \mathbf{q}_0.$$

Этот член является преобладающим. Определите множитель, характеризующий зависимость τ от β/E_F . Считайте, что ферми-поверхность остается сферической.

28. Уравнение с псевдопотенциалом для переходного металла в атомных единицах имеет вид

$$-\frac{\nabla^2}{2} |\varphi\rangle + W |\varphi\rangle - \sum_d \frac{\Delta |d\rangle \langle d| \Delta |\varphi\rangle}{E_d - E} = E |\varphi\rangle.$$

а. Пусть $\mathbf{q}$ — наименьший вектор обратной решетки. Постройте двух-волновое OPW приближение для состояний вблизи $\mathbf{k} = \mathbf{q}/2$, полагая

$$\langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k} \rangle = \bar{W} \quad \text{и} \quad \langle \mathbf{k} - \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle = \langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k} - \mathbf{q} \rangle = W$$

(обе величины не зависят от k) и считая $\Delta = 0$. Вычислите собственные значения при $k = 0$ и $k = q/2$.

б. Считая, наоборот, что

$$W = \bar{W} = 0 \quad \text{и} \quad \Delta \neq 0,$$

прикиньте, какими должны быть зоны (для этого опять приближенно определите собственные значения при $k = 0$ и $k = q/2$). Проделав это, примите, что E_d лежит между значениями 0 и $1/2 (q/2)^2$ и

$$\left| \frac{1}{2} \left(\frac{q}{2} \right)^2 - E_d \right| \gg \left| \left\langle d \mid \Delta \mid \frac{q}{2} \right\rangle \right|, \quad E_d \gg \left| \left\langle d \mid \Delta \mid \frac{q}{2} \right\rangle \right|.$$

Заметим, что если проекция момента количества движения d -состояний квантуется вдоль направления k , то в сумме по d неисчезающим является лишь член с $m = 0$, и для этого члена

$$\langle d \mid \Delta \mid k \rangle = \langle k \mid \Delta \mid d \rangle \approx \Delta_0 k^2,$$

где Δ_0 — константа. Оба вывода следуют из разложения $|k\rangle$ по сферическим гармоникам и сферическим функциям Бесселя и асимптотического поведения последних при малых r .

Особенно интересно найти положение уровней s - и p -типа относительно минимума зоны в точке $q/2$. В меди эти уровни значительно точнее находятся по схеме, изложенной в задаче «б», где в качестве подгоночного параметра используется Δ_0 , чем по схеме, изложенной в задаче «а», где подгоночным параметром считается W .

29. Рассмотрим s -зону в *жидком* изоляторе с помощью метода сильной связи. Найдите среднюю энергию состояний, описываемых волновыми функциями

$$\psi(r) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} \psi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|),$$

сохраняя только двухцентровые интегралы (для всех соседей).

Принимая, что при больших r функция ψ убывает как $e^{-\mu r}$, а v сильно локализовано, можно написать

$$\int \psi^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) v(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \psi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) d\tau = -\lambda_1 e^{-2\mu |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad \text{для } i \neq j$$

и

$$\int \psi^*(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) v(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \psi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) d\tau = -\lambda_2 e^{-\mu |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad \text{для } i = j,$$

где λ_1 и λ_2 — положительные константы. Учет перекрытий от всех соседей можно провести, принимая, что вероятность найти соседний атом на расстоянии r , отнесенная к единице объема, есть

$$P(r) = \frac{1}{\Omega_0} \left(1 - \frac{\sin ar}{ar} \right),$$

где a^{-1} — константа порядка среднего межатомного расстояния, т. е.

$$\left\langle \sum_j f(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \right\rangle = 4\pi \int P(R) f(R) R^2 dR.$$

В предельных случаях больших и малых k изобразите вид функции $E(k)$. (Заметьте, что результат хорошо определен для всех k , но имеет четкий смысл лишь при $k/a \ll 1$.)

30. Выведите уравнение (2.87) для $G_{\pm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \hbar\omega)$ и проверьте, что (2.88) действительно является его решением. Чтобы перейти от нормировки на конечный объем, которую мы до сих пор использовали, к более удобной здесь нормировке на δ -функцию, разложим $f(t)$ в интервале $0 < t < T$ с периодическими граничными условиями:

$$f(t) = \sum_{\omega} g(\omega) e^{-i\omega t},$$

где

$$\omega = \frac{2\pi n}{T}.$$

Тогда

$$g(\omega) = \frac{1}{T} \int e^{+i\omega t} f(t) dt$$

и

$$\int e^{-i(\omega - \omega')t} dt = T\delta_{\omega\omega'}.$$

Если устремить T к бесконечности и заменить $\sum_{\omega}$ на $(T/2\pi) \int d\omega$, то можно написать

$$Tg(\omega) = G(\omega),$$

тогда

$$f(t) = \frac{1}{2\pi} \int d\omega G(\omega) e^{-i\omega t},$$

$$G(\omega) = \int e^{i\omega t} f(t) dt$$

и

$$\int e^{-i(\omega - \omega')t} dt = 2\pi\delta(\omega - \omega').$$

Последнее необходимо, чтобы выполнялось соотношение

$$\sum T\delta_{\omega\omega'} = \frac{T}{2\pi} \int d\omega [2\pi\delta(\omega - \omega')].$$

Эта формула не так полезна, если подынтегральное выражение содержит Θ -функцию.

31. Выведите снова функцию Грина $G(k_b, k_a)$ для двухуровневой системы, положив, однако,

$$\langle k_a | W | k_a \rangle = \langle k_b | W | k_b \rangle \neq 0$$

и вычислив $\sum (k, E)$ во всех порядках по W .

Результирующую сумму $\sum (k, E)$ можно использовать для получения простого и разумного результата для $G(k_b, k_b)$.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Seitz F.*, Modern Theory of Solids, New York, 1940. (Имеется перевод: *Зейтц Ф.*, Современная теория твердого тела, М.—Л., 1949.)
2. *Slater J. C.*, Phys. Rev., 81, 385 (1951).

3. *Kohn W., Sham L. J.*, Phys. Rev., **140**, A1133 (1965).
4. *Koopmans T.*, Physica, **1**, 104 (1933).
5. *Kittel C.*, Quantum Theory of Solids, New York, 1963. (Имеется перевод: *Куммель Ч.*, Квантовая теория твердых тел, изд-во «Наука», 1967.)
6. *Herman F., Kortum R. L., Kuglin C. D., Van Dyke J. P.*, в книге «Methods of Computational Physics», eds. Alder B., Fernbach S., Rotenberg M., vol. 8, New York, 1968.
7. *Chodorow M.*, Phys. Rev., **55**, 675 (1939).
8. *Segall B.*, Phys. Rev., **125**, 109 (1962).
9. *Burdick G. A.*, Phys. Rev., **129**, 138 (1963).
10. *Slater J. C.*, Phys. Rev., **165**, 655, 658 (1968).
11. *Friedel J.*, Phil. Mag., **43**, 153 (1952).
12. *Wigner E., Seitz F.*, Phys. Rev., **43**, 804 (1933); **46**, 509 (1934).
13. *Altmann S. L., Bradley C. J.*, Proc. Phys. Soc., **86**, 519 (1965).
14. *Altmann S. L., Davies B. L., Hartford A. R.*, Journ. Phys., C **1** (2), 1633 (1968).
15. *Herring C.*, Phys. Rev., **57**, 1169 (1940).
16. *Loucks T. L.*, The Augmented Plane Wave Method, New York, 1967.
17. *Slater J. C.*, Phys. Rev., **51**, 846 (1937).
18. *Ham F. S., Segall B.*, Phys. Rev., **124**, 1786 (1961).
19. *Bouckaert L. P., Smoluchowski R., Wigner E. P.*, Phys. Rev., **50**, 58 (1936).
20. *Tinkham M.*, Group Theory and Quantum Mechanics, New York, 1964.
21. *Harrison W. A.*, Pseudopotentials in the Theory of Metals, New York, 1966. (Имеется перевод: *Харрисон У.*, Псевдопотенциалы в теории металлов, изд-во «Мир», 1968.)
22. *Shaw R. W., Jr.*, Phys. Rev., **174**, 769 (1968).
23. *Heine V., Abarenkov I. V.*, Phil. Mag., **9**, 451 (1964).
24. «The Fermi Surface», eds. Harrison W. A., Webb M. B., New York, 1960.
25. *Mercouloff W.*, La Surface de Fermi des Métaux, Paris, 1967.
26. *Segall B.*, Phys. Rev., **124**, 1797 (1961).
27. *Herman F., Kortum R. L., Kuglin C. D., Shay J. L.*, в книге «II—VI Semiconducting Compounds», ed. Thomas D. G., 1967 International Conference, New York, 1967.
28. *Harrison W. A.*, Phys. Rev., **131**, 2433 (1963).
29. *Nicholas J. F.*, Proc. Phys. Soc., **64**, 953 (1951).
30. *Kamm G. N., Bohm H. V.*, Phys. Rev., **131**, 111 (1963).
31. *Joseph A. S., Gordon W. L.*, Phys. Rev., **126**, 489 (1962).
32. *Mendelssohn K.*, Cryophysics, New York, 1960, p. 178.
33. *Daunt J. G.*, в книге «Progress in Low Temperature Physics», Amsterdam, 1955.
34. *Langer J. C.*, Phys. Rev., **120**, 714 (1960); **124**, 1003 (1961).
35. *Prange R. E., Kadanoff L. P.*, Phys. Rev., **134**, 566 (1964).
36. *Phillips J. C., Kleinman L.*, Phys. Rev., **116**, 287 (1959).
37. *Kane E. O.*, Journ. Phys. Chem. Solids, **1**, 249 (1956).
38. *Harrison W. A.*, Phys. Rev., **110**, 14 (1958); **123**, 85 (1961).
39. *Kurtin S., McGill T. C., Mead C. A.*, Phys. Rev. Lett., **22**, 1433 (1969).
40. *Mott N. F., Allgaier R. S.*, Phys. Status Solidi, **21**, 343 (1967).
41. *Knox R. S.*, Theory of Excitons, Academic, New York, 1963. (Имеется перевод: *Нокс Р. С.*, Теория экситонов, изд-во «Мир», 1966.)
42. *Jerome D., Rice T. M., Kohn W.*, Phys. Rev., **158**, 462 (1967).
43. *Weinreich G.*, Solids, Elementary Theory for Advanced Students, New York, 1965.
44. *Fritzsche H.*, Phys. Rev., **125**, 1560 (1962).
45. *Schiff L. I.*, Quantum Mechanics, New York, 1949. (Имеется перевод: *Шифф Л.*, Квантовая механика, ИЛ, 1957.)
46. *Shaw R. W., Harrison W. A.*, Phys. Rev., **163**, 604 (1967).
47. *Messiah A.*, Quantum Mechanics, New York, 1965.

48. *Allotey F. K.*, Phys. Rev., **157**, 467 (1967).
49. *Harrison W. A.*, Phys. Rev., **181**, 1036 (1969).
50. *Deegan R. A.*, *Twose W. D.*, Phys. Rev., **164**, 993 (1967).
51. *Saffren M.*, в книге «The Fermi Surface», eds. *Harrison W. A.*, *Webb M. B.*, New York, 1960.
52. *Hodges L.*, *Ehrenreich H.*, Phys. Rev. Lett., **16**, 203 (1965).
53. *Mueller F. M.* Phys. Rev., **153**, 659 (1967).
54. *Heine V.*, Phys. Rev., **153**, 673 (1967).
55. «The Properties of Liquid Metals», eds. *Adams P. D.*, *Davies H. A.*, *Epstein S. G.*, London, 1967.
56. *Shaw R. W.*, *Smith N.*, Phys. Rev., **178**, 985 (1969).
57. *Edwards S. F.*, Proc. Roy. Soc., **A267**, 518 (1962).
58. *Kubo R.*, Lectures in Theoretical Physics, vol. 1, New York, 1959.
59. *Mathews J.*, *Walker R. L.*, Mathematical Methods of Physics, New York, 1964.
60. *Gamertsfelder C.*, Journ. Chem. Phys., **9**, 450 (1941).
61*. *Хейне В.*, Теория групп в квантовой механике, ИЛ, 1963.
62*. Solid State Physics, ed. *Ehrenzich H.*, *Seitz F.*, *Turnball D.*, Vol. 24, New York, 1970. (Готовится перевод: *Хейне В.*, *Козн М.* *Уэйр Д.*, Теория псевдопотенциала, изд-во «Мир», 1973.)
63*. *Хуанг К.*, Статистическая механика, изд-во «Мир», 1966.
64*. *Harrison W. A.*, Physics Today, **22**, № 10, 23 (1969).
65*. *Хейне В.*, УФН, **91**, вып. 3, 527 (1967).
66*. *Animali A. O. E.*, Proc. Roy. Soc., **A294**, 376 (1966).
67*. *Лифшиц И. М.*, *Каганов М. И.*, УФН, вып. 3, 419 (1959); **78**, вып. 3, 411 (1962); **87**, 389 (1965).
68*. *Лифшиц И. М.*, *Азбель М. Я.*, *Каганов М. И.*, Электронная теория металлов, изд-во «Наука», 1971.
69*. *Агранович В. М.*, Теория экситонов, изд-во «Наука», 1968.
70*. *Давыдов А. С.*, Экситоны, изд-во «Наука», 1969.
71*. *Келдыш Л. В.*, *Конаев Ю. В.*, ФТТ, **6**, 2791 (1964).
72*. *Ландау Л. Д.*, *Лифшиц Е. М.*, Квантовая механика, Физматгиз, 1963.
73*. *Хейне В.* в книге: «Физика металлов. I. Электроны», под ред. *Дж. Займана*, изд-во «Мир», 1972.
74*. *Гантмахер В. Ф.*, ЖЭТФ, **43**, 345 (1962).
75*. «Физика простых жидкостей» под ред. *Г. Темперли*, *Дж. Роулинсона*, *Дж. Рашбрука*, изд-во «Мир», 1971.

ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА

Гл. II была посвящена в основном описанию электронных состояний в твердых телах и жидкостях. Мы обсудили также некоторые электронные свойства, определяемые этими состояниями. Говоря о них, мы хотели проиллюстрировать природу рассматриваемых состояний. Теперь же мы перейдем к более систематическому рассмотрению электронных свойств твердых тел.

На этом этапе мы будем считать одноэлектронные собственные значения заданными и рассмотрим поведение многих электронов в рамках известной зонной структуры. В первую очередь нас будет интересовать заполнение энергетических состояний, а не поведение волновых функций. Тогда можно определить систему, задавая числа электронов (один или ноль), занимающих каждое состояние. Мы вводим, следовательно, представление чисел заполнения, которое тесно связано с формализмом вторичного квантования. Последний будет подробно разобран в гл. IV.

§ 1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

При абсолютном нуле температуры система из N электронов будет находиться в основном состоянии, в котором N наинизших уровней заняты. При конечной температуре уже окажутся заполненными некоторые одноэлектронные состояния с более высокой энергией и пустыми — с более низкой. Мы, конечно, будем рассматривать не отдельные возбужденные состояния многоэлектронной системы, а статистическое распределение таких состояний. Сейчас нас будет интересовать полная энергия системы, поэтому нам нужно знать вероятность заполнения каждого одноэлектронного состояния или число заполнения одноэлектронного состояния, усредненное по статистическому распределению многоэлектронных состояний.

Подводя итог расчетам зонной структуры, мы будем считать, что нам известны все параметры Хартри — Фока E_n . Поскольку, далее, мы всегда будем сравнивать полные энергии сходных конфигураций при неизменном числе электронов, можно воспользоваться теоремой Купмэнса, выражая энергию системы как сумму одно-

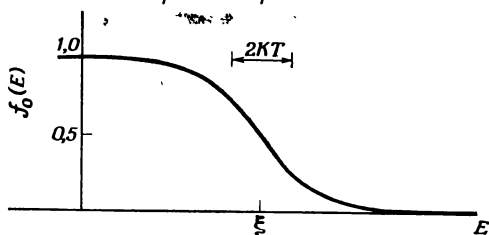
электронных энергий E_n , которые суть параметры Хартри — Фока. Иными словами, мы можем рассматривать E_n как энергии невзаимодействующих квазичастиц. Вероятность заполнения некоторого одноэлектронного состояния определяется *распределением Ферми*, т. е. вероятность найти состояние с энергией E_n занятым равна

$$f_0(E_n) = \frac{1}{e^{(E_n - \xi)/KT} + 1}.$$

Вывод этого выражения хорошо известен ¹⁾; оно определяет наиболее вероятную конфигурацию заданного числа неразличимых частиц, подчиняющихся принципу Паули, при фиксированной полной энергии. Здесь ξ есть *термодинамическая энергия Ферми*. Эта величина

Ф и г. 68. Функция распределения Ферми.

Обратите внимание, что она принимает значение 0,5 при энергии E , равной ξ .



является параметром системы и определяется как числом частиц, так и распределением состояний. Рассмотрим прежде всего определение ξ .

Запишем выражение для полного числа частиц в виде

$$N = \sum_n \frac{1}{e^{(E_n - \xi)/KT} + 1}.$$

Задавая систему энергетических параметров E_n и фиксируя температуру, мы находим, что правая часть зависит только от величины ξ , которая поэтому должна быть выбрана таким образом, чтобы это равенство действительно выполнялось.

Легче всего найти ξ в пределе низких температур. Когда температура приближается к нулю, $f_0(E)$ стремится к ступенчатой функции, равной единице при $E < \xi$ и нулю при $E > \xi$. Таким образом, в металлах энергия Ферми как раз равна, как мы уже отмечали ранее, той энергии, ниже которой все состояния заняты, а выше — свободны. Мы смогли непосредственно вычислить энергию Ферми для случая свободных электронов, выбрав сферу в обратном пространстве достаточно большой, чтобы уместить все состояния валентных электронов. Низкотемпературная энергия Ферми в металле, отсчитанная от энергии состояния с $k = 0$, обычно обозначается E_F . При конечных температурах распределение Ферми несколько размывается, и вероятность заполнения состояний падает от единицы до нуля в интервале энергий порядка KT , как это видно из фиг. 68.

¹⁾ Он приводится, например, в книге [1].

В металлах, однако, даже при комнатных температурах KT обычно меньше $0,005E_F$.

В полупроводниках при абсолютном нуле следует ожидать, что все состояния валентной зоны заняты, а все состояния зоны проводимости свободны. Поэтому можно сказать, что энергия Ферми лежит где-то внутри энергетической щели, разделяющей обе разрешенные зоны. При конечной температуре вероятность заполнения не есть точно единица или точно нуль; это означает, что некоторое малое число электронов оказывается возбужденным в зону проводимости, а в валентной зоне возникает небольшое число дырок. Для чистого (собственного) полупроводника оба числа должны быть равны, и это требование определяет энергию Ферми. В частности, если плотность состояний вблизи дна зоны проводимости такая же, как и вблизи края валентной зоны, то энергия Ферми должна лежать точно посередине щели между зонами. Если, с другой стороны, плотность состояний валентной зоны выше, тогда энергия Ферми должна лежать ближе к зоне проводимости. Обычно приходится определять энергию Ферми при тех температурах, которые нас интересуют, и в этом случае энергия Ферми сама оказывается зависящей от температуры (см. задачу 1 настоящей главы).

1. Электронная удельная теплоемкость

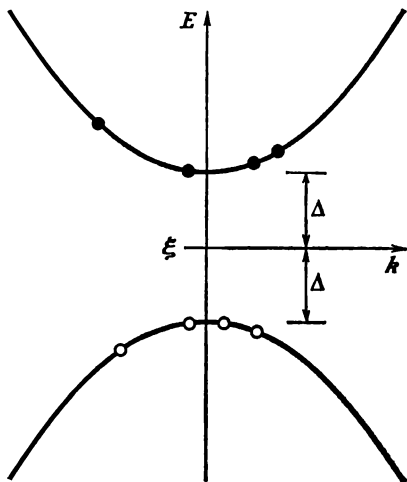
Второй вопрос, который мы теперь обсудим, касается вклада электронов в удельную теплоемкость. Эта задача состоит просто в вычислении изменения полной энергии системы (с фиксированным числом электронов) при изменении температуры.

Вопрос об электронной теплоемкости имеет, в частности, и исторический интерес в связи с развитием квантовой механики. Согласно классической статистике, на каждую степень свободы системы осцилляторов должна приходиться энергия KT . Если кристалл состоит из N атомов (каждый из них обладает тремя степенями свободы), то можно думать, что тепловая энергия составит $3NKT$, а это соответствует удельной теплоемкости $3K$ на один атом. Значение $3K$ получается в соответствии с законом Дюлонга и Пти для удельной теплоемкости и приближенно согласуется со значениями, наблюдаемыми у многих веществ при комнатных температурах. Однако давно было известно, что электроны в металле ведут себя как свободные, поэтому можно было бы ожидать, что, как и для идеального газа, должна появиться дополнительная энергия $\frac{3}{2}KT$ на электрон. Для такого металла, как натрий, это приводит к удельной теплоемкости $\frac{9}{2}K$. Тем не менее удельная теплоемкость металлов типа натрия при комнатной температуре довольно точно определяется только атомным вкладом. Разрешение этого противоречия пришло только с квантовой механикой, и из наших результатов мы увидим, в чем именно оно состоит.

Проще всего рассмотреть полупроводник. Примем, в частности, простую модель полупроводника, показанную на фиг. 69; в этом случае плотность состояний электронов является зеркальным отражением плотности состояний дырок. Тогда, как мы отмечали выше, энергия Ферми будет лежать посередине запрещенной зоны. Выберем начало отсчета энергии в этой средней точке. Тогда зона проводимости расположится, начиная с энергии Δ , а край валентной

Ф и г. 69. Полупроводник с симметричными зонами электронов и дырок.

Черные кружки означают термически возбужденные электроны, а светлые — термически возбужденные дырки. Энергия Ферми лежит посередине запрещенной энергетической зоны, ширина которой равна 2Δ .



зоны попадет в точку $-\Delta$. Эта величина обычно имеет порядок 1 эВ, т. е. много больше тепловой энергии KT . Таким образом, фермиевскую функцию, определяющую заполнение электронных состояний, можно приближенно представить в виде

$$f_0(E) = \frac{1}{e^{E/KT} + 1} \approx e^{-E/KT},$$

т. е. в виде простой больцмановской функции. Физически это просто означает, что вероятность заполнения состояний так мала, что вероятностью заполнения двумя частицами одного состояния можно пренебречь, так что принцип Паули становится несущественным.

В этом простом случае мы можем определить энергию Ферми как постоянную для всех температур, и энергия возбужденных электронных состояний вычисляется довольно просто. Она в силу зеркальной симметрии будет равна также энергии возбужденных дырочных состояний. Можно вычислить полную энергию электронов в зоне проводимости:

$$E_{эл} = \sum_n E_n f_0(E_n) \approx \sum_n E_n e^{-E_n/KT}.$$

Переходя от суммы по состояниям к интегралу по обратному пространству и используя для описания энергий приближение эффективной массы

$$E = \Delta + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*},$$

получаем

$$\begin{aligned} E_{эл} &= \frac{2\Omega}{(2\pi)^3} \int dk 4\pi k^2 \left(\Delta + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \right) e^{-(\Delta + \hbar^2 k^2 / 2m^*) / KT} = \\ &= \frac{\Omega \Delta}{4} \left(\frac{2m^* KT}{\hbar^2 \pi} \right)^{3/2} \left(1 + \frac{3}{2} \frac{KT}{\Delta} \right) e^{-\Delta / KT}, \end{aligned}$$

что составляет величину порядка Δ на возбужденный электрон. Добавив теперь к энергии возбуждения такой же вклад, связанный с дырками, мы получим полную энергию. Мы видим, что она пропорциональна объему, как и должно быть. Взяв теперь производную по температуре, можно получить удельную теплоемкость.

Заметим снова, что обычно Δ значительно больше KT , поэтому экспоненты будут исключительно малыми. Мы видим таким образом, что вклад электронов в удельную теплоемкость полупроводников крайне мал по сравнению с классическим значением $\frac{3}{2}KT$ на валентный электрон, и это согласуется с экспериментом. Вкладом электронов по сравнению с вкладом в удельную теплоемкость самих атомов можно полностью пренебречь при всех температурах. Вклад атомов в удельную теплоемкость мы рассмотрим, когда будем говорить о фононах.

Заметим далее, что таким же образом можно вычислить и число электронов в зоне проводимости. При этом получаем число электронов на единицу объема:

$$N_{эл} = \frac{1}{4} \left(\frac{2m^* KT}{\hbar^2 \pi} \right)^{3/2} e^{-\Delta / KT}.$$

Эта величина опять крайне мала по сравнению с общим числом электронов. Однако если эти электроны являются единственными носителями, дающими вклад в проводимость, то они должны быть тем не менее важны.

Рассмотрим теперь электронный вклад в удельную теплоемкость металлов. Этот случай совсем не так прост, как предыдущий, поскольку мы должны одновременно вычислять сдвиг энергии Ферми, требуя сохранения полного числа электронов. Тем не менее мы можем сразу заметить, что в металлах электронная удельная теплоемкость должна быть заметно больше, чем мы получили для полупроводников. Так как теперь нет энергетической щели, экспонента, которая появлялась раньше, в случае металлов отсутствует.

В этом расчете у нас нет необходимости ограничиваться случаем простых металлов. Пусть плотность состояний на единицу энергии

есть $n(E)$. Мы можем записать полную энергию и полное число электронов через эту плотность состояний:

$$E_0 = \int_{-\infty}^{\infty} f_0(E) n(E) E dE,$$

$$N_0 = \int_{-\infty}^{\infty} f_0(E) n(E) dE.$$

Из-за сложного вида фермиевской функции распределения эти интегралы выглядят довольно неуклюже, даже если принять простое аналитическое выражение для плотности состояний. Однако энергия KT мала по сравнению со всеми другими энергиями, фигурирующими в задаче, поэтому можно получить очень хорошие приближения для интегралов, разлагая их в ряд по температуре. Рассмотрим интеграл общего вида, который нас будет интересовать. Проводя интегрирование по частям, имеем

$$I = \int g(E) f_0(E) dE = G(E) f_0(E) \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} G(E) \frac{\partial f_0}{\partial E} dE, \quad (3.1)$$

где $g(E)$ — некоторая данная функция энергии, всегда, однако, содержащая как множитель плотность состояний, и где

$$G(E) = \int_{-\infty}^E g(E) dE.$$

При достаточно низкой энергии состояний фактически нет, а при достаточно высокой энергии фермиевская функция стремится к нулю, так что первый член исчезает на обоих пределах.

Функция $\partial f_0 / \partial E$ имеет резкий максимум при энергии Ферми, поскольку, как мы видели, фермиевская функция быстро падает от единицы до нуля вблизи уровня Ферми. Таким образом, $\partial f_0 / \partial E$ приближенно равна отрицательной δ -функции.

Это равенство становится все более точным с понижением температуры. В низшем порядке по температуре мы имеем

$$I \approx G(\xi) = \int_{-\infty}^{\xi} g(E) dE.$$

Этот результат очевиден. При абсолютном нуле все состояния ниже энергии Ферми заняты и все состояния выше ее свободны. Чтобы получить удельную теплоемкость, необходимо учесть следующие члены разложения.

Разложим теперь нашу функцию $G(E)$ в ряд вблизи энергии Ферми. Функция $G(E)$ непосредственно связана с нашей функцией

$g(E)$, и поэтому все производные легко найти:

$$G(E) = G(\xi) + G'(\xi)(E - \xi) + \frac{1}{2} G''(\xi)(E - \xi)^2 + \dots \quad (3.2)$$

Вычислим теперь интеграл I в различных порядках по температуре. Мы уже нашли член нулевого порядка $I_0 = G(\xi)$. Из (3.1) и (3.2) теперь можно видеть, что член n -го порядка имеет вид

$$\begin{aligned} I_n &= -\frac{1}{n!} G^{(n)}(\xi) \int_{-\infty}^{\infty} (E - \xi)^n \frac{d}{dE} \left(\frac{1}{e^{(E - \xi)/KT} + 1} \right) dE = \\ &= \frac{(KT)^n}{n!} G^{(n)}(\xi) \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^n dx}{(e^{x/2} + e^{-x/2})^2}, \end{aligned}$$

где мы обозначили

$$\frac{E - \xi}{KT} = x.$$

Подынтегральная функция нечетна для нечетных индексов, так что дают вклад только члены с четными n . Для четных n интеграл можно вычислить с помощью контурного интегрирования или взять из таблиц. Здесь нас будет интересовать только второй член. Тогда

$$I = G(\xi) + \frac{\pi^2}{6} (KT)^2 G''(\xi) + \dots$$

Все интегралы, которые нам в дальнейшем понадобятся, можно получить прямо из этой формулы.

Для начала найдем зависимость энергии Ферми от температуры. Это можно сделать, потребовав, чтобы полное число имеющихся электронов N_0 оставалось при изменении температуры постоянным. Запишем интегральное выражение для полного числа электронов и разложим его по температуре. В этом случае $g(E) = n(E)$ — плотности состояний на единицу энергии и единицу объема, и

$$G(E) = \int_{-\infty}^E n(E) dE.$$

Имеем

$$N_0 = \int f_0(E) g(E) dE = G(\xi) + \frac{\pi^2}{6} (KT)^2 G''(\xi). \quad (3.3)$$

Теперь энергия Ферми отличается от своего значения ξ_0 при абсолютном нуле членом, который, как мы увидим, оказывается второго порядка по KT . Поэтому можно записать

$$G(\xi) = G(\xi_0) + G'(\xi_0)(\xi - \xi_0) + \dots$$

Но первый член равен полному числу электронов при абсолютном нуле, который в свою очередь равен N_0 . Таким образом, мы можем решить уравнение (3.3) относительно ξ , получив искомый результат с точностью до второго порядка по KT :

$$\xi = \xi_0 - \frac{\pi^2}{6} \frac{G''(\xi_0)}{G'(\xi_0)} (KT)^2 = \xi_0 - \frac{\pi^2}{6} \frac{n'(\xi_0)}{n(\xi_0)} (KT)^2.$$

Теперь аналогичным образом можно получить и полную энергию системы:

$$E_0 = \int f_{\nu}(E) n(E) E dE = G(\xi) + \frac{\pi^2}{6} G''(\xi) (KT)^2 + \dots,$$

где $G(\xi)$ в этом случае есть

$$G(\xi) = \int_{-\infty}^{\xi} n(E) E dE.$$

Найдем, наконец, удельную теплоемкость, которая равна производной от полной энергии по температуре. Ее можно вычислить непосредственно:

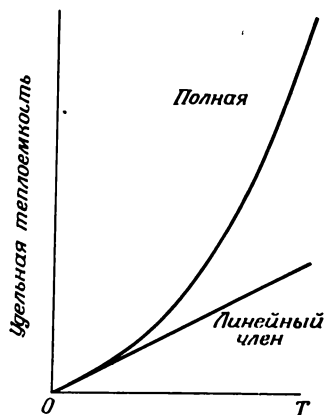
$$\begin{aligned} \frac{dE_0}{dT} &= K \left[G'(\xi) \frac{d\xi}{d(KT)} + \frac{\pi^2}{3} G''(\xi) KT + \dots \right] = \\ &= K \left\{ \xi n(\xi) \left[-\frac{\pi^2}{3} \frac{n'(\xi)}{n(\xi)} KT \right] + \frac{\pi^2}{3} [n(\xi) + \xi n'(\xi)] KT \right\} = \\ &= \frac{\pi^2}{3} K^2 T n(\xi); \end{aligned} \quad (3.4)$$

это и есть наш окончательный результат. Поскольку мы оставили лишь члены низшего порядка по KT , в этом выражении нет необходимости отличать ξ от ξ_0 .

В случае простых металлов плотность состояний порядка обратной энергии Ферми и каждая следующая производная $n(E)$ содержит дополнительный множитель порядка $1/E_F$. Таким образом, наш параметр разложения, в качестве которого мы фактически брали величину KT/E_F , имеет порядок $1/200$.

Заметим прежде всего, что электронный вклад в удельную теплоемкость прямо пропорционален плотности состояний при энергии Ферми. Кроме того, он линеен по температуре и поэтому при низких температурах стремится к нулю. Заметим далее, что электронная теплоемкость по порядку величины равна своему классическому значению, умноженному на KT и на плотность состояний. Физически этот результат означает, что за электронную теплоемкость ответственны только те электроны, энергии которых лежат в интервале KT вблизи энергии Ферми. Это вполне разумный результат. Электроны, находящиеся значительно ниже энергии Ферми, не могут быть возбуждены ввиду того, что соседние с ними состояния уже заполнены.

Итак, мы снова находим, что электронный вклад в теплоемкость весьма мал по сравнению с ее классическим значением, связанным с движением атомов. Мы увидим, однако, что при низких температурах атомный вклад в теплоемкость убывает с температурой быстрее, чем электронный. Таким образом, при достаточно низких температурах электронный вклад в теплоемкость становится доминирующим, и ее наблюдаемое поведение должно быть линейным по температуре. Это проиллюстрировано на фиг. 70. Все параметры



Ф и г. 70. Низкотемпературная теплоемкость металла.

Для металлов с высокой электронной теплоемкостью, таких, как никель, показанный температурный интервал будет порядка 20 К.

в выражении (3.4) известны, кроме плотности состояний при энергии Ферми, поэтому эксперимент дает нам способ непосредственного измерения этой величины. Полученная таким способом плотность состояний обсуждалась в предыдущей главе, когда мы говорили о простых металлах. Подобные измерения плотности состояний дают также ценную информацию и о переходных металлах, незаполненные d -зоны которых имеют очень большую плотность состояний; соответственно высока и электронная теплоемкость этих веществ.

Удельная теплоемкость — лишь одно из термодинамических свойств, которые можно рассчитать непосредственно, если известны энергетические уровни системы. В этих случаях свободная энергия и энтропия также вычисляются обычными методами статистической механики.

Мы основываемся здесь на одноэлектронном приближении, в рамках которого можно указать отдельные одноэлектронные состояния с энергиями E_n и рассмотреть статистически их заполнение. В § 6 мы увидим, что, как утверждает теория ферми-жидкости Ландау, это же остается верным, если мы отказываемся от одноэлектронного приближения и фактически допускаем, что электроны взаимодействуют друг с другом. В этой теории одночастичные состояния, которые мы здесь обсуждаем, будут заменены так называемыми квазичастичными состояниями.

2. Диамагнитная восприимчивость свободных электронов ¹⁾

Вклад электронов проводимости в магнитную восприимчивость твердого тела представляет собой одно из интереснейших термодинамических свойств. Замечательно то, что в *классической* теории он тождественно равен нулю. В этом легко убедиться, если вспомнить, что восприимчивость прямо пропорциональна второй производной от полной энергии системы по магнитному полю. Таким образом, чтобы найти восприимчивость, нужно прежде всего вычислить полную энергию электронов проводимости в присутствии магнитного поля.

В классическом пределе квантовомеханическая сумма по состояниям заменяется интегралом по фазовому пространству. Таким образом, полная энергия будет

$$E = \int d^3r d^3p f_0 [\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{r})] \mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{r}),$$

где $\mathcal{H}$ — гамильтониан, а f_0 — равновесная функция распределения, зависящая только от энергии частицы. В присутствии магнитного поля, однако, гамильтониан электрона (с зарядом $-e$) дается выражением

$$\mathcal{H}(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \frac{1}{2m} \left[\mathbf{p} + \frac{e\mathbf{A}(\mathbf{r})}{c} \right]^2 + V(\mathbf{r}), \quad (3.5)$$

где $\mathbf{A}(\mathbf{r})$ — векторный потенциал, соответствующий выбранному магнитному полю

$$\mathbf{H}(\mathbf{r}) = \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}).$$

Выполняя сначала интегрирование по импульсам, можно ввести новую переменную интегрирования

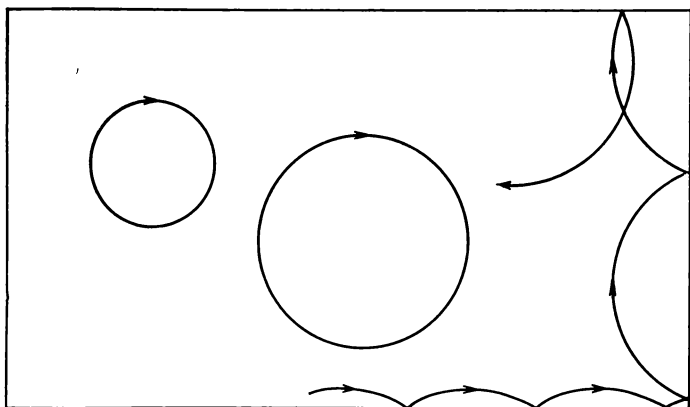
$$\mathbf{p}' = \mathbf{p} + \frac{e\mathbf{A}(\mathbf{r})}{c}.$$

При этом мы получаем выражение, которое вовсе не зависит от векторного потенциала и, следовательно, от магнитного поля. Поскольку энергия не зависит от магнитного поля, восприимчивость равна нулю и соответствующий вклад электронного газа в восприимчивость отсутствует. Этот результат отражает тот факт, что в классической теории магнитное поле не меняет энергии электрона, а только отклоняет его.

Такой результат может показаться удивительным, если связывать восприимчивость с магнитным моментом электронного газа в присутствии магнитного поля. В этом случае каждый электрон описывает спиральную траекторию, и все эти траектории в однородном магнитном поле закручены в одну и ту же сторону. Поэтому

¹⁾ Магнитные свойства простых металлов подробно обсуждаются в работе [2].

каждый электрон дает в магнитный момент системы вклад одного знака. Однако при более пристальном рассмотрении мы видим, что следует учитывать также и электроны у поверхности системы, которые не могут описывать замкнутые спиральные траектории вследствие наличия границ. Эти электроны движутся по гораздо большим орбитам вдоль поверхности системы, причем в направлении, обратном направлению движения внутренних электронов, как это показано на фиг. 71. Вклад таких электронов в магнитный момент точно компенсирует вклад внутренних электронов. Это становится



Ф и г. 71. Движение электронов под влиянием магнитного поля в ограниченном пространстве.

Видно, что электроны, скачущие вблизи поверхности, проходят свою большую орбиту вдоль поверхностей в направлении против часовой стрелки, тогда как внутренние электроны движутся в направлении часовой стрелки (в иллюстративных целях принято зеркальное отражение).

видно еще лучше, если заметить, что в каждой точке, включая точки вблизи поверхности, есть электроны, движущиеся с равными и противоположно направленными скоростями, и полная плотность тока везде равна нулю.

Эта ситуация нарушается в квантовой механике, поскольку, как мы видели в п. 6 § 5 гл. II, орбитальное движение электрона в магнитном поле квантовано. Следовательно, собственные значения энергии электрона зависят от магнитного поля, и вычисленная полная энергия также оказывается зависящей от магнитного поля. Соответствующий вклад в восприимчивость характеризует *диамагнетизм Ландау*. Интересно было бы как можно дальше продвинуться в вычислениях, например для случая свободных электронов, чтобы получить вид электронных состояний в магнитном поле.

Перепишем гамильтониан (3.5), полагая векторный потенциал равным

$$\mathbf{A} = xN\hat{y},$$

где $\hat{\mathbf{y}}$ — единичный вектор в направлении y . Такому векторному потенциалу отвечает однородное магнитное поле $\mathbf{H}$ в направлении z . Векторный потенциал можно выбрать и в другом виде (например, $-\frac{1}{2}\mathbf{r} \times \mathbf{H}$), тогда ему будет соответствовать другая калибровка. Каждому из таких потенциалов отвечает свой набор собственных состояний, и позднее мы обсудим, в чем существо этих отличий. Калибровка, которую мы здесь выбрали, обычно оказывается наиболее удобной. Гамильтониан тогда принимает вид

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla + \frac{eH}{c} \hat{\mathbf{y}} \right)^2. \quad (3.6)$$

Мы не пишем здесь потенциала, так как считаем электронный газ однородным. Непосредственной подстановкой легко убедиться, что гамильтониану (3.6) отвечают собственные функции вида

$$\psi(\mathbf{r}) = \varphi(x) e^{ik_y y} e^{ik_z z}, \quad (3.7)$$

где $\varphi(x)$ удовлетворяет уравнению

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \varphi(x) + \frac{e^2 H^2}{2mc^2} \left(\frac{c\hbar k_y}{eH} + x \right)^2 \varphi(x) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \varphi(x) = E \varphi(x). \quad (3.8)$$

Мы выбрали периодические граничные условия на поверхностях кристалла, перпендикулярных осям $\hat{\mathbf{y}}$ и $\hat{\mathbf{z}}$. Теперь необходимо рассмотреть граничные условия на поверхностях, перпендикулярных оси $\hat{\mathbf{x}}$.

Уравнение (3.8) представляет собой просто уравнение Шредингера для гармонического осциллятора с центром в точке

$$x = -\frac{c\hbar k_y}{eH},$$

упругой константой

$$\frac{e^2 H^2}{(mc)^2}$$

и собственным значением

$$E - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}.$$

Таким образом, собственные состояния описываются функциями гармонического осциллятора в направлении x , а энергии электронных состояний в магнитном поле определяются выражением

$$E_{n, k_z, k_y} = \hbar \omega_c \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m}, \quad (3.9)$$

где мы снова ввели циклотронную частоту

$$\omega_c = \frac{eH}{mc}.$$

Это же выражение мы получили в п. 6 § 5 гл. II на основе общих соображений. Заметим, что энергия не зависит от квантового числа k_y , которое определяет лишь начало отсчета координат в функциях гармонического осциллятора. Это означает, что имеется высокая степень вырождения, связанного с тем, что орбиты электрона в магнитном поле могут занимать разные положения в пространстве.

Найденные состояния на первый взгляд не очень соответствуют нашим интуитивным представлениям о том, какими должны быть состояния в магнитном поле. Мы можем, однако, построить, подобно тому как это делается в методе сильной связи, линейные комбинации круговых орбит (каждую из которых мы считаем вырожденной), смещенных одна относительно другой в направлении y . В результате мы получим качественно примерно такую же волновую функцию, как функция (3.7). Такой вид функции является следствием нашего выбора калибровки. Любая другая калибровка дает и другую линейную комбинацию вырожденных волновых функций.

Используем теперь энергии (3.9) для вычисления восприимчивости системы. Обычно ограничиваются учетом только орбит, центры которых лежат внутри нормировочного объема, что ограничивает число допустимых значений k_y и степень вырождения этих состояний. Тогда (см., например, [3]) восприимчивость

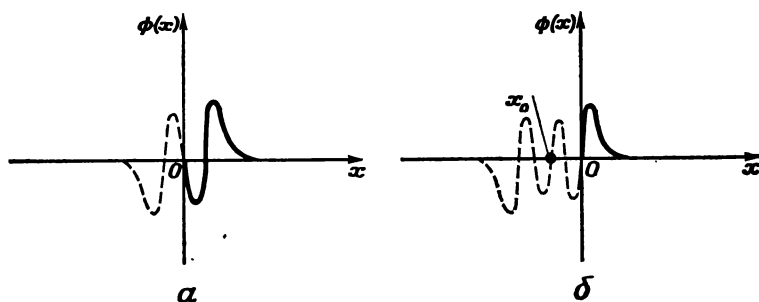
$$\chi = -\frac{e^2}{4\pi mc^2} \left(\frac{3N}{\pi} \right)^{1/3}, \quad (3.10)$$

где N — плотность электронов. Это — замечательный результат. Он получается только в рамках квантовой механики, но, вместе с тем, окончательное выражение не зависит от постоянной Планка.

Естественно, нас должно тревожить столь бесцеремонное пренебрежение теми трудностями, которые возникают из-за наличия границ, тем более что последние были так важны в классическом случае. Вид поверхностных состояний у поверхностей, перпендикулярных направлению x , можно получить, потребовав обращения в нуль волновой функции на поверхности при $x = 0$. Выражение для гамильтониана (3.6) остается при этом справедливым при $x > 0$; то же относится и к разделению переменных (3.7). Теперь нужно искать такие решения $\varphi(x)$ уравнения (3.8), которые обращаются в нуль при $x = 0$. Некоторые простые решения можно получить немедленно. Например, при $k_y = 0$ функции гармонического осциллятора с нечетными n являются решениями при $x > 0$ и удовлетворяют граничному условию $\varphi(0) = 0$. Такое состояние показано на фиг. 72, а. Для k_y , отличных от нуля, легко получить качественный вид решений, варьируя число нулей функции. Одна из таких возможностей показана на фиг. 72, б. Сразу видно, что подобные изменения поверхностных состояний не могут повлиять на наши расчеты восприимчивости в больших системах. В основе

этих расчетов лежит вычисление полной энергии, в то время как доля поверхностных электронов уменьшается с ростом размера системы в направлении x . Такие поверхностные состояния нужно было бы принимать во внимание, если бы мы рассчитывали восприимчивость через полный момент системы, а не через полную энергию. Вместе с тем, мы видим, что вследствие изменения этих поверхностных состояний вряд ли можно ожидать (как это было в случае классической системы) исчезновения плотности тока вблизи поверхности, хотя это должно иметь место во внутренней области. Возникновение соответствующей восприимчивости можно понять, рассматривая поверхностные токи, которые возникают в магнитном поле.

При расчете магнитной восприимчивости газа свободных электронов такие поверхностные состояния обычно не учитываются. Эти



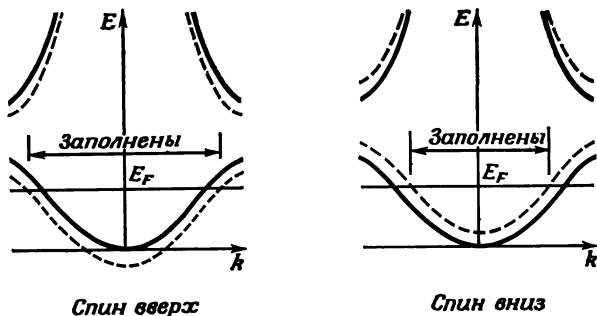
Ф и г. 72. Возможные поверхностные состояния в магнитном поле показаны сплошными линиями для случая граничных условий, требующих обращения в нуль функции в точке $x = 0$.

Случай б соответствует орбите электрона, скачущего вдоль поверхности (для электронов в металле с энергией Ферми). Пунктирная кривая может иметь примерно 10^6 осцилляций, а координата x_0 будет приблизительно равна $-v_F/\omega_c$.

состояния, однако, в действительности наблюдали при изучении зависимости поглощения микроволнового излучения на поверхности металла от магнитного поля [4]. Структура линий микроволнового поглощения обусловлена электронами, которые в классическом пределе скачут вдоль поверхности, двигаясь почти параллельно ей. В квантовомеханическом случае это электроны, у которых начало координат в волновых функциях гармонического осциллятора смещено на один радиус орбиты за поверхность металла, как показано на фиг. 72, б. Соответствующая функция $\phi(x)$ не имеет внутри металла осцилляций и локализована очень близко у поверхности. Поскольку микроволновое поле проникает в образец лишь на малые расстояния, такие состояния (с энергией, равной энергии Ферми) определяют в основном коэффициент отражения металла.

3. Парамагнетизм Паули

Другой вклад в магнитную восприимчивость возникает вследствие наличия у электронов магнитного момента. Довольно легко понять происхождение этого эффекта и приблизительно оценить его величину, оставаясь в рамках простой картины энергетических зон, которую мы здесь используем. В отсутствие магнитного поля каждое зонное состояние двукратно вырождено, причем одному состоянию отвечает спин, направленный вверх, а другому — спин, направленный вниз. Таким образом, мы можем построить для обоих



Ф и г. 73. Схематическое изображение зон для электронов со спином вверх и со спином вниз.

Без магнитного поля (сплошные линии) числа электронов с обоими спинами одинаковы. При включении магнитного поля зоны со спином вверх и со спином вниз смещаются в противоположных направлениях на βH — энергию взаимодействия между частицей с магнитным моментом β и магнитным полем H . Так как энергия Ферми должна быть для обеих зон одной и той же, зоны заполняются по-разному и возникает магнитный момент.

спинов две идентичные зонные структуры, как показано на фиг. 73. При этом состояния, соответствующие каждой из этих структур, заполнены до одной и той же энергии Ферми.

Когда включено поле H , энергия электронов, имеющих магнитный момент β , параллельный полю, понижается на величину βH , а энергия электронов с антипараллельным моментом повышается на величину βH . Происходит простой сдвиг зон со спином вверх и со спином вниз друг относительно друга на величину $2\beta H$. Энергия Ферми, однако, является константой для всей системы (причем в первом порядке не зависящей от H), следовательно, электроны переходят из зоны со спином вниз в зону со спином вверх. Очевидно, что число перешедших электронов на единицу объема есть

$$\beta H \left[\frac{n(E)}{2} \right],$$

где $n(E)/2$ — плотность состояний с данным спином на единицу энергии, взятая при энергии, равной энергии Ферми. Каждый из перетекающих электронов дает в полный момент вклад 2β ,

следовательно, магнитный момент на единицу объема есть $\beta^2 n(E) H$,

что соответствует восприимчивости

$$\chi = \beta^2 n(E). \quad (3.11)$$

Этот парамагнитный вклад в χ положителен в противоположность диамагнитному вкладу в восприимчивость (3.10). Можно оценить величину парамагнитного члена, приняв для β значение, равное магнетону Бора:

$$\beta = \frac{e\hbar}{2mc} \quad (3.12)$$

(такой выбор как раз отвечает случаю свободных электронов), и положив плотность состояний свободных электронов

$$n(E) = \frac{3N}{2E_F} = \frac{3Nm}{\hbar^2 k_F^2}.$$

В результате получим

$$\chi = \frac{e^2}{4\pi mc^2} \left(\frac{3N}{\pi} \right)^{1/3} \left(\frac{1}{Z^2} \right)^{1/3}, \quad (3.13)$$

где Z — валентность. Сравнивая с диамагнитной восприимчивостью (3.10), видим, что парамагнитный член отличается от диамагнитного в $Z^{2/3}$ раз. На практике оказывается, что парамагнитный вклад преобладает для большинства простых металлов, причем выражение (3.13) в количественном отношении весьма неточно. Формулу (3.11) можно считать правильной, имея в виду, однако, что она содержит погрешности, связанные как с использованием значения β для свободных электронов (оно должно быть исправлено путем учета поправок к магнитному моменту за счет орбитального движения), так и с использованием плотности состояний свободных электронов. Когда мы будем рассматривать теорию ферми-жидкости Ландау, мы получим поправки к $n(E)$, учитывающие электрон-электронное взаимодействие. Последние фактически отличаются от соответствующих поправок к величине $n(E)$, фигурирующей в выражении для электронной теплоемкости.

Магнитная восприимчивость металла содержит кроме рассмотренных здесь двух слагаемых и диамагнитный вклад, связанный с электронами внутренних оболочек. Этот вклад можно рассчитать точно так же, как и восприимчивость свободных атомов.

§ 2. ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА

Перейдем теперь к обсуждению таких явлений переноса, как электро- и теплопроводность. На первых порах мы будем считать, что все изменения в системе и все приложенные потенциалы

медленно меняются на расстояниях порядка межатомных, поэтому квазиклассическая теория, развитая в § 2 гл. II, оказывается наиболее подходящей для наших целей. В большинстве случаев мы будем аппроксимировать энергетические зоны параболами, поэтому квазиклассическое рассмотрение будет по существу идентичным классическому, за исключением учета принципа Паули.

Как уже отмечалось раньше, это имеет смысл только тогда, когда можно описать электронные состояния с помощью волновых пакетов. Образование волнового пакета сопровождается появлением неопределенности в энергии рассматриваемых частиц. Если мы собираемся рассчитывать энергии электронов с точностью, большей KT , то мы не должны рассматривать внешних полей, которые существенно меняются на расстояниях порядка δr , где $\delta r \delta p \approx \hbar$ или $\delta r \approx \hbar v / KT$ (здесь v — скорость частицы). Мы не можем применить такой подход для описания, например, движения частиц в полях отдельных ионов, так как эти поля существенно изменяются на атомных расстояниях, и построение волновых пакетов, локализованных на таких длинах, приведет к неопределенности в энергии, большей даже энергии Ферми в металле. Допустимо, однако, рассматривать движение электронов в системах, неоднородность которых имеет макроскопические размеры; это как раз то, чем мы собираемся здесь заниматься.

Вследствие указанного ограничения на характерный размер неоднородности оказывается возможным ввести вероятность заполнения состояний, зависящую не только от импульса и времени, но и от координаты. Обозначим эту функцию распределения через $f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t)$. Равновесная функция при некоторой температуре будет просто фермиевской функцией $f_0(E)$. Полное число электронов, находящихся в некоторой данной области импульсов и координат, можно получить простым интегрированием по пространству импульсов и пространству координат, причём

$$dn = \frac{2}{h^3} f(\mathbf{p}, \mathbf{r}, t) d^3p d^3r. \quad (3.14)$$

Здесь мы, как и раньше, положили, что плотность состояний в пространстве волновых векторов равна $2/(2\pi)^3$ на единицу объема, и заменили снова интегрирование по волновому вектору интегрированием по импульсу. Потребовав, чтобы выполнялось условие $f \leq 1$, мы также удовлетворим принципу Паули.

Для нахождения нашей функции распределения требуется квазиклассическое приближение, так как мы фиксируем в некотором смысле одновременно и импульс, и координату отдельных частиц. Таким образом, необходимо, чтобы изменение f было малым на всех расстояниях, кроме макроскопических; только в этом случае импульс частиц будет действительно хорошо определенной величиной. В некоторых из наших задач функция распределения не будет

зависеть от координат и такого ограничения вообще не возникнет; в других, однако, мы будем вынуждены его учитывать. Заметим, что в чисто классической системе нет ограничения ни на изменение функции распределения, ни на ее максимальное значение, а константа $2/h^3$ обычно входит в определение f .

1. Уравнение Больцмана

Теперь мы получим уравнение, которое будет определять изменение во времени введенной нами функции распределения. Оно является, конечно, аналогом уравнения Шредингера, которое описывает изменение во времени волновой функции. Уравнение переноса, которое мы получим, будет служить основой для всех наших расчетов кинетических свойств. Давайте зафиксируем некоторое значение импульса и координаты в системе и будем искать производную функции распределения по времени. Вероятно, наиболее систематический подход состоял бы в том, чтобы рассматривать ячейку в фазовом пространстве и вычислять потоки частиц, входящих в эту ячейку и выходящих из нее ¹⁾. Мы сможем, однако, получить результат более непосредственно (хотя, быть может, он будет менее прозрачным) и из более общих соображений. Затем мы обсудим каждый член нашего выражения и согласуем его с тем, что должно было бы следовать из анализа потоков через ячейку в фазовом пространстве.

Мы рассматриваем отдельное занятое состояние, т. е. считаем $f = 1$. При наличии внешних полей это состояние будет перемещаться в фазовом пространстве согласно нашим квазиклассическим уравнениям. Конечно, если мы следим за траекторией этого отдельного электрона, величина f не меняется и остается равной единице. Если мы наблюдаем за незаполненным состоянием $f = 0$, то заполнение снова не меняется во времени. Так как значение f , связанное с любым отдельным состоянием, не меняется во времени, то и *полная* производная от f по времени, взятая вдоль траектории в фазовом пространстве, должна быть равна нулю. Записав это уравнение как

$$\frac{df}{dt} = 0,$$

мы непосредственно получим уравнение переноса.

Однако хотелось бы еще учесть возможное рассеяние электронов, причем такое рассеяние, механизмы которого не связаны (и не могут быть связаны) с наложенными внешними полями. Аналогичные процессы рассеяния мы уже описывали ранее. В процессе рассеяния электрон скачком меняет свой импульс и, следовательно, скачком перемещается в фазовом пространстве. Таким образом, уравнение

¹⁾ Такой подход используется Зейтцем [3].

переноса, которое мы ищем, имеет вид

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{\text{столкн}},$$

где последний член описывает изменение функции распределения вследствие столкновений. Перепишем наш результат в виде

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} + \frac{\partial f_i}{\partial \mathbf{p}} \frac{d\mathbf{p}}{dt} + \frac{\partial f_i}{\partial \mathbf{r}} \frac{d\mathbf{r}}{dt} = \frac{\partial f_i}{\partial t} \Big|_{\text{столкн}}.$$

Теперь мы должны выяснить смысл некоторых величин, входящих в это уравнение. Величина $d\mathbf{p}/dt$ есть скорость изменения импульса во времени в данной точке траектории. Она, конечно, в точности равна силе, приложенной к данной точке в данный момент. Производная $d\mathbf{r}/dt$ — скорость изменения координаты на траектории при данном значении импульса, т. е. просто скорость частицы $\mathbf{v}$. Таким образом, наше уравнение переноса принимает вид

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} = - \frac{\partial f_i}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{v} - \frac{\partial f_i}{\partial \mathbf{p}} \cdot \mathbf{F} + \frac{\partial f_i}{\partial t} \Big|_{\text{столкн}}. \quad (3.15)$$

Смысл этого уравнения делается теперь более физическим. Уравнение для скорости изменения функции распределения в данной точке с данным импульсом содержит три члена. Первый связан с дрейфом электрона; рассматриваемый электрон покидает данную область пространства со скоростью $\mathbf{v}$, и если функция распределения меняется в пространстве, то число электронов, уходящих из данной области, оказывается не равным числу приходящих в нее. Подобным же образом второй член представляет изменение, возникающее вследствие того, что частицы с рассматриваемым импульсом, ускоряясь, переходят в состояние с другим импульсом. Если функция распределения зависит от импульса, то число электронов, выходящих при ускорении из рассматриваемой области, отличается от числа электронов, входящих при ускорении в нее. Наконец, функция распределения может измениться и из-за рассеяния в результате столкновений.

Такая запись члена столкновений несколько неудобна, хотя мы можем вычислить его аналогично тому, как мы раньше вычисляли время рассеяния на дефектах. Почти всегда в расчетах кинетических свойств вводится *приближение времени релаксации*. При этом если бы функция распределения была равновесной, то величина f не изменялась бы при рассеянии. Если, напротив, функция распределения отличается от равновесной, мы ожидаем, что она будет релаксировать к равновесной функции экспоненциально во времени. Математически это можно записать в виде

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{столкн}} = - \frac{f - f_0}{\tau},$$

где τ — время релаксации.

Такой подход согласуется с нашим предположением о том, что импульс отдельного электрона хаотизируется с характерным временем, которое мы ввели. Приближение времени релаксации весьма правдоподобно и подтверждается большим числом экспериментов; тем не менее оно, конечно, не может быть справедливым во всех случаях. Если, например, процессы рассеяния преимущественно упругие, они будут стремиться обеспечить затухание любого тока до равновесного нулевого значения, однако такие процессы оказываются не столь эффективными, когда речь идет о затухании любого изотропного отклонения от равновесного распределения, зависящего от энергии. Таким образом, может оказаться необходимым определять различные времена релаксации для разных изучаемых эффектов. Кроме того, следует с большим вниманием отнестись к тому, какая равновесная функция распределения f_0 входит в член $\partial f / \partial t|_{\text{столкн}}$. Если, скажем, функция распределения неоднородна (в разных точках пространства полная плотность электронов различна), то в член столкновения должна входить равновесная функция распределения, соответствующая *локальной* плотности частиц, т. е. $f_0[n(\mathbf{r})]$. Вместе с тем, нам придется ввести процессы рассеяния, которые одновременно переводят электроны из одной точки в другую. И все-таки, если приближение времени релаксации вводит аккуратно, оно хорошо описывает многие свойства.

Используя предыдущее выражение, мы можем теперь записать уравнение Больцмана в приближении времени релаксации:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} \cdot \mathbf{F} + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{v} = -\frac{f - f_0(n)}{\tau}.$$

Чаще всего мы будем интересоваться приложенными к системе внешними полями и искать лишь линейный отклик на них, поэтому мы запишем функцию распределения в виде

$$f = f_0(\bar{n}) + f_1,$$

где $f_0(\bar{n})$ — равновесная функция распределения, вычисленная для *средней* электронной плотности (она не является функцией координаты), а f_1 — отклонение от равновесия. Это выражение можно подставить в уравнение Больцмана в приближении времени релаксации и оставить только члены первого порядка по приложенным полям. В результате получается *линеаризованное уравнение Больцмана*

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} + \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{p}} \cdot \mathbf{F} + \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{v} = -\frac{f_1}{\tau} + \frac{\delta_n f_0}{\tau}, \quad (3.16)$$

где мы обозначили разность между равновесной функцией распределения с локальной плотностью $f_0(n)$ и равновесной функцией распределения со средней плотностью системы $f_0(\bar{n})$ через

$$\delta_n f_0 = f_0(n) - f_0(\bar{n}).$$

Этот член при написании линеаризованного уравнения Больцмана часто опускают. Однако, когда плотность зависит от координаты, важно, чтобы этот член был включен.

2. Электропроводность

Воспользуемся теперь линеаризованным уравнением Больцмана для расчета конкретного свойства. Именно, мы рассмотрим проводимость в однородном электрическом поле; таким образом, приложенная сила определяется для электронов как

$$\mathbf{F} = -e\mathbf{E},$$

а для дырок

$$\mathbf{F} = +e\mathbf{E}.$$

Для решения задачи нам необходимо вычислить функцию распределения в присутствии приложенного поля. Затем мы через эту функцию распределения выразим ток, и эта процедура даст нам коэффициент пропорциональности между током и приложенным полем, который как раз и является проводимостью.

Мы рассматриваем стационарное состояние, поэтому первый член в (3.16) исчезает. Кроме того, функция распределения не будет зависеть от координаты, следовательно, третий член, равно как и член $\delta_n f_0$, также обращается в нуль. В результате имеем

$$\frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{p}} \cdot \mathbf{F} = -\frac{f_1}{\tau}.$$

Удобно переписать левую часть этого уравнения, воспользовавшись тем, что

$$\frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{p}} = \frac{\partial f_0}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial \mathbf{p}} = \frac{\partial f_0}{\partial E} \mathbf{v}.$$

Такая запись будет особенно удобна для металлов, так как величина $-\partial f_0/\partial E$ тогда приближенно равна δ -функции. Теперь же мы немедленно получаем член первого порядка в функции распределения:

$$f_1 = \tau \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \mathbf{v} \cdot \mathbf{F} = \mp e\tau \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \mathbf{v} \cdot \mathbf{E},$$

где первый знак соответствует электронам, а второй — дыркам.

Мы можем теперь непосредственно найти протекающий ток, суммируя вклады в него от каждого занятого состояния. Равновесная функция распределения не даст никакого тока, так что можно в расчете просто взять поправку первого порядка. Тогда

$$\mathbf{j} = \frac{2}{h^2} \int d^3p f_1 (\mp e) \mathbf{v} = \frac{2e^2\tau}{h^3} \int d^3p \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) (\mathbf{v} \cdot \mathbf{E}) \mathbf{v}.$$

Знак носителей выпадает, и формула верна для любой зонной структуры. Примем теперь, что зоны изотропны. Для удобства положим, что поле $\mathcal{E}$ направлено вдоль оси z . При интегрировании по углу единственной не исчезающей компонентой тока будет z -компонента. Можно поэтому заменить $\mathbf{v}$ на v_z . Усредняя далее по углу, замечаем, что

$$\langle v_z^2 \rangle = \frac{v^2}{3}.$$

В результате для плотности тока находим

$$j_z = \frac{2e^2\tau\mathcal{E}_z}{3\hbar^3} \int d^3p v^2 \left(\frac{-\partial f_0}{\partial E} \right).$$

Этот интеграл легко можно вычислить, интегрируя по частям. Запишем, во-первых,

$$d^3p = 4\pi p^2 dp.$$

Будем теперь считать зону параболической с энергией

$$E = \frac{p^2}{2m^*}$$

и перепишем первый множитель v в виде p/m^* , а второй — в виде dE/dp . Тогда

$$\left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \left(\frac{\partial E}{\partial p} \right) = -\frac{\partial f_0}{\partial p}.$$

Используя эту окончательную форму, можно провести интегрирование по частям:

$$\begin{aligned} j_z &= \frac{2e^2\tau\mathcal{E}_z}{3\hbar^3 m^*} \int_0^\infty dp \, 4\pi p^3 \left(-\frac{\partial f_0}{\partial p} \right) = \\ &= \frac{2e^2\tau\mathcal{E}_z}{3\hbar^3 m^*} \left(-4\pi p^3 f_0 \Big|_0^\infty + 3 \int_0^\infty dp \, 4\pi p^2 f_0 \right). \end{aligned}$$

Первый член обращается в нуль как на нижнем пределе, где $p = 0$, так и на верхнем, где $f_0 = 0$. Остающийся интеграл после умножения на $2/(3\hbar^3)$ есть просто N — число электронов (или дырок) в зоне на единицу объема. Таким образом, мы можем сразу найти проводимость σ , связывающую плотность тока с полем ($\mathbf{j} = \sigma \mathcal{E}$):

$$\sigma = \frac{Ne^2\tau}{m^*}. \quad (3.17)$$

Мы считали зоны изотропными и параболическими, но не наложили никаких ограничений на форму f_0 . Поэтому результат в равной степени приложим как к простым металлам, так и к электронам или дыркам в полупроводниках.

Выражение (3.17) для проводимости на первый взгляд весьма разумно. Величина $e\mathcal{E}/m^*$ есть ускорение частицы с зарядом e и массой m^* в поле $\mathcal{E}$. Оно сообщает частице скорость $e\tau\mathcal{E}/m^*$ за время рассеяния τ . Таким образом, переносимый ток есть $e^2\tau\mathcal{E}/m^*$. Полный ток на единицу объема мы получим, умножая эту величину на число электронов в единице объема. Такое в целом верное рассуждение не может дать правильного численного коэффициента, который в данном случае вследствие нашего определения времени рассеяния обращается в единицу.

Вычисление электропроводности является достаточно простой задачей, которую можно прямо решить, используя уравнение Больцмана для функции распределения первого порядка. При расчете более сложных свойств обычно постулируется некоторая функция распределения первого порядка и подстановкой проверяется, является ли она правильной или по крайней мере приближенно правильной.

3. Эффект Холла

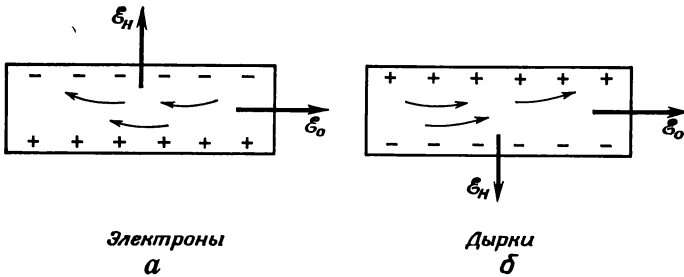
Ранее мы отмечали, что если магнитное поле приложено к системе, в которой течет ток, то носители заряда стремятся отклониться в сторону. Проследим шаг за шагом, как это получается. Представим себе внешнее электрическое поле $\mathcal{E}_0$, направленное вдоль оси образца. Электроны будут перемещаться в противоположном направлении; это видно на фиг. 74, *a*. Если мы наложим магнитное поле перпендикулярно оси образца, то носители будут стремиться отклоняться к одной из боковых сторон образца. У поверхности кристалла они, конечно, не смогут выйти в пустое пространство, в результате начнет накапливаться поверхностный заряд. Этот поверхностный заряд вызовет появление поперечного электрического поля $\mathcal{E}_H$ — *поля Холла*, в котором возникнет компенсирующий поток, так что в результате носители останутся внутри образца. На первый взгляд эта задача кажется исключительно сложной. Однако, если ее правильно сформулировать, она становится совсем простой. В качестве примера мы рассмотрим бесконечную систему с полным электрическим полем $\mathcal{E}$ и найдем направление тока в ней. После этого мы представим себе образец разрезанным по оси, вдоль которой течет ток. Электрическое поле, разложенное на соответствующие составляющие, будет содержать продольное внешнее поле и поперечное поле Холла. При этом детали строения поверхности оказываются несущественными.

Начнем с того, что снова запишем уравнение Больцмана в приближении времени релаксации для однородной стационарной системы. Производные функции распределения по координате

и по времени обращаются в нуль, и мы имеем

$$\frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{p}} \cdot \mathbf{F} + \frac{\dot{\mathbf{f}} - \dot{\mathbf{f}}_0}{\tau} = 0.$$

Сила $\mathbf{F}$ включает теперь в себя как магнитную, так и электрическую силу. Оказывается, что магнитное поле можно учесть точно, тогда



Ф и г. 74. Физическое происхождение эффекта Холла.

а — электроны, ускоренные влево внешним электрическим полем $\mathcal{E}_0$, отклоняются затем вверх магнитным полем, направленным перпендикулярно странице от читателя. Результирующее накопление заряда у поверхностей вызывает поперечное поле Холла $\mathcal{E}_H$, которое обеспечивает стационарное состояние, препятствуя дальнейшему накоплению заряда; *б* — соответствующее построение для твердого тела, в котором носителями являются дырки, приводит к полю Холла противоположного знака.

как для электрического поля мы снова должны будем ввести разложение. Если бы мы искали разложение также и для магнитного поля, мы бы нашли, как это будет видно впоследствии, что член, представляющий основной интерес, билинеен по электрическому и магнитному полю и в этом смысле является членом второго порядка. Проще написать f_1 как вклад в функцию распределения, линейный по электрическому полю. Заменяя $\mathbf{F}$ на силу Лоренца для частицы с зарядом $-e$, получаем

$$\frac{\partial f_0}{\partial E} \mathbf{v} \cdot \left(-e\mathcal{E} - \frac{e}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{H} \right) + \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{p}} \cdot \left(-e\mathcal{E} - \frac{e}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{H} \right) + \frac{\dot{f}_1}{\tau} = 0.$$

Мы выделили в $\partial f / \partial \mathbf{p}$ члены нулевого и первого порядков, чтобы можно было воспользоваться зависимостью от энергии только равновесной функции распределения. Первый член с магнитным полем сразу исчезает, так как величина $\mathbf{v} \cdot (\mathbf{v} \times \mathbf{H})$ тождественно равна нулю. Вторым членом с электрическим полем можно пренебречь, так как он второго порядка малости. В результате имеем

$$-e \frac{\partial f_0}{\partial E} \mathbf{v} \cdot \mathcal{E} - \frac{e}{c} \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{p}} \cdot (\mathbf{v} \times \mathbf{H}) + \frac{\dot{f}_1}{\tau} = 0.$$

Мы не можем просто решить это уравнение относительно функции распределения первого порядка, как это мы делали при расчете электропроводности. Однако можно разными способами попытаться угадать возможный ответ. Например, заметив, что влия-

ние магнитного поля, грубо говоря, состоит во вращении распределения, мы будем искать распределение в виде, аналогичном тому, который был получен при расчете электросопротивления. Мы заметим, однако, электрическое поле некоторым вектором $\mathbf{G}$, который должен быть найден; таким образом, мы считаем, что

$$\mathbf{f}_1 = e\tau \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{E}} \cdot \mathbf{v} \cdot \mathbf{G}.$$

Теперь можно вычислить производную $\mathbf{f}_1$ по $\mathbf{p}$, полагая $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$:

$$\frac{\partial \mathbf{f}_1}{\partial \mathbf{p}} = e\tau \left[\frac{\mathbf{G}}{m} \frac{\partial f_0}{\partial E} + \frac{\partial^2 f_0}{\partial E^2} (\mathbf{v} \cdot \mathbf{G}) \mathbf{v} \right].$$

Последнее слагаемое не дает вклада, так как в уравнении оно приведет к члену, содержащему множитель $\mathbf{v} \cdot (\mathbf{v} \times \mathbf{H})$. Подставим теперь нашу пробную функцию распределения обратно в уравнение Больцмана. Сокращая на множитель $(-e) \partial f_0 / \partial E$, который появляется в каждом члене, получаем

$$\mathbf{v} \cdot \mathbf{E} + \frac{e\tau}{mc} \mathbf{G} \cdot (\mathbf{v} \times \mathbf{H}) - \mathbf{v} \cdot \mathbf{G} = 0$$

или

$$\mathbf{v} \cdot \left(\mathbf{E} + \frac{e\tau}{mc} (\mathbf{H} \times \mathbf{G}) - \mathbf{G} \right) = 0.$$

Здесь мы учли, что

$$\mathbf{A} \cdot (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) = \mathbf{B} \cdot (\mathbf{C} \times \mathbf{A}).$$

Заметим, что полученное выражение будет решением для всех $\mathbf{v}$ в том и только том случае, если

$$\mathbf{E} = \mathbf{G} - \frac{e\tau}{mc} (\mathbf{H} \times \mathbf{G}).$$

Отметим, что ток, описываемый нашей пробной функцией распределения первого порядка, можно получить точно так же, как и в случае электропроводности, и результат имеет тот же вид:

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{G}.$$

Таким образом, можно выразить электрическое поле через ток:

$$\mathbf{E} = \frac{\mathbf{j}}{\sigma} - \frac{e\tau}{mc\sigma} (\mathbf{H} \times \mathbf{j}). \quad (3.18)$$

В отсутствие магнитного поля второй член исчезает, и мы получаем в точности тот же результат, что и раньше. Второй член в выражении (3.18) отвечает компоненте электрического поля, перпендикулярной приложенному магнитному полю и току. Коэффициент пропорциональности называется постоянной Холла, и его величина есть

$$R = \frac{(-e)\tau}{mc\sigma} = \frac{1}{N(-e)c},$$

где мы использовали явное выражение для проводимости.

Заметим, что знак постоянной Холла тот же, что и знак заряда носителя, который мы приняли равным $-e$. Если наш расчет относится к дыркам, то знак заряда, входящего в выражение для силы Лоренца, должен быть положительным, и соответствующая постоянная Холла тоже будет положительной. Этот случай относится к физической ситуации, проиллюстрированной на фиг. 74, б. Заметим, наконец, что, поскольку величина электрона и скорость света хорошо известны, постоянная Холла дает непосредственно величину числа имеющих носителей (если все носители одного знака).

При выводе выражения для постоянной Холла мы задавались некоторыми значениями эффективной массы и времени релаксации, хотя мы не конкретизировали, относится ли все рассмотрение к металлам или полупроводникам. В простых металлах (при небольших полях) измерения дают значения постоянной Холла, близкие к тем, которые мы получили бы, принимая для валентных электронов приближение почти свободных электронов. В полупроводниках *n*- или *p*-типа эта величина дает разумное число электронов и дырок соответственно. Одновременные измерения постоянной Холла и электропроводности позволяют найти как число носителей, так и отношение времени релаксации к эффективной массе. Последняя величина непосредственно определяет *подвижность*, т. е. отношение средней скорости дрейфа к электрическому полю. Оказывается, что конечная формула для постоянной Холла остается справедливой и тогда, когда мы рассматриваем более сложные и анизотропные зонные структуры. Однако при этом интерпретация величины N несколько усложняется. Если мы рассматриваем, например, кристалл, содержащий носители в двух зонах, то N будет некоторой «взвешенной» суммой числа носителей в каждой зоне, причем «веса» зависят от эффективной массы и времени рассеяния носителей в каждой из зон. Оказывается также, что поперечное электрическое поле теперь уже не зависит линейно от магнитного поля. В сильных и слабых полях поведение носителей существенно различно. «Сильное» поле или «слабое» зависит от того, будет ли произведение циклотронной частоты и времени рассеяния для разных носителей, т. е.

$$\omega_c \tau = \frac{eH\tau}{(m^*c)}, \quad (3.19)$$

велико или мало по сравнению с единицей. Этот критерий можно также записать через *угол Холла* θ , т. е. угол между $\mathbf{j}$ и $\mathbf{E}$. (Сравнивая (3.18) и (3.19), видим, что $\operatorname{tg} \theta = \omega_c \tau$.)

Заметим, что для простых металлов в слабых полях N соответствует плотности валентных электронов. В очень сильных полях постоянная Холла для простых металлов определяется разностью между числом электронов и числом дырок, которые можно найти, анализируя ферми-поверхность. Если все участки поверхности Ферми замкнуты, эту величину можно вычислить, вычитая объем

пространства волновых векторов, соответствующий замкнутым поверхностям, окружающим занятые электронные состояния, из объема, образованного замкнутыми поверхностями, окружающими пустые состояния. Если поверхность Ферми не замкнута, поведение поперечного электрического поля более сложно. Оно зависит от направления открытых орбит на поверхности Ферми и от соотношения объемов, образованных электронными, дырочными и замкнутыми поверхностями¹⁾.

Можно заметить, что в наших расчетах продольное электрическое поле оказалось в точности одинаковым как при наложении магнитного поля, так и без него. Этот результат перестает быть верным, когда энергетическая зонная структура анизотропна. В последнем случае продольное электрическое поле также зависит от магнитного поля и обычно растет с ним. Это дополнительное сопротивление, возникающее при приложении магнитного поля, называется *магнетосопротивлением*²⁾. Измерение в магнитном поле, в частности, эффекта Холла дает определенную информацию о топологии поверхности Ферми в металлах. Мы не будем вдаваться в детали этого метода изучения ферми-поверхностей.

4. Тепловые и термоэлектрические эффекты

Рассмотрим еще одно традиционное применение уравнения Больцмана, а именно для описания эффектов, связанных с переносом тепла. В этом случае мы лишь сформулируем проблему и рассмотрим физический смысл результатов. Промежуточные вычисления довольно сложны, но их можно найти во многих учебниках³⁾.

В данном случае мы должны будем рассмотреть систему с температурным градиентом. Мы сделаем это на основе интуитивных соображений, которые представляются нам довольно разумными. Давайте для простоты представим себе систему свободных электронов (вырожденных, как в простом металле, или невырожденных, как в полупроводнике). Выберем за нуль энергии минимум данной зоны и предположим, что функция распределения имеет вид

$$f = f_0 \left[\frac{E - \xi(x)}{KT(x)} \right] + f_1(x). \quad (3.20)$$

Мы считаем, что и энергия Ферми, и температура являются функциями координаты, причем они изменяются только вдоль направления x . В любой данной точке первый член представляет собой равновесное распределение, отвечающее хорошо определенной температуре. Кроме того, мы добавили к функции распределения

¹⁾ Обзор этих «гальваномагнитных» эффектов в металлах дан Чамберсом в книге [5]. (См. также [41]. — *Прим. ред.*)

²⁾ См. предыдущее примечание.

³⁾ См., например, [6].

поправку первого порядка. Ясно, что такая поправка необходима, если кроме температурного градиента имеется еще и поле. Сразу можно увидеть, что в большинстве интересных случаев присутствие таких полей неизбежно. При измерениях теплопроводности образец обычно электрически изолирован от окружения. Таким образом, граничные условия, которым удовлетворяет наша система, должны требовать исчезновения тока, но не электрического поля. Из физических соображений можно ожидать, что, если исчезнет поле, электроны будут увлекаться вдоль температурного градиента и возникнут токи. Таким образом, мы будем рассматривать потоки как тепла, так и заряда в присутствии температурного градиента и электрического поля. Потребовав, чтобы исчезал ток, мы можем найти электрическое поле, а затем поток тепла и в результате получить обычную теплопроводность. Также, естественно, мы придем и к термоэлектрическим эффектам.

Мы снова интересуемся стационарным случаем, и уравнение Больцмана имеет вид

$$\frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}} \cdot \mathbf{F} + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{v} + \frac{f - f_0}{\tau} = 0.$$

Величина f_0 в члене релаксации есть локальное равновесное распределение, т. е. первый член (3.20). Допустим, что электрическое поле направлено по оси x и является единственной силой, входящей в уравнение. В выражении для $\partial f / \partial \mathbf{r}$ мы оставим только член наименьшего порядка, который можно получить, продифференцировав первое слагаемое в (3.20) по x . Для уравнения Больцмана тогда получим

$$\frac{\partial f_0}{\partial E} \mathbf{v} \cdot (-e\mathbf{E}) - \frac{\partial f_0}{\partial E} \left(\frac{d\xi}{dx} + \frac{E - \xi}{T} \frac{dT}{dx} \right) v_x + \frac{f_1}{\tau} = 0,$$

откуда можно сразу найти f_1 :

$$f_1 = v_x \tau \frac{\partial f_0}{\partial E} \left(e\mathbf{E} + \frac{d\xi}{dx} + \frac{E - \xi}{T} \frac{dT}{dx} \right). \quad (3.21)$$

Теперь мы можем записать выражения для тока и потока тепла, считая, что тепловая энергия просто равна кинетической энергии электронов:

$$\begin{aligned} j_x &= \frac{2}{h^3} \int d^3p (-e) v_x f_1, \\ c_x &= \frac{2}{h^3} \int d^3p \left(\frac{m}{2} v^2 \right) v_x f_1. \end{aligned} \quad (3.22)$$

Мы видим, что имеется вклад в электрический ток, пропорциональный полю, а вклад в поток тепла обусловлен градиентом температуры. Однако есть еще член в электрическом поле, вызванный тепловым градиентом, и член в тепловом токе, вызванный электрическим полем.

Положив электрический ток равным нулю, можно исключить электрическое поле и величину $\partial \xi / \partial x$ и найти отношение потока тепловой энергии к температурному градиенту, т. е. коэффициент теплопроводности κ . Для простого металла имеем

$$\kappa = \frac{16\pi^3}{9} \frac{mv_F \tau}{h^3} \xi K^2 T = \frac{\pi^2}{3} \frac{N \tau}{m} K^2 T,$$

где N — снова плотность электронов. Отношение коэффициентов теплопроводности и электропроводности есть

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \frac{K^2}{e^2} T.$$

Величина $\pi^2 K^2 / (3e^2)$ называется отношением *Видемана — Франца*; все входящие в него параметры суть фундаментальные константы. Оказывается, что с хорошей точностью это отношение имеет место для многих металлов.

Довольно естественно, что теплопроводность и электропроводность связаны подобным образом. Займан [6], например, показал, что в случае теплопроводности можно считать, что электрон переносит энергию KT и что сила, связанная с температурным градиентом, есть $\partial |KT| / \partial x$. С помощью интуитивных соображений, вроде



Ф и г. 75. Два стержня из различных материалов с приложенным градиентом температуры.

Левый контакт является термопарой. Разность потенциалов можно измерить между точками a и b справа.

тех, к которым мы прибегли при расчете электропроводности, мы приходим к тому же виду отношения Видемана — Франца, но, конечно, без численного коэффициента.

С помощью тех же уравнений мы можем изучать также и термоэлектрические эффекты. Рассмотрим, например, два стержня из различных материалов, соединенных между собой, как показано на фиг. 75. Будем считать, что температура левого и правого концов различна, следовательно, в обоих стержнях возникает температурный градиент. Сначала мы будем считать, что оба металла разделены и тока в каждом из них нет. Иными словами, в каждом веществе мы положим ток, определяемый соотношением (3.22), равным нулю [при этом мы считаем, что f_1 дается выражением (3.21)]. В результате мы получим интегральную связь между

$$e\mathcal{E} + \frac{d\xi}{dx} = \frac{dV}{dx} + \frac{d\xi}{dx},$$

где V — электростатическая потенциальная энергия электрона, являющаяся функцией координаты, и

$$\frac{dT}{dx}.$$

Интегрируя вдоль каждого из стержней, мы найдем разность энергий Ферми на обоих концах, измеренную относительно дна зоны, плюс разность электростатических потенциальных энергий (которая определяет положение минимума зоны). Эта сумма для каждого металла будет пропорциональна разности температур на обоих концах. На левом конце, где металлы находятся в контакте, абсолютная величина энергии Ферми должна быть у обоих металлов одной и той же, на правом же конце полная разность энергий Ферми может быть измерена по разности потенциалов. Это и есть э. д. с. в контуре; она пропорциональна разности температур на его концах. Мы, таким образом, построили *термопару*, и ее э. д. с. есть разность *термоэлектрических потенциалов*.

Изучению термоэлектрических и термомагнитных свойств посвящено довольно много работ. Мы здесь лишь наметили подход к рассмотрению одного или двух простейших явлений.

5. Туннелирование электронов

Явление переноса, которое в последние годы вызвало особый интерес, состоит в прохождении электронов через тонкие пленки изолятора. Одна из систем, на которой изучались такие эффекты, изготавливается путем осаждения слоя алюминия на стеклянную подложку, окисления его в течение нескольких минут и затем осаждения второго слоя на первый. Такая окисная пленка алюминия обычно получается непрерывной и имеет толщину порядка 20 Å. Таким образом, два слоя алюминия не находятся в электрическом контакте, но если к ним приложено электрическое напряжение, то возникает ток, который оказывается пропорциональным приложенному напряжению. Такое же поведение следовало бы ожидать, если бы пленка *не* была сплошной и ток проходил через небольшие перемычки. Однако, если металлы сделать сверхпроводящими, становится ясно, что ток переносится с помощью механизма туннелирования. Мы вернемся к туннелированию в сверхпроводниках в гл. V.

Если мы рассмотрим волновую функцию зоны проводимости одного из слоев алюминия, мы увидим, что в месте контакта с окислом она не обращается в нуль скачком. Можно ожидать, что в пленке окисла волновая функция экспоненциально будет затухать, как и в случае поверхностных состояний, о которых мы говорили в п. 3 § 8 гл. II. Тогда на противоположной стороне пленки окисла она будет все же иметь конечное значение, и поэтому электрон может

проникнуть во второй слой. Такое же поведение можно было бы ожидать и в случае, если бы две пленки алюминия были разделены вакуумным промежутком $20 \text{ \AA}$. Тогда интересующие нас электроны проводимости должны были бы иметь энергию ниже вакуумного уровня, а волновая функция соответствовала бы в области вакуума отрицательной кинетической энергии и опять затухала бы экспоненциально. Фактически это та же ситуация, что и при квантовомеханическом туннелировании. Единственное отличие случая с окисным слоем заключается в том, что экспоненциальное затухание вызывается не непосредственно отрицательной величиной кинетической энергии, а тем фактом, что интересующие нас энергии лежат внутри запрещенной зоны окисла. В настоящее время кажется очевидным, что правильнее рассматривать окисел как аморфный полупроводник. О таких полупроводниках мы будем говорить в § 7 настоящей главы. Там мы увидим, что подобные материалы ведут себя почти так же, как полупроводники или изоляторы, в которых энергия Ферми лежит вблизи середины запрещенной зоны. Этим, вероятно, можно объяснить успех теории туннелирования, в которой всегда предполагалось, что окисел представляет собой кристаллический собственный полупроводник. Мы также сделаем это допущение.

Приступим теперь к вычислению вероятности туннелирования электрона сквозь пленку окисла. По-видимому, наиболее естественный подход будет заключаться в том, чтобы построить падающую и отраженную волны в одном слое, сшить их с экспоненциально затухающими волнами при той же энергии в окисле и, наконец, последние сшить с волной, прошедшей во второй слой. В обычной задаче о туннелировании эти две системы условий сшивки однозначно дают отношение интенсивностей прошедшей и падающей волн и, следовательно, вероятность прохождения.

Условия сшивки в данном случае усложняются необходимостью знать значения блоховской функции $u_k(\mathbf{r})$ на поверхности сшивания, т. е. параметр β , который мы ввели в п. 1 § 6 гл. II. Однако если задаться некоторым значением β , то все вычисления можно выполнить [7]. Получающаяся вероятность перехода содержит экспоненту $e^{-2|k|\delta}$, где δ — толщина окисла, а k — мнимая часть волнового вектора, соответствующего состоянию внутри окисла. Этот множитель весьма важен, так как он в основном определяет вероятность прохождения, которая оказывается порядка 10^{-9} . Однако не меньший интерес представляют и другие сомножители в выражении для вероятности.

С физической и математической точек зрения эти расчеты совершенно аналогичны расчетам в случае туннелирования фотонов. Представим себе луч света, испытывающий полное внутреннее отражение на поверхности стеклянной призмы. Хорошо известно, что электромагнитное поле экспоненциально затухает в вакууме с противоположной стороны призмы. Если же, однако, мы подведем

другую призму достаточно близко к первой, то возникнет малое пропускание света во вторую призму. Это явление можно описать как в терминах классической теории электромагнетизма, так и с помощью представлений о туннелировании фотонов. Результат расчета электронного туннелирования имеет тот же вид, что и полученный для электромагнитной волны, только показатели преломления следует заменить параметрами, пропорциональными плотности состояний в каждой среде. (В случае окисла это — абсолютное значение плотности состояний, «просочившихся» в запрещенную зону.) Дополнительные множители, о которых мы упомянули выше, «способствуют» туннелированию, когда плотности состояний в различных металлических слоях сравнимы с соответствующей величиной для изолятора.

С точки зрения изучения металлов это не слишком приятное обстоятельство, но оно приводит к эффектам, которые согласуются с экспериментом. Конечно, хорошо было бы попытаться заменить одну из пленок переходным металлом и проследить, как ведет себя плотность состояний в d -зонах. Однако туннелирование в d -зоны, характеризующиеся большими массами, вероятно, из-за различия в плотности состояний очень слабое, поэтому соответствующих данных получить не удастся. Есть и другой эффект, который может подавить туннелирование при участии d -состояний. В § 9 гл. II мы отмечали, что атомные d -состояния сильно локализованы в атомной ячейке, так что соответствующие волновые функции не могут заметно проникнуть в окисел. Гибридизация с состояниями k -типа увеличит туннелирование из d -состояний, но даже это увеличение будет несколько скомпенсировано соответствующим ослаблением туннелирования k -состояний.

Бардин [8] предложил другое описание туннелирования. Он предположил, что появление в окончательном ответе параметра β не физично, и было бы более правильным предположить, что имеет место постепенный переход от металла к изолятору. В этом случае оказывается удобным вычислять волновые функции в квазиклассическом приближении ВКБ. Расчет снова эквивалентен расчету для случая электромагнитной волны, но теперь показатель преломления медленно меняется в пространстве. При этом зависимость коэффициента прохождения от плотности состояний, равно как и от β , полностью выпадает. Такой подход дает еще меньше надежды на изучение с помощью туннелирования электронной структуры.

В обоих описанных подходах была использована некоторая аппроксимация, о которой следует упомянуть. Мы предполагали поверхность контакта металл — изолятор плоской и считали, что поперечная компонента волнового вектора при переходе через границу сохраняется. Это соответствует как зеркальному отражению на границе, так и зеркальному пропусканию. Однако эксперименты на металлических поверхностях показывают, что отражение имеет

довольно диффузный характер. Эта трудность ставит под сомнение применимость наших результатов.

Несмотря на ненадежность микроскопического описания туннелирования через изоляторы, концепцию коэффициента прохождения при туннелировании можно использовать при обработке результатов экспериментов по туннелированию. Такие эксперименты с несверхпроводящими металлами не позволяют получить информацию, с помощью которой можно было бы найти изменения плотности состояний, и детали процесса туннелирования не делаются яснее. Соответственно эти эксперименты описываются без учета всех деталей.

В большинстве приложений теории туннелирования отдавалось предпочтение описанию эффекта как перехода электрона через барьер, а не как проникновения электронных волн, хотя оба описания совершенно эквивалентны. При рассмотрении электронных переходов оказывается необходимым ввести в гамильтониан член, ответственный за туннелирование. Нетрудно видеть, что такое описание вполне применимо. Представим себе сначала в качестве невозмущенной системы два металла, разделенные пленкой окисла, достаточно толстой, чтобы туннелирования не происходило. Полный гамильтониан содержит тогда член H_1 , описывающий металл 1, и член H_2 , соответствующий металлу 2. Каждый из них имеет набор одноэлектронных собственных состояний. Обозначим одно из собственных состояний металла 1 через ψ_1 и одно из состояний металла 2 через ψ_2 . Пусть теперь толщина пленки окисла уменьшается до тех пор, пока туннелирование не сделается возможным, т. е. пока ψ_1 и ψ_2 не начнут перекрываться.

Мы будем искать новое решение, так же, как мы это делали в приближении сильной связи, т. е. с помощью построения линейной комбинации ψ_1 и ψ_2 . Теперь должны быть учтены матричные элементы гамильтониана между состояниями ψ_1 и ψ_2 . Они непосредственно соответствуют интегралам перекрытия в методе сильной связи. Эти матричные элементы не будут равны нулю, только если поперечные компоненты волновых векторов одинаковы для обоих состояний. Последнее соответствует предположению о зеркальном пропускании, обсуждавшемся выше. Если обе компоненты волнового вектора одинаковы, мы обозначим интеграл перекрытия через T . Ясно, что эта величина будет пропорциональна экспоненте $e^{-\delta|k|}$, где снова k — мнимая часть волнового вектора в окисле и δ — толщина пленки.

Конечно, необходимо также еще учесть члены, соответствующие одноэлектронным состояниям, которые лежат в одном слое, но взаимодействуют с потенциалом другого слоя. Однако, как и в случае сильной связи, такой учет лишь слегка сдвигает зоны и не является существенным. Мы можем принять во внимание интересующий нас

член и записать гамильтониан в виде

$$H = H_1 + H_2 + H_T,$$

где член возмущения H_T определен матричными элементами между одноэлектронными состояниями H_1 и H_2 . Обозначая собственные состояния через k_1 и k_2 соответственно, запишем матричные элементы H_T в виде $T_{k_1 k_2}$.

Этот гамильтониан можно было бы в принципе использовать для вычисления собственных состояний системы. Тогда каждое собственное состояние имело бы вид некоторой смеси состояний, отвечающих обеим сторонам контакта, что привело бы к небольшому изменению энергии вследствие возможного туннелирования через контакт. Однако гораздо более удобно рассматривать гамильтониан туннелирования как возмущение и рассчитать вероятности перехода.

Мы можем сразу связать матричный элемент T с вероятностью перехода P , о которой говорилось выше. Мы опустим поперечные компоненты, которые одинаковы для обеих сторон, считая, что k_1 и k_2 обозначают компоненты волнового вектора, нормальные к барьеру. Вероятность перехода электрона из состояния k_1 в металл 2 есть

$$\begin{aligned} P_{12}(k_1) &= \sum_{k_2} \frac{2\pi}{\hbar} |T_{k_1 k_2}|^2 \delta(E_{k_1} - E_{k_2}) = \\ &= \frac{2\pi}{\hbar} \frac{L_2}{2\pi} \int dE_{k_2} \frac{|T_{k_1 k_2}|^2 \delta(E_{k_1} - E_{k_2})}{\partial E / \partial k_2} = \\ &= \frac{L_2}{\hbar} |T_{k_1 k_2}|^2 \left(\frac{\partial E}{\partial k_2} \right)^{-1}, \end{aligned} \quad (3.23)$$

где в окончательном выражении все параметры вычислены при значении k_2 , которое соответствует закону сохранения энергии, а L_2 — толщина металла 2.

Ту же вероятность можно вычислить и через коэффициент прохождения P . При этом вероятность определяется произведением коэффициента прохождения и частоты, с которой электрон в состоянии k_1 ударяется о барьер. Эта частота равна просто нормальной к барьеру скорости электрона, поделенной на толщину металла L_1 :

$$P_{12}(k_1) = P \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k_1} \frac{1}{L_1}. \quad (3.24)$$

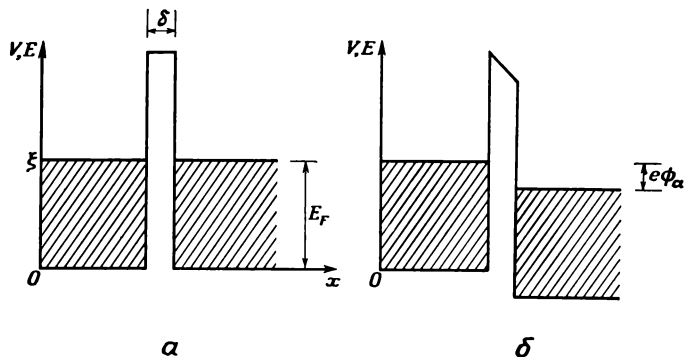
(В этом выражении можно по ошибке написать множитель 2, взяв удвоенную длину L_1 , что может показаться естественным при нашем расчете коэффициента прохождения. Однако такой расчет соответствовал бы условию обращения в нуль функций на границе в отсутствие туннелирования, тогда как наша классификация состояний по волновому вектору подразумевает периодические граничные

условия.) Объединяя (3.23) и (3.24), для величины туннельного матричного элемента получаем выражение

$$|T_{k_1 k_2}|^2 = \frac{P}{L_1 L_2} \frac{\partial E}{\partial k_1} \frac{\partial E}{\partial k_2}.$$

Мы видим, что этот результат имеет правильную симметрию относительно перестановки металлов 1 и 2 и что он содержит соответствующую экспоненциальную зависимость от толщины окисла. Зависимость от L_1 и L_2 также верна, и она исчезнет после суммирования по состояниям, которое необходимо для вычисления полных токов.

Мы рассчитываем вклад в ток от состояний, отвечающих только определенному значению поперечного волнового вектора. Это сводит проблему к случаю одного измерения; для реального кристалла



Ф и г. 76. Зависимость потенциала, соответствующего туннельному контакту, от координаты.

Вместо обоих металлов мы рассматриваем одинаковые газы свободных электронов, разделенные вакуумом (в котором потенциал превосходит энергию Ферми на величину, называемую работой выхода). Случай *a* отвечает равновесию, никакого напряжения не приложено, и энергия Ферми ξ постоянна для системы. В случае *b* приложена разность электростатического потенциала ϕ_a , сдвигающая термодинамические энергии Ферми с обеих сторон друг относительно друга на величину $e\phi_a$, что вызывает в контакте поле ϕ_a/δ и обуславливает ток туннелирования. Заштрихованные области означают занятые состояния. Заметим, что плотность электронов и кинетическая энергия Ферми E_F остаются неизменными по обе стороны от контакта.

мы должны добавить вклады от всех поперечных волновых векторов, но это не изменит основного характера результата. Переходы из состояния k_1 в состояние k_2 будут давать вклад в ток лишь в тех случаях, когда состояние k_1 занято, а состояние k_2 свободно (или наоборот). Этот результат следует из принципа Паули, но его можно также получить, если учесть, что вклад указанного перехода в точности сокращается с вкладом перехода из состояния k_2 в состояние k_1 , когда оба состояния заняты. Таким образом, выполняя расчет при $T = 0$, мы должны просуммировать выражение (3.23) по энергиям, меньшим энергии Ферми для металла 1 и большим энергии Ферми для металла 2. Как видно из фиг. 76, энергетический интер-

вал, дающий вклад в ток, в точности равен приложенному потенциалу. Мы сейчас считаем, что каждый из металлов есть просто газ свободных электронов, и они разделены вакуумом. В следующем параграфе (§ 3) мы увидим, что аналогичная диаграмма возникает и в случае более сложной энергетической зонной структуры.

Вычислим теперь ток для приложенного напряжения величиной ϕ_a . Знак перед выражением легко найти из фигуры. Ток равен произведению заряда электрона на вероятность перехода в единицу времени, просуммированному по соответствующим состояниям (для обоих спинов). Заменяя суммирование интегрированием, имеем

$$J_{12} = e \int \left(\frac{2L_1}{2\pi} \right) dk_1 P_{12}(k_1) = \frac{eL_1}{\pi} \int_{E_F - |e\phi_a|}^{E_F} dE P_{12}(k_1) \left(\frac{\partial E}{\partial k_1} \right)^{-1}.$$

Воспользовавшись для P_{12} выражением (3.23), мы получаем простой результат, в который входит коэффициент перехода:

$$J_{12} = \frac{e}{\pi\hbar} \int_{E_F - |e\phi_a|}^{E_F} P dE. \quad (3.25)$$

Теперь снова нужно просуммировать по поперечным волновым векторам (помня, что P , так же как и энергия, зависит от поперечного волнового вектора), и мы найдем, что окончательный результат пропорционален площади контакта.

Заметим, что характеризующие плотность состояний множители, пропорциональные $(\partial E / \partial k)^{-1}$, из выражения (3.25) выпадают. При малых внешних потенциалах коэффициент перехода не зависит существенно ни от приложенного потенциала, ни от энергии; поэтому можно взять его значение, отвечающее энергии Ферми, и вынести из-под интеграла. Тогда мы сразу же найдем, что ток пропорционален приложенному напряжению и соответствует сопротивлению $\pi\hbar / (e^2 P)$. Как мы уже отмечали, именно это и наблюдается экспериментально.

Как можно видеть из фиг. 76, б, с ростом приложенного потенциала барьер, преодолеваемый каждым электроном, заметно уменьшается, и следует ожидать, что ток будет расти с напряжением быстрее, чем по линейному закону; это также наблюдается при напряжениях, приближающихся к 1В.

Пока мы рассматриваем простые металлы, естественно считать, что величина P медленно меняется с энергией, и достаточно знать ее значение, отвечающее энергии Ферми. Это означает, что и величина $T_{k_1 k_2}$ также слабо зависит от энергии. Однако ситуация существенно меняется при рассмотрении сверхпроводников. В этом случае мы должны ввести гамильтониан туннелирования и доба-

вить соответствующие члены, ответственные за сверхпроводящее состояние. Естественно предположить, что туннельные матричные элементы не меняются, когда металл становится сверхпроводником. Если, с другой стороны, мы бы предположили, что и P не меняется при переходе к сверхпроводнику, то могло бы показаться естественным рассматривать энергии возбуждения в сверхпроводнике как зонные энергии, а это привело бы к ошибочным результатам.

В дальнейшем мы увидим, что при рассмотрении $p - n$ -перехода в п. 2 настоящего параграфа, а также туннелирования в сверхпроводниках подход, использующий туннельный матричный элемент, оказывается очень удобным.

§ 3. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СИСТЕМЫ

Теперь мы рассмотрим макроскопически неоднородные системы, которые употребляются в полупроводниковых приборах. Здесь мы не пойдем слишком далеко, а лишь ровно настолько, насколько это необходимо, чтобы увидеть тот метод, с помощью которого можно решать эти проблемы ¹⁾.

1. $p - n$ -переход

Обсуждая однородные полупроводники, мы видели, что вероятность заполнения любого состояния задается функцией распределения Ферми

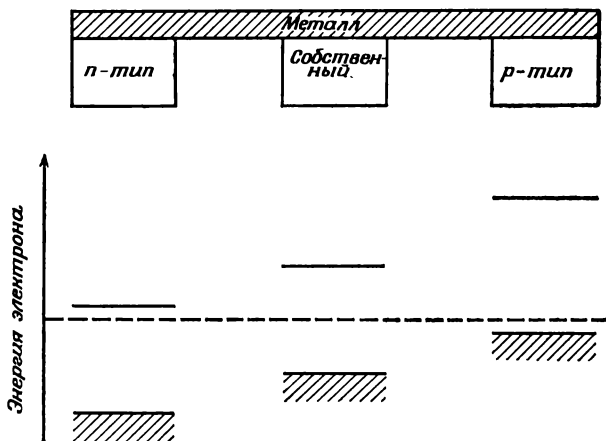
$$f_0(E) = \frac{1}{e^{(E-\xi)/KT} + 1}.$$

Значение энергии Ферми ξ выбирается таким образом, чтобы получалось правильное полное число электронов. В собственном полупроводнике необходимо, чтобы энергия Ферми лежала вблизи середины запрещенной зоны. В полупроводнике n -типа энергия Ферми лежит много ближе к краю зоны проводимости, в результате чего число электронов намного превосходит число дырок. Аналогично в полупроводнике p -типа энергия Ферми лежит очень близко к краю валентной зоны.

Рассмотрим три полупроводника: один — n -типа, другой — собственный и третий — p -типа. Пусть все они соединены электрически с некоторым внешним источником электронов. Это показано на фиг. 77. В такой системе опять имеется единая энергия Ферми, определяющая заполнение состояний (поскольку

¹⁾ С большими деталями читатель может познакомиться в книгах [9, 10]. (См. также [44, 45]. — Прим. перев.)

для системы в равновесии энергия Ферми должна быть одна и та же). Поэтому, если мы хотим изобразить энергетические уровни в разных полупроводниках на одной фигуре, как это сделано на



Ф и г. 77. Диаграмма электронных состояний в трех связанных полупроводниках с единой энергией Ферми ξ .

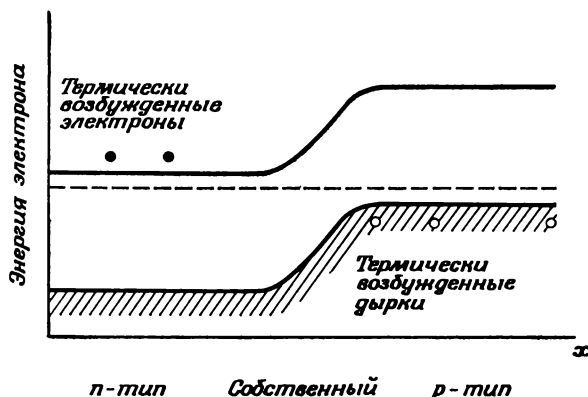
Каждая из диаграмм аналогична диаграмме на фиг. 59; зонные состояния представлены горизонтальными линиями на графике зависимости энергии от расстояния. Линия с косой штриховкой под ней отвечает краю валентной зоны, большинство состояний которой заполнено; верхняя линия соответствует краю зоны проводимости.

фиг. 77, мы должны сделать это так, чтобы все полупроводники имели единую энергию Ферми.

Если привести теперь эти три полупроводника в прямой контакт, диаграмма останется справедливой в областях, достаточно удаленных от переходов, а между ними естественно нарисовать плавный переход. Таким образом, энергия Ферми останется постоянной вдоль системы и соответственно деформируются зоны. Это показано на фиг. 78. По оси ординат отложена энергия электрона, по оси абсцисс — координата. Построенная нами конфигурация называется $p-n$ -переходом. Такой переход можно сделать в едином куске чистого полупроводника путем проведения диффузии доноров с одной его поверхности и акцепторов — с другой.

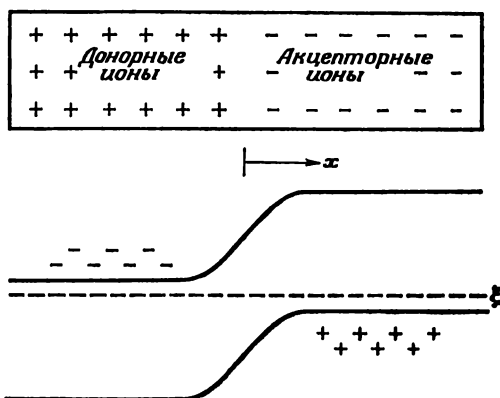
В любом месте $p-n$ -перехода распределение электронов задается фермиевской функцией. Энергия Ферми опять фиксирована, а края зон меняются с координатой. Если мы проследим за дрейфом в области n -типа электрона с энергией, близкой ко дну зоны, в направлении перехода, то обнаружим, что, достигнув перехода, он отразится, поскольку не обладает энергией, достаточной, чтобы «вскрабаться на холм» и войти в зону проводимости в области p -типа. С той же самой точки зрения можно рассматривать и туннельную систему, представленную на фиг. 76, где две проводящие обла-

сти разделены изолятором. Заштрихованные области представляют собой части зон проводимости металлов, занятые электронами, а линия в изолирующем слое (или вакууме) превращается в край



Ф и г. 78. Диаграмма зависимости энергии электрона от расстояния в $p-n$ -переходе.

Расположенная слева n -область отделена от p -области справа собственной областью полупроводника. Пунктирная линия — уровень Ферми ξ .



Ф и г. 79. Распределение ионов и носителей заряда в $p-n$ -переходе, приводящее к возникновению электростатического потенциала, деформирующего зоны.

Здесь предполагается, что ионы доноров распределены равномерно при $x < 0$, а ионы акцепторов — при $x > 0$.

зоны проводимости изолятора. В обычном $p-n$ -переходе область собственной проводимости настолько толстая, что туннельный ток пренебрежимо мал. В п. 2 данного параграфа мы рассмотрим такие переходы, в которых эта область достаточно тонка, чтобы возникал заметный туннельный ток.

Ясно, что энергетическая диаграмма на фиг. 78 согласуется с нашими представлениями о распределении поля. Если рассмотреть, к примеру, полупроводник с постоянной концентрацией акцепторов при $x > 0$ и доноров при $x < 0$, то можно построить диаграмму, представленную на фиг. 79. При обычных температурах доноры и акцепторы полностью ионизованы. В глубине области n -типа электронов должно быть ровно столько же, сколько и доноров. Отрицательный заряд первых в точности компенсируется положительным зарядом последних. Эта область нейтральна, и в ней нет электрического поля. Вблизи перехода, однако, где зоны изображены поднимающимися вверх, край зоны проводимости уходит далеко от энергии Ферми, концентрация электронов резко падает и имеющиеся там доноры оказываются некомпенсированными. Возникает положительный заряд и электростатический потенциал для электронов возрастает, изгибаясь вверх, что и представлено перегибом на зонной схеме. Подобным же образом в начале p -области некомпенсированными оказываются акцепторы и кривизна становится отрицательной, что и показано на фиг. 79. Глубоко в p -области, наконец, кристалл нейтрален и потенциал опять постоянен. Таким образом, указанная деформация зон возникает просто вследствие действия электростатического потенциала, наводимого некомпенсированными донорами и акцепторами.

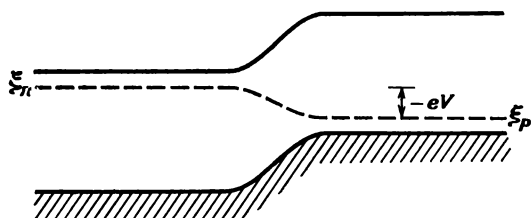
Энергия Ферми, которая равна свободной энергии электронов, всюду одна и та же. Это справедливо, конечно, только в отсутствие приложенного к системе напряжения. В этом случае не происходит перемещения электронов из одной части системы в другую. Лишь очень малое их число в области n -типа обладает энергией, достаточной, чтобы попасть в зону проводимости p -области. Тем не менее такие электроны есть, и их поток в точности компенсируется потоком, втекающим в n -область, обусловленным очень малым числом электронов, имеющихся у дна зоны проводимости области p -типа.

Предположим теперь, что к системе приложено напряжение. Напряжение, увеличивающее энергию электронов в области n -типа, называется *прямым*. Оно поднимает край зоны проводимости в n -области, уменьшая тем самым разницу в энергиях зоны проводимости по обе стороны от перехода. Изучаемый полупроводник представляет собой довольно хороший проводник в областях n - и p -типа и близок к изолятору в области барьера между ними. Поэтому приложенное напряжение просто изменяет тот изгиб зон, который обусловлен некомпенсированным зарядом доноров и акцепторов. С приложенным к ней напряжением эта система перестает быть равновесной. Энергия Ферми теперь уже не постоянная. Мы можем представить ее «изогнутой», как это сделано на фиг. 80¹⁾.

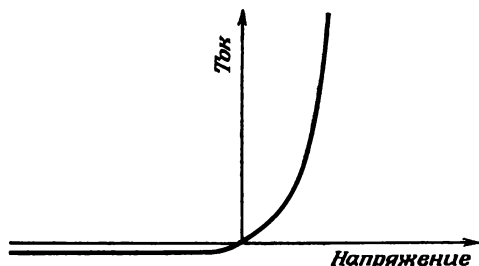
¹⁾ Это не вполне точно. Вблизи перехода нельзя говорить о единой энергии Ферми для электронов и дырок — уровень Ферми здесь «раздваивается». Подробнее об этом см. в книге [44].— *Прим. ред.*

Разница энергий Ферми по обе стороны от перехода равна просто приложенному напряжению, умноженному на заряд электрона.

Теперь, когда минимум зоны проводимости в n -области поднялся вверх (или, что эквивалентно, опустился вниз в p -области), уже



Ф и г. 80. $p-n$ -переход в присутствии прямого напряжения V , поднимающего уровень Ферми ξ_n в n -области над уровнем Ферми ξ_p в p -области.



Ф и г. 81. Зависимость тока $p-n$ -перехода от напряжения.

Справа — прямое напряжение. При обратном напряжении через переход течет очень малый ток, что и отвечает выпрямляющему действию прибора.

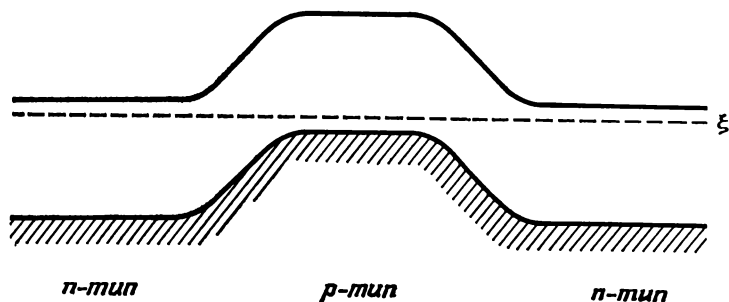
большее число электронов из n -области будет иметь энергию, достаточную, чтобы перейти в p -область. Число же электронов в p -области сохраняется неизменным, так что обратный поток остается прежним. Таким образом, при приложении прямого напряжения возникает ток. Аналогичным же образом можно рассмотреть и поведение дырок. В результате мы обнаружим, что прямое напряжение увеличивает поток дырок в n -область, повышая тем самым прямой ток. Текущий через переход ток может быть весьма значительным. Чем больше приложенное напряжение, тем большее число электронов дает вклад в ток. В конце концов, когда будет приложено напряжение, достаточное, чтобы сравнять края зон по обе стороны от перехода, ток окажется сравнимым с тем, который течет в однородном полупроводнике n -типа.

Рассмотрим теперь, к чему приводит *обратное* напряжение. В этом случае зона проводимости в полупроводнике p -типа поднимется относительно зоны в материале n -типа еще выше. Ток в прямом направлении уменьшается, в то время как в обратном остается

прежним. Сравнивая их, мы опять находим полный ток, текущий на сей раз в обратном направлении. Этот ток, однако, всегда чрезвычайно мал. Он ограничен очень малым током, соответствующим числу электронов в полупроводнике p -типа. Подобное же рассуждение для дырок показывает, что и дырочный поток в обратном направлении чрезвычайно мал.

Таким образом, мы видим, что $p - n$ -переход работает как выпрямитель и именно в этом качестве он используется как полупроводниковый прибор. Его вольтамперная характеристика показана на фиг. 81.

Тот же подход позволяет нам понять и работу более сложных полупроводниковых приборов. Мы можем, например, изготовить



Ф и г. 82. Транзистор $n - p - n$ -типа.

Ток между двумя n -областями можно модулировать, повышая или понижая потенциал области p -типа.

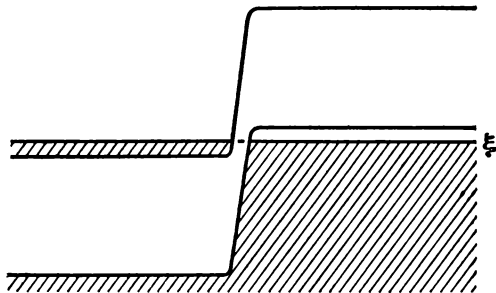
полупроводник таким образом, чтобы по обе стороны от материала p -типа располагались области n -типа (фиг. 82). Ток электронов между областями n -типа подавлен потенциальным барьером, обусловленным областью p -типа. Повышая или понижая потенциал области p -типа, можно увеличивать или уменьшать поток электронов между областями n -типа. Это во многом напоминает модуляцию тока между анодом и катодом вакуумной лампы за счет повышения и снижения потенциала на сетке. Такой прибор называется $n - p - n$ -транзистором.

Все это лишь очень краткое введение в метод изготовления полупроводниковых приборов путем соответствующего легирования полупроводников. Оно, однако, должно послужить иллюстрацией главных идей, лежащих в основе работы таких приборов.

2. Туннельный диод

Увеличивая степень легирования $p - n$ -перехода, мы можем получить прибор с совершенно иным поведением — *туннельный диод*. Если диффузия доноров и акцепторов с противоположных

поверхностей пластинки полупроводника такова, что их концентрация становится достаточно большой, то уровень Ферми оказывается лежащим выше дна зоны проводимости в материале n -типа и ниже края валентной зоны в материале p -типа. Таким образом, электронный и дырочный газ становится, так же как и в металле, вырожденным, но, конечно, с существенно меньшей концентрацией



Ф и г. 83. Туннельный диод.

При достаточно высокой степени легирования носители оказываются вырожденными и собственная область становится очень узкой. Тогда основным механизмом проводимости становится туннелирование. Заштрихованные области обозначают занятые состояния.

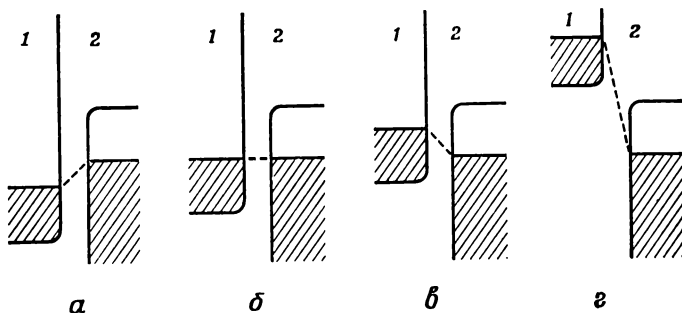
носителей. Увеличение степени легирования приводит не только к изменению концентрации носителей, но к существенному уменьшению толщины переходной области. Повышение концентрации доноров и акцепторов вызывает увеличение искривления зон и тем самым сужает эту область. Энергетическая диаграмма туннельного диода представлена на фиг. 83. Переходную область можно сделать настолько узкой, что при приложении напряжения значительное число электронов будет туннелировать через область барьера.

Вероятности перехода или туннельные матричные элементы в этом случае наиболее естественно вычислять в квазиклассическом приближении ВКБ. О нем упоминалось в п. 5 § 2. Предполагается, что края зоны проводимости и валентной зоны на длине волны электрона меняются очень медленно. Край зоны проводимости пересекает интересующие нас энергии слева, а край валентной зоны — справа. Вычисления вероятности перехода довольно сложны, и в конечном итоге они приводят к туннельному матричному элементу T , зависящему от энергии, а значит, и от приложенного напряжения. В нашем качественном рассмотрении туннельного диода эти зависимости, однако, можно игнорировать. Поэтому мы сосредоточим внимание на возможности самих переходов между состояниями областей 1 и 2, представленных на фиг. 84.

Вероятность туннельного перехода для данного состояния пропорциональна величине P_{12} , о которой шла речь в п. 5 § 2. Она пропорциональна также вероятности того, что состояние 1 занято, а состояние 2 свободно. Мы рассмотрим туннелирование при абсо-

лютном нуле температуры, когда вероятности заполнения равны либо нулю, либо единице и могут быть сразу же найдены из фиг. 84.

В отсутствие приложенного напряжения (фиг. 84, б) переходов нет, так как электрон из любого заполненного состояния слева



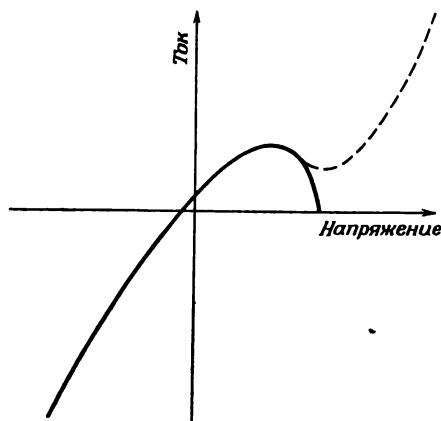
Ф и г. 84. Диаграмма, показывающая энергетические уровни туннельного диода при различных напряжениях.

a — обратное; *б* — без напряжения; *в* — прямое; *г* — большое прямое.

может перейти только в состояние с той же энергией справа, а все такие состояния заняты. По той же причине не происходят и переходы справа налево. (Можно бы и не учитывать принцип Паули. Тогда мы обнаружили бы, что переходы справа налево в точности компенсировались бы переходами слева направо.)

Когда приложено малое прямое напряжение (фиг. 84, в), небольшое число занятых уровней слева оказывается выше энергии Ферми справа. Каждый из них имеет вероятность туннелировать, равную P_{12} . Суммируя вклад всех этих электронов, получаем полный ток, пропорциональный малому приложенному напряжению. Если увеличить напряжение еще больше, то в конце концов наивысшие заполненные состояния слева окажутся выше максимума валентной зоны справа (фиг. 84, г) и туннелирование опять окажется невозможным, поскольку справа не будет уровней, на которые электроны слева могли бы перейти. Ток должен достигнуть максимума, а затем упасть до нуля, когда край зоны проводимости слева пройдет край валентной зоны в правой области. Если приложено обратное напряжение (фиг. 84, а), то возникнет обратный ток, который сначала будет опять пропорционален этому напряжению. Здесь, однако, увеличение напряжения вызовет неограниченное возрастание тока. Обратный ток не будет оставаться пропорциональным напряжению до бесконечности, что связано с изменением туннельного матричного элемента и плотности состояний. Получающаяся в результате вольтамперная характеристика схематически показана на фиг. 85. В действительности имеются и другие процессы, позволяющие электронам пройти через область туннелирования при достаточно боль-

ших приложенных напряжениях. В частности, электрон в процессе туннелирования может потерять энергию, передав ее решетке в виде решеточных колебаний. Такой процесс становится существенным



Ф и г. 85. Схематическое изображение вольтамперной характеристики туннельного диода.

Справа — прямое напряжение. Сплошную линию можно получить, рассматривая фиг. 84. Возникающие в действительности дополнительные процессы становятся существенными при больших прямых напряжениях и изменяют зависимость тока от поля так, как это показано пунктирной линией.

при больших прямых напряжениях и приводит к току, представленному на фиг. 85 пунктирной линией.

Наиболее важная с практической точки зрения особенность вольтамперной характеристики туннельного диода состоит в возникновении отрицательного наклона при прямых напряжениях. Этой области отвечает отрицательное динамическое сопротивление, и поэтому такие приборы могут использоваться в качестве усилителей и генераторов.

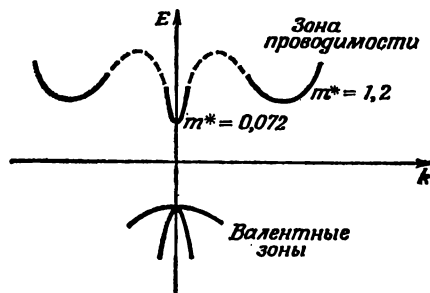
3. Эффект Ганна

Совсем недавно нашел важные применения и другой полупроводниковый прибор, основанный на отрицательном сопротивлении. В нем используется открытый Ганном [11] эффект, который мы вкратце опишем. Ганн обнаружил, что некоторые полупроводники типа A^3B^5 , такие, как арсенид галлия или антимонид индия, генерируют микроволновые колебания, если приложить к ним большое постоянное электрическое поле. Это явление открывает простой и непосредственный метод генерации.

Как теперь полагают, эффект обусловлен особенностями зонной структуры таких полупроводников, представленной на фиг. 86. Закон дисперсии вблизи минимума зоны проводимости имеет боль-

шую кривизну, соответствующую очень малой эффективной массе и высокой электропроводности. Кроме того, при больших энергиях имеются еще и локальные минимумы, которым отвечает намного большая эффективная масса.

Когда к такому полупроводнику приложено малое поле, мала и дрейфовая скорость электронов. Поэтому все электроны остаются



Ф и г. 86. Зонная структура GaAs [43].

При такой форме зоны проводимости может возникнуть эффект Ганна. Если электронный ток достаточно велик, электроны могут переходить во второй отвечающий большой массе минимум.

в окрестности минимума с малой массой и проводимость будет большой. Если, однако, увеличить поле, а значит, и дрейфовую скорость, станет возможным переход электронов в локальные минимумы. Такой переход возможен просто за счет непосредственного ускорения электрона, переводящего его через локальный максимум, разделяющий минимумы, но более вероятно, что переход происходит в результате рассеяния электронов, обладающих энергией, достаточной для того, чтобы оказаться в минимумах с большей массой. Таким образом, большое электрическое поле переводит электроны в состояния, которым соответствует низкая проводимость. Поэтому электрический ток с ростом поля может падать, подобно тому как это изображено на фиг. 85 для туннельного диода.

Такой механизм отрицательного сопротивления имеет существенное отличие от случая туннельного диода. Для последнего мы нашли, что отрицательным сопротивлением обладает очень узкий слой, отвечающий туннельному переходу. В эффекте же Ганна мы приходим к отрицательному сопротивлению *массивного* полупроводника. Если величина отрицательной проводимости очень мала, то микроволновые колебания, распространяясь через образец, должны усиливаться. Если же отрицательное сопротивление велико, как это имеет место в ганновском диоде, то кристалл можно разбить на бегущие по нему домены сильного и слабого поля и рассмотрение происходящих при этом явлений становится существенно более сложным¹⁾.

¹⁾ См. [46, 47]. — Прим. ред.

§ 4. ЭКРАНИРОВАНИЕ

В большей части наших рассуждений мы считали заданными потенциалы, которые должны использоваться при расчете электронных состояний и поведения электронов. При рассмотрении зонных структур мы говорили о суперпозиции простых атомных потенциалов. Вместе с тем, мы отмечали, что такой подход является лишь приближенным. Для построения более точного потенциала необходимо провести самосогласованные расчеты: мы должны найти потенциал, дающий такие электронные состояния, которые соответствуют плотности заряда, в свою очередь приводящий к исходному потенциалу.

Когда мы делим донорный потенциал $-Ze/r$ на диэлектрическую проницаемость, это в некотором смысле означает введение такого самосогласования. Поляризацию диэлектрика также можно определить самосогласованно, при этом мы найдем диэлектрическую проницаемость, которая и использовалась в наших рассуждениях. Подобным же образом, говоря о полупроводниковых системах, мы отмечали, что повышение и понижение зон по обе стороны $p-n$ -перехода должно согласовываться с ожидаемыми плотностями заряда.

В настоящем параграфе мы рассмотрим это самосогласование более систематически. Для этого воспользуемся сначала подходом, основанным на теории переноса. Уравнения переноса дают нам распределение заряда, которое следует ожидать в присутствии заданных полей. Уравнение Пуассона определяет потенциал, который создается данным распределением зарядов. Эти уравнения можно решить самосогласованно. Затем мы приступим к квантовомеханическому рассмотрению того же эффекта. В обоих случаях мы будем искать линейный отклик системы на малые приложенные поля, что в классическом случае соответствует использованию линеаризованного уравнения Больцмана. Важной чертой линейной теории является то, что мы можем провести разложение Фурье совершенно произвольного поля, зависящего от координаты и времени, и вычислить отклик системы на каждую компоненту Фурье отдельно. Таким образом, расчет отклика на потенциал $V_0 \exp[i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)]$ (где V_0 есть постоянная амплитуда), зависящий от q и ω , фактически позволяет найти отклик на слабый внешний потенциал совершенно общего вида.

Более того, задачу о линейном отклике можно сформулировать и для однородной системы общего вида. Слабый внешний потенциал

$$V_0 e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$$

вызывает флуктуации электронной плотности с той же зависимостью от координаты и времени, т. е.

$$n_0 e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}.$$

Для достаточно малого V_0 этот отклик будет линейным:

$$n_s = F(q, \omega) V_0. \quad (3.26)$$

Здесь $F(q, \omega)$ есть *функция отклика*¹⁾, которая хорошо определена для любой однородной системы электронов. Даже в случае точного описания взаимодействия между электронами существует некоторая функция $F(q, \omega)$; ее вычисление мы обсудим в п. 5 настоящего параграфа. Там же мы установим и ее связь с величиной точной энергии системы взаимодействующих электронов.

Заметим, что флуктуации плотности отвечает неоднородная плотность заряда, которая вызывает дополнительный потенциал, действующий на электроны. Он называется *экранирующим потенциалом*,

$$V_s e^{i(q \cdot r - \omega t)},$$

и его можно вычислить непосредственно из уравнения Пуассона:

$$\nabla^2 V_s e^{i(q \cdot r - \omega t)} = -4\pi e^2 n_s e^{i(q \cdot r - \omega t)},$$

или

$$V_s = \frac{4\pi e^2}{q^2} n_s = \frac{4\pi e^2}{q^2} F(q, \omega) V_0. \quad (3.27)$$

Это же можно сделать в более общем виде, используя уравнения Максвелла. Однако в большинстве задач будет достаточно уравнения Пуассона. Мы просто будем выполнять расчеты в низшем порядке по отношению скорости (ω/q) к скорости света. Для всех приложений, которые мы захотим рассмотреть, этого окажется достаточно. Таким образом, в рамках приближения самосогласованного поля полный потенциал, действующий на электроны, имеет амплитуду

$$V_t = V_0 + V_s = \left[1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} F(q, \omega) \right] V_0.$$

Расчеты переноса (как классические, так и квантовомеханические) удобнее всего вести, если известен полный потенциал. Поэтому мы будем искать линейный отклик системы на полный потенциал

$$n_s = X(q, \omega) V_t. \quad (3.28)$$

Сравнивая это выражение с (3.26) и (3.27), легко найти связь $X(q, \omega)$ с функцией отклика:

$$X(q, \omega) = \frac{F(q, \omega)}{1 + 4\pi e^2 F(q, \omega)/q^2}. \quad (3.29)$$

Таким образом, расчет $X(q, \omega)$ есть одновременно и решение общей проблемы линейного отклика. В рамках приближения самосогла-

¹⁾ Автор использует термин «density-response function» — дословно «функция отклика по плотности». В нашей литературе нет специального термина для этой функции. В дальнейшем мы будем называть ее просто «функцией отклика». — *Прим. перев.*

сованного поля результаты удобно выражать через *диэлектрическую проницаемость* $\epsilon(q, \omega)$, которая связывает полный и приложенный потенциалы:

$$V_t = \frac{V_0}{\epsilon(q, \omega)}.$$

Диэлектрическая проницаемость, как видно, должна выражаться через $X(q, \omega)$ с помощью соотношения

$$\epsilon(q, \omega) = 1 - \frac{4\pi e^2}{q^2} X(q, \omega). \quad (3.30)$$

Она позволяет нам определить результирующий потенциал Хартри в металле, если известны затравочные потенциалы.

Чтобы оценить те потенциалы, которые присутствуют в металлах и ответственны за энергетическую зонную структуру, мы можем воспользоваться диэлектрической проницаемостью для нулевой частоты. Аналогично с помощью диэлектрической проницаемости легко получить и потенциал рассеяния, создаваемый дефектами структуры; для этого необходимо знать лишь вид этого потенциала в отсутствие электронного газа. Таким образом, если известна диэлектрическая проницаемость, то это фактически решает проблему экранирования.

В дальнейшем мы увидим, что зависящую от частоты и волнового вектора проводимость также можно непосредственно выразить через диэлектрическую проницаемость. Таким образом, наши расчеты дают одновременно решение весьма общей задачи о проводимости. Так как поглощение света является в конечном итоге следствием потерь на сопротивление очень высокочастотному электрическому полю, диэлектрическая проницаемость позволяет нам построить и элементарную теорию оптических свойств.

Функция отклика может, кроме того, сообщить нам информацию о коллективных колебаниях системы. Мы увидим, что обращение в нуль диэлектрической проницаемости непосредственно связано с существованием известных плазменных колебаний в металле.

В дальнейших расчетах мы обратим внимание на то, что амплитуды экранирующего потенциала или диэлектрической проницаемости могут быть комплексными. Если же, однако, с целью получить действительный потенциал мы наложим друг на друга два внешних потенциала того вида, который мы рассматриваем, то соответствующие отклики также будут действительными, а комплексные амплитуды просто приведут к сдвигу фаз по отношению к приложенным потенциалам.

Диэлектрическая проницаемость особенно полезна в приближении Хартри, где она позволяет получить потенциал, входящий в одноэлектронное уравнение Шредингера. Если, с другой стороны, принимать во внимание и обменные эффекты (например, в прибли-

жении Хартри — Фока), то они, как оказывается, должны проявляться через некоторый нелокальный (зависящий от энергии) потенциал и их нельзя, следовательно, учесть, просто модифицируя диэлектрическую проницаемость. Можно определить зависящие от энергии диэлектрические проницаемости и диэлектрическую проницаемость для пробных зарядов, которая отличается от таковой для электронов, но, по-видимому, целесообразнее вернуться к функции отклика $F(q, \omega)$, которая хорошо и однозначно определена. Это мы сделаем в п. 5 настоящего параграфа, но в данный момент мы не будем учитывать никакого обмена и нам будет достаточно обычной диэлектрической проницаемости.

1. Классическая теория простых металлов

Давайте рассчитаем отклик системы (т. е. флуктуации электронной плотности) на потенциал, который включает в себя как приложенное поле, так и члены экранирования; этот потенциал запишем в виде

$$V_t e^{i(q \cdot r - \omega t)}.$$

Функцией распределения первого порядка будет тогда

$$f_1(\mathbf{p}) e^{i(q \cdot r - \omega t)}.$$

Ее можно сразу же подставить в линеаризованное уравнение Больцмана [уравнение (3.16)]:

$$-i\omega f_1 + \frac{\partial f_0}{\partial E} \mathbf{v} \cdot (-iqV_t) + iq \cdot \mathbf{v} f_1 = -\frac{f_1}{\tau} + \frac{\delta n f_0}{\tau},$$

где мы положили

$$\mathbf{F} = -\nabla V_t e^{i(q \cdot r - \omega t)} = -iqV_t e^{i(q \cdot r - \omega t)}$$

и после подстановки сократили выражение на фазовый множитель $e^{i(q \cdot r - \omega t)}$. Отсюда сразу получаем следующее решение:

$$f_1(\mathbf{p}) = \frac{iq \cdot \mathbf{v} \tau V_t (\partial f_0 / \partial E) + \delta n f_0}{1 - i\omega \tau + iq \cdot \mathbf{v} \tau}. \quad (3.31)$$

Теперь нам нужно вычислить флуктуацию электронной плотности $n_s e^{i(q \cdot r - \omega t)}$, которая определяется как

$$n_s = \frac{2}{h^3} \int d^3 p f_1(\mathbf{p}). \quad (3.32)$$

Это выражение в свою очередь необходимо для определения $\delta n f_0$, однако мы можем вести интегрирование в (3.32), и не зная величины $\delta n f_0$. Прежде всего усредним выражение (3.31) по углам; лишь это среднее и входит в (3.32). Мы пишем

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{v} = qv \cos \theta$$

и замечаем, что интегралы по углам имеют вид

$$\int \frac{x dx}{a+bx} \text{ и } \int \frac{dx}{a+bx}.$$

В результате для искомой средней величины находим

$$\begin{aligned} \bar{f}_1(p) = V_t \frac{\partial f_0}{\partial E} \left[1 - \frac{1-i\omega\tau}{2iqv\tau} \ln \left(\frac{1-i\omega\tau+iqu\tau}{1-i\omega\tau-iqu\tau} \right) \right] + \\ + \frac{\delta_n f_0}{2iqv\tau} \ln \left(\frac{1-i\omega\tau+iqu\tau}{1-i\omega\tau-iqu\tau} \right). \end{aligned} \quad (3.33)$$

Здесь мы должны получить более явное выражение для $\delta_n f_0$. Заметим, что функция f_0 зависит от плотности через ξ :

$$\delta_n f_0(E) = -\frac{\partial f_0}{\partial E_1} \frac{d\xi}{dn} \delta n(\mathbf{r}),$$

где $\delta n(\mathbf{r})$ — флуктуация локальной плотности $n_s \exp[i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)]$, а $d\xi/dn = 1/n(\xi)$ — обратная плотность состояний на единицу энергии при энергии, равной энергии Ферми. Таким образом, все члены в (3.33) пропорциональны $\partial f_0/\partial E$. До этого момента все, что мы делали, было справедливо как для невырожденного газа, так и для вырожденного. Теперь мы ограничимся случаем простых металлов, подставляя (3.33) в (3.32) и пользуясь δ -образным видом функции $-\partial f_0/\partial E$. Заметим далее, что

$$n(\xi) = \frac{dn}{d\xi} = \frac{8\pi p^2}{h^3 v},$$

где p и v отвечают энергии Ферми. В результате получаем

$$\begin{aligned} n_s = -n(\xi) V_t \left[1 - \frac{1-i\omega\tau}{2iqv\tau} \ln \left(\frac{1-i\omega\tau+iqu\tau}{1-i\omega\tau-iqu\tau} \right) \right] + \\ + \frac{n_s}{2iqv\tau} \ln \left(\frac{1-i\omega\tau+iqu\tau}{1-i\omega\tau-iqu\tau} \right). \end{aligned}$$

Разрешая это уравнение относительно n_s и сравнивая с (3.28), находим

$$X(q, \omega) = -n(\xi) \frac{1 - \frac{1-i\omega\tau}{2iqv\tau} \ln \left(\frac{1-i\omega\tau+iqu\tau}{1-i\omega\tau-iqu\tau} \right)}{1 - \frac{1}{2iqv\tau} \ln \left(\frac{1-i\omega\tau+iqu\tau}{1-i\omega\tau-iqu\tau} \right)}. \quad (3.34)$$

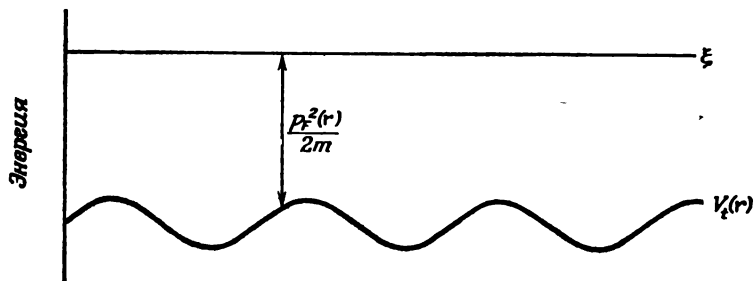
Мы довели до конца решение задачи об определении распределения электронной плотности, когда известен полный результирующий потенциал. Теперь из соотношения (3.30) мы немедленно получаем диэлектрическую проницаемость

$$\epsilon(q, \omega) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} n(\xi) \frac{1 - \frac{1-i\omega\tau}{2iqv\tau} \ln \left(\frac{1-i\omega\tau+iqu\tau}{1-i\omega\tau-iqu\tau} \right)}{1 - \frac{1}{2iqv\tau} \ln \left(\frac{1-i\omega\tau+iqu\tau}{1-i\omega\tau-iqu\tau} \right)}.$$

Величина $\epsilon(q, \omega)$ называется *диэлектрической проницаемостью*, зависящей от частоты и волнового вектора. Заметим, что она выполняет ту же роль, что и обычная диэлектрическая *постоянная* изолятора, которая связывает приложенные поля с результирующими. Таким образом, мы получили диэлектрическую проницаемость для полуклассического свободного электронного газа.

2. Предельные случаи и применения диэлектрической проницаемости

Простейшим применением диэлектрической проницаемости является расчет экранирования. Используя классическое уравнение переноса, мы ограничились только длинноволновыми изменениями



Ф и г. 87. В приближении Томаса — Ферми фермиевская кинетическая энергия $p_F^2(r)/2m$ считается хорошо определенной функцией координат и равна разности между термодинамической энергией Ферми ξ и полной потенциальной энергией $V_t(r)$ в данной точке.

Локальная электронная плотность в каждой точке вычисляется затем через локальный импульс Ферми по той же формуле, что и для однородного электронного газа.

потенциалов и, следовательно, малыми значениями q . Это ограничение будет снято в следующем параграфе, однако все же интересно посмотреть, что собой представляет классический результат.

Заметим, что если частоту ω положить равной нулю, то функция $X(q, 0)$, как видно из (3.34), будет просто равна $-n(\xi)$. Это весьма разумный физический результат; он соответствует *линеаризованному приближению Томаса — Ферми*. Такое приближение можно понять, рассмотрев статический потенциал с очень большой длиной волны, как показано на фиг. 87. (Длина волны должна быть значительно больше, чем длина волны электронов.) Так как длина волны очень велика, мы можем описать заполнение состояний локально, суммируя плотность состояний $2/h^3$ по объему в пространстве импульсов, соответствующему занятым состояниям. Термодинамическая энергия Ферми, вычисленная в данной точке, будет суммой полного потенциала в этой точке и фермиевской кинетической энергии $p_F^2/2m$. Поэтому, так как потенциал в разных точках различен, а термодинамическая энергия Ферми должна быть везде в системе

одной и той же, импульс Ферми должен флуктуировать. Там, где потенциал мал, кинетическая энергия Ферми должна быть велика и, следовательно, плотность электронов должна быть выше. Ясно, что избыточное число электронов будет равно просто плотности состояний на единицу энергии при энергии Ферми, умноженной на локальное увеличение кинетической энергии Ферми, которое в свою очередь равно локальному уменьшению потенциала. Отсюда непосредственно получаем соотношение (3.28), в котором

$$X(q, 0) = -n(\xi).$$

Наши аргументы теряют силу, когда q становится большим или порядка фермиевского волнового вектора, и, как мы увидим из квантовомеханического расчета, последняя формула в этом предельном случае оказывается неточной.

Интересно применить эту простейшую аппроксимацию к описанию экранирования точечного дефекта. Мы рассмотрим, в частности, экранирование точечного заряда величиной Ze и используем зависящую от волнового вектора диэлектрическую проницаемость. Фурье-образ этого потенциала есть просто $4\pi Ze^2/(\Omega q^2)$. (Заметим, что при вычислении фурье-образа нам пришлось для обеспечения сходимости ввести фактор $e^{-\mu r}$, который впоследствии был положен равным единице.) Эта функция характеризует приложенный потенциал. Теперь нам нужно разделить ее на диэлектрическую проницаемость, которая определяется просто как

$$\epsilon(q, 0) = 1 + \frac{4\pi e^2 n(\xi)}{q^2}.$$

Таким образом, мы получили результирующий потенциал, равный приложенному потенциалу, поделенному на диэлектрическую проницаемость; его фурье-образ имеет вид

$$\frac{4\pi Ze^2}{\Omega(q^2 + \kappa^2)},$$

где κ — параметр экранирования Томаса — Ферми:

$$\kappa = \sqrt{4\pi e^2 n(\xi)}.$$

Производя обратное преобразование к r -пространству, мы видим, что экранированный потенциал будет равен просто $Ze^2 e^{-\kappa r}/r$. Эффект экранирования в этом приближении проявляется лишь в введении затухания дальнедействующего кулоновского потенциала, как показано на фиг. 88.

Во многих приложениях статического экранирования проще использовать линеаризованный метод Томаса — Ферми непосредственно, не прибегая к предварительному разложению Фурье. Так как коэффициент пропорциональности, связывающий n_s и V_t , не зависит от q , мы сразу можем выразить отклик через потенциал,

зависящий от координаты:

$$n_s(\mathbf{r}) = -n(\xi) V_t(\mathbf{r}) = -n(\xi) [V_0(\mathbf{r}) + V_s(\mathbf{r})].$$

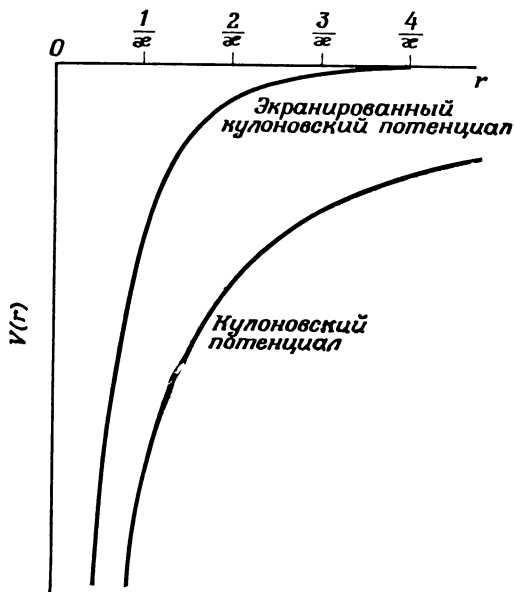
Кроме того, мы можем записать

$$n_s(\mathbf{r}) = (-4\pi e^2)^{-1} \nabla^2 V_s(\mathbf{r}),$$

а воспользовавшись уравнением Пуассона, получить таким образом дифференциальное уравнение для V_s :

$$\frac{1}{4\pi e^2 n(\xi)} \nabla^2 V_s(\mathbf{r}) - V_s(\mathbf{r}) = V_0(\mathbf{r}).$$

В случае системы, которая первоначально считается однородной, можно ввести внешний потенциал $V_0(\mathbf{r})$ и решить это уравнение



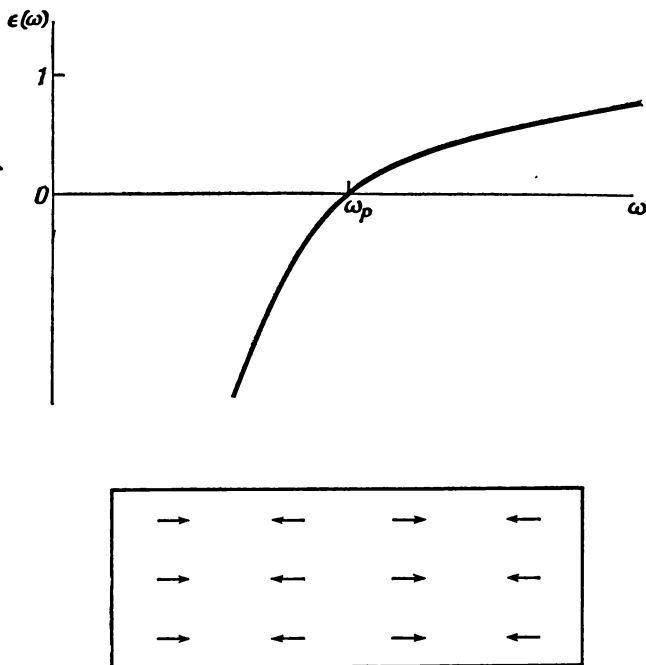
Фиг. 88. Экранирование притягивающего кулоновского потенциала в линеаризованном приближении Томаса — Ферми.

κ — параметр экранирования.

для экранирующего потенциала. Аналогичным образом можно построить дифференциальное уравнение для экранирующей плотности $n_s(\mathbf{r})$ и непосредственно рассматривать потенциалы, отвечающие распределениям внешнего заряда (см. задачу 8 настоящей главы).

Теперь рассмотрим длинноволновой предел (в котором наши результаты эквивалентны квантовому рассмотрению), но сохраним временную зависимость. Для больших длин волн имеем

$$\epsilon(q, \omega) \rightarrow 1 + \frac{4\pi i N e^2 \tau}{m \omega (1 - i \omega \tau)}. \quad (3.35)$$



Фиг. 89. Диэлектрическая проницаемость электронного газа в пределе длинных волн и больших времен релаксации проходит через нуль при частоте ω_p , отвечающей самоподдерживающимся плазменным колебаниям, подобным тем, которые схематически изображены выше.

Если время релаксации достаточно велико, то

$$\epsilon(\omega) \rightarrow 1 - \frac{4\pi Ne^2}{m\omega^2}. \quad (3.36)$$

Эта зависимость показана на фиг. 89. Заметим, что ϵ обращается в нуль при такой частоте ω_p , когда

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi Ne^2}{m}. \quad (3.37)$$

Последнее выражение означает, что электронный газ дает неопределенно большой отклик на приложенное поле этой частоты. Другими словами, в системе существуют самоподдерживающиеся осцилляции. Они как раз и представляют собой длинноволновые плазменные колебания системы, а ω_p — *плазменная частота*. В общем случае нули диэлектрической проницаемости соответствуют возбужденным состояниям системы. Энергия таких осцилляций $\hbar\omega_p$ обычно составляет несколько электронвольт.

Физически плазменные колебания соответствуют волнам сжатия в электронном газе, подобным звуку. Однако вследствие дального-

действующего характера кулоновского взаимодействия, которое ответственно за эти колебания, их частота не обращается в нуль в пределе длинных волн, но стремится к конечной величине. Плазменные осцилляции в металлах можно наблюдать при облучении тонких пленок электронами высоких энергий. Электроны сильно взаимодействуют с плазменными волнами; изучая пучок прошедших электронов, удастся наблюдать характерные энергетические потери.

Для тех частот, которые присущи плазменным колебаниям, величина ωt всегда достаточно велика, поэтому переход от (3.35) к (3.36) оправдан. Небольшая мнимая часть в диэлектрической проницаемости описывает затухание плазменных колебаний, или, что то же самое, уширение энергии этих возбужденных состояний системы. При значительно более низких частотах (например, $\omega \ll 10^{12}$) мнимая часть преобладает; в этом случае физически более правильным будет, по-видимому, описание отклика системы в терминах проводимости, которая, как мы увидим, непосредственно связана с диэлектрической проницаемостью.

Проводимость $\sigma(\mathbf{q}, \omega)$ определяется соотношением

$$\mathbf{j}(\mathbf{q}, \omega) = \sigma(\mathbf{q}, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{q}, \omega). \quad (3.38)$$

Здесь $\mathbf{j}(\mathbf{q}, \omega)$ и $\mathbf{E}(\mathbf{q}, \omega)$ — амплитуды периодически меняющихся плотностей тока и электрического поля. Строго говоря, $\sigma(\mathbf{q}, \omega)$ есть тензор, но для электронного газа, как мы уже говорили выше, в случае $\mathbf{E} \parallel \mathbf{q}$ она становится скалярной функцией q и ω .

Чтобы найти связь между $\sigma(\mathbf{q}, \omega)$ и $\mathbf{E}(\mathbf{q}, \omega)$, мы можем записать $\mathbf{j}$ и $\mathbf{E}$ через экранирующий и полный потенциалы. Такая процедура не ограничена какими бы то ни было предельными значениями q и ω . Уравнение непрерывности имеет вид

$$\nabla \cdot \mathbf{j} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0,$$

или

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{j}(\mathbf{q}, \omega) = (-e) \omega n_s(\mathbf{q}, \omega).$$

Электрическое поле задается в виде

$$(-e) \mathbf{E} = -\nabla V_t,$$

или

$$-e \mathbf{E}(\mathbf{q}, \omega) = -iq V_t.$$

Воспользовавшись теперь соотношением (3.38), имеем

$$n_s = \left[-\frac{iq^2 \sigma(q, \omega)}{\omega e^2} \right] V_t.$$

Выражение в квадратных скобках можно сопоставить с $X(q, \omega)$ из (3.28). Тогда получим

$$\sigma(q, \omega) = \frac{i\omega e^2}{q^2} X(q, \omega).$$

Сравнивая это выражение с (3.30), мы можем теперь заметить, что

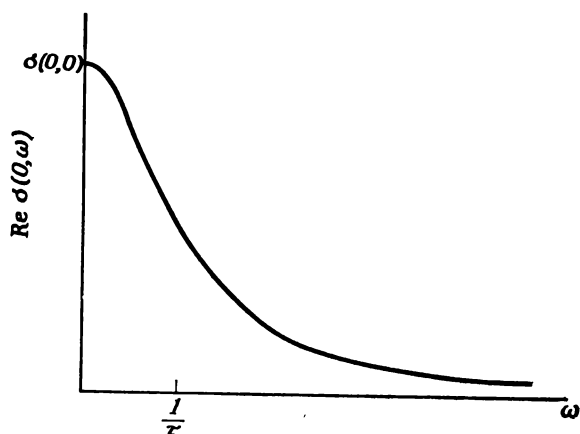
$$\sigma(q, \omega) = \frac{i\omega}{4\pi} [1 - \varepsilon(q, \omega)]. \quad (3.39)$$

Этот результат весьма общий и зависит лишь от определений $\varepsilon(q, \omega)$ и $\sigma(q, \omega)$.

Интересно рассмотреть это выражение в длинноволновом пределе; из (3.35) и (3.39) легко находим

$$\sigma(q, \omega) \rightarrow \frac{Ne^2\tau}{m(1 - i\omega\tau)}.$$

При низких частотах мы получаем отсюда статическую проводимость, которая уже вычислялась ранее. В пределе высоких частот



Фиг. 90. Оптическое поглощение в простых металлах в основном пропорционально действительной части проводимости в пределе длинных волн, зависимость которой от частоты показана на этой фигуре.

это выражение дает просто $iNe^2/m\omega$, т. е. как раз классический отклик системы N свободных зарядов с отношением заряда к массе e/m . Действительная часть проводимости при произвольной частоте есть

$$\text{Re } \sigma(q, \omega) \rightarrow \frac{Ne^2\tau}{m(1 + \omega^2\tau^2)}.$$

Эта функция изображена на фиг. 90. Зная энергетические потери $\mathbf{j} \cdot \mathbf{E}$, которые определяются действительной частью проводимости, мы можем вычислить поглощение света (так как мы положили $q \rightarrow 0$, проводимость оказывается одинаковой как для поперечных, так и для продольных полей). Эти энергетические потери изменяются с частотой как $(1 + \omega^2\tau^2)^{-2}$, что соответствует теории оптического поглощения Друде. Большая часть экспериментально наблюдаемого в металлах поглощения связана именно с этими потерями. Другие причины поглощения мы рассмотрим позднее.

3. Квантовая теория экранирования

Проблема, которую мы только что изучали классически, теперь будет переформулирована в рамках квантовой механики. Это снимет ограничение рассматривать только малые q , которое лежит в основе классического рассмотрения. Мы теперь интересуемся откликом квантовомеханической системы на приложенное периодическое поле. Наиболее непосредственным образом можно провести этот расчет, используя метод матрицы плотности, который легко сопоставим с классическим описанием. Действительно, мы увидим, что в классическом пределе соответствующие матричные элементы матрицы плотности переходят в фурье-компоненты функции распределения, появляющейся в классических расчетах. Из этого сопоставления будет ясно видно, какие приближения делаются при использовании полуклассических методов и уравнения Больцмана.

Мы начнем с описания системы N электронов с помощью единственного детерминанта Слэтера

$$\Psi_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, t)$$

и затем обобщим его на более сложный случай. В дальнейшем нам потребуется вычислять одноэлектронные операторы, которые можно записать в виде

$$O = \sum_i o(\mathbf{r}_i).$$

Соответствующее среднее значение будет

$$\langle O \rangle = \sum_i \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \Psi_N^* o(\mathbf{r}_i) \Psi_N.$$

Чтобы его вычислить, мы разложим каждый из слэтеровских детерминантов по элементам, отвечающим i -му электрону, т. е. запишем

$$\Psi_N = \frac{1}{\sqrt{N}} [\psi_1(\mathbf{r}_i) \Psi_{N-1}^{(1)} - \psi_2(\mathbf{r}_i) \Psi_{N-1}^{(2)} + \dots],$$

где $\psi_j(\mathbf{r}_i)$ — ортонормированные одноэлектронные функции, входящие в слэтеровский детерминант. Заметим, что эти функции могут и не быть собственными функциями оператора энергии. Множитель $N^{-1/2}$ вынесен специально, чтобы слэтеровские детерминанты $\Psi_{N-1}^{(j)}$ для $N-1$ электронов оставались ортонормированными [см. выражение (2.13) гл. II]. Для каждого $\mathbf{r}_i$ мы можем проинтегрировать по оставшимся координатам и в результате получим

$$\langle O \rangle = \frac{i}{N} \sum_i \int d\mathbf{r}_i [\psi_1^*(\mathbf{r}_i) o(\mathbf{r}_i) \psi_1(\mathbf{r}_i) + \psi_2^*(\mathbf{r}_i) o(\mathbf{r}_i) \psi_2(\mathbf{r}_i) + \dots].$$

Теперь координата $\mathbf{r}_i$ превратилась в «немую» переменную и из-за N одинаковых членов множитель N^{-1} перед интегралом сокращается.

Таким образом, мы видим, что среднее значение некоторого одноэлектронного оператора можно получить с помощью единственной функции двух координат — *одноэлектронной матрицы плотности*, которая определяется выражением

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = \sum_n \psi_n(\mathbf{r}, t) \psi_n^*(\mathbf{r}', t), \quad (3.40)$$

где суммирование идет по занятым состояниям. В терминах матрицы плотности среднее значение одночастичного оператора равно

$$\langle O \rangle = \int d\mathbf{r} [o(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)]_{\mathbf{r}'=\mathbf{r}}. \quad (3.41)$$

Здесь мы должны были явно ввести зависимость от двух пространственных переменных, так как o действует только на одну волновую функцию; среднее нельзя вычислить без указанного выделения переменных. Такая процедура пока намного проще, чем описание состояния системы с помощью детерминанта Слэтера. Простота ее обусловлена тем, что мы ограничились вычислением одноэлектронных операторов; по сути же дела оба описания совершенно эквивалентны.

Кроме того, использование матрицы плотности допускает большую общность, чем использование детерминантов Слэтера. Мы можем, например, рассмотреть электронный газ, взаимодействующий с внешней средой. Волновая функция системы тогда содержит не только координаты электронного газа, но и все координаты, описывающие его окружение. Из-за взаимодействия с окружением волновая функция собственно электронного газа не существует. Тем не менее мы можем проинтегрировать по всем координатам внешней среды и получить матрицу плотности, описывающую электронный газ, или одночастичную матрицу плотности. Подобным же образом довольно просто обобщить одноэлектронные матрицы плотности, которые мы только что определили. Систему можно описать линейной комбинацией детерминантов Слэтера; тогда матрица плотности оказывается равной сумме матриц плотности, соответствующих каждому из детерминантов, и перекрестных членов, построенных из всех этих детерминантов с соответствующими весовыми множителями. Таким образом, мы получаем *статистическую одноэлектронную матрицу плотности*, которую мы будем использовать в дальнейшем. В наиболее общем виде эту матрицу плотности можно выразить через ортонормированную базисную систему функций ψ_n следующим образом:

$$\overline{\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)} = \sum_{n, n'} \psi_n(\mathbf{r}, t) f(n, n') \psi_{n'}^*(\mathbf{r}', t). \quad (3.42)$$

Тогда $f(n, n')$ имеет смысл вероятности того, что одноэлектронное состояние $\psi_n(\mathbf{r}, t)$ занято. Мы могли бы ввести временную зависи-

мость в f , а не в ψ , однако запись, которой мы пользуемся, более удобна.

Формализм матрицы плотности немедленно можно распространить и на вычисление двухэлектронных операторов. Поступая точно так же, как и выше, мы должны теперь проинтегрировать по всем координатам, кроме двух. Среднее значение двухэлектронного оператора тогда будет

$$\langle O(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rangle = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 [O(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2)]_{\substack{\mathbf{r}'_1 = \mathbf{r}_1 \\ \mathbf{r}'_2 = \mathbf{r}_2}}. \quad (3.43)$$

Без операторов такого вида не обойтись при строгом вычислении электрон-электронного взаимодействия, однако в рамках приближения самосогласованного поля, которое мы используем, достаточно и одноэлектронных операторов.

Таким образом, мы теперь умеем находить с помощью матрицы плотности необходимые нам квантовомеханические средние. Осталось только научиться определять саму матрицу плотности, т. е. нам нужно найти уравнение, описывающее ее временную зависимость, иначе говоря, аналог уравнения Шредингера, и метод задания начальных условий. Что касается временной зависимости, то ее можно получить из выражения (3.42), так как нам известна временная зависимость каждой одноэлектронной функции, если, конечно, мы можем записать гамильтониан в виде одноэлектронного оператора:

$$\sum_i H(\mathbf{r}_i, t).$$

Эта зависимость определяется уравнением

$$i\hbar \frac{\partial \psi_n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = H(\mathbf{r}, t) \psi_n(\mathbf{r}, t).$$

В результате для матрицы плотности мы сразу получаем временную зависимость:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)}{\partial t} &= \sum_{n, n'} \left\{ \left[\frac{1}{i\hbar} H \psi_n(\mathbf{r}, t) \right] \psi_{n'}^*(\mathbf{r}', t) + \right. \\ &\quad \left. + \psi_n(\mathbf{r}, t) \left[\frac{1}{i\hbar} H \psi_{n'}(\mathbf{r}', t) \right]^* \right\} f(n, n'). \end{aligned}$$

Это выражение удобнее переписать в виде

$$i\hbar \frac{\partial \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t)}{\partial t} = H(\mathbf{r}, t) \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) - \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) H(\mathbf{r}', t). \quad (3.44)$$

Уравнение (3.44) есть *уравнение Лиувилля*. Оператор $H(\mathbf{r}', t)$, конечно, действует на функции, стоящие слева от него. Это уравнение и дает нам необходимую временную зависимость.

Начальные условия обычно требуют, чтобы система в далеком прошлом находилась в равновесии. В этот давно прошедший момент

мы можем вычислить одноэлектронные собственные состояния $\psi_n(\mathbf{r}, -\infty)$. Вероятность заполнения некоторого состояния дается тогда просто функцией распределения Ферми, которую мы обозначим $f_0(n)$. Таким образом, мы считаем, что матрицу плотности, описывающую состояние системы в отдаленном прошлом, можно получить, если в (3.42) приравнять $f(n, n')$ к $f_0(n) \delta_{n, n'}$, причем возмущение, нарушающее равновесие, например внешнее электрическое поле, включается медленно (адиабатически). Последнее означает, что мы должны записать статический потенциал $V(\mathbf{r})$ в виде

$$V(\mathbf{r}, t) = V(\mathbf{r}) e^{\alpha t},$$

где α полагается сколь угодно малой величиной, а свойства вычисляются в момент $t = 0$. Такое адиабатическое включение потенциала исключает все переходные эффекты и делает задачу хорошо определенной.

Заметим, что матрицу плотности, относящуюся к далекому *прошлому*, мы считаем диагональной (члены с $n' \neq n$ отсутствуют). Это весьма деликатный момент. Диагональная матрица плотности соответствует системе с очень низкой энтропией. Выбирая такой вид начальных условий, мы уже определенным образом упорядочиваем эволюцию системы во времени. На первый взгляд может показаться разумным альтернативный подход, при котором мы бы адиабатически выключали потенциал и считали, что матрица плотности должна быть диагональной при бесконечных положительных временах. Однако такого рода расчет привел бы, например, к ситуации, когда токи текут против приложенных полей, а не вдоль. Требуя, чтобы конечное состояние системы было состоянием с низкой энтропией, мы эффективно обращаем направление времени. Очевидно, адиабатическое включение возмущения, которое мы здесь используем, является довольно разумным подходом.

Для наших целей оказывается удобным провести фурье-преобразование матрицы плотности по обоим пространственным переменным. Тогда матрицу плотности можно записать в виде

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \rho_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}(t) e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}'} \equiv \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} |\mathbf{k}\rangle \rho_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}(t) \langle \mathbf{k}'|,$$

где

$$\rho_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}(t) = \frac{1}{\Omega} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}'} \equiv \langle \mathbf{k} | \rho | \mathbf{k}' \rangle.$$

Отсюда, переписывая выражения (3.41) и (3.44), сразу получаем

$$\langle O \rangle = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} o_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \rho_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \text{Sp}(o\rho), \quad (3.45)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = \sum_{\mathbf{k}''} [H_{\mathbf{k}'\mathbf{k}''} \rho_{\mathbf{k}''\mathbf{k}} - \rho_{\mathbf{k}'\mathbf{k}''} H_{\mathbf{k}''\mathbf{k}}]. \quad (3.46)$$

Мы видим здесь, что $\rho_{k'h}$ есть матричный элемент матрицы, состоящей из столькох строк и столбцов, сколько имеется волновых векторов. Умножив матрицу

$$\rho_{kk'} = \langle k | \rho | k' \rangle$$

на матрицу плотности и вычислив след, получим среднее значение. Далее мы видим также, что временная зависимость определяется коммутатором матрицы гамильтониана и матрицы плотности.

Исходя из соотношений (3.45) и (3.46), мы очень легко можем вычислить отклик электронного газа на приложенный потенциал в приближении самосогласованного поля. Мы следуем здесь процедуре, впервые предложенной Эренрайхом и Коэном [12]. Рассмотрим бесконечно удаленный отрицательный момент времени, когда электронный газ имеет равновесную конфигурацию. Приложим к системе потенциал, изменяющийся в пространстве и времени как $e^{i(k \cdot r - \omega t) + \alpha t}$, и вычислим матрицу плотности в момент времени $t = 0$. С помощью этой матрицы плотности мы затем рассчитаем плотность электронов, которая непосредственно даст нам функцию $X(q, \omega)$, определяющую диэлектрическую проницаемость.

Первый шаг состоит в линеаризации уравнения Лиувилля; подобным же образом мы линеаризовывали и уравнение Больцмана. Наш гамильтониан содержит член нулевого порядка H_0 , который описывает просто кинетическую энергию, и член первого порядка H_1 , содержащий приложенный потенциал. Матрица плотности тогда также содержит член нулевого порядка ρ_0 — равновесное распределение и член первого порядка — линейный отклик. Члены высших порядков мы опустим. Подставляя соответствующие величины в уравнение Лиувилля (3.46), получаем уравнения нулевого и первого порядков:

$$i\hbar \frac{\partial \rho_0}{\partial t} = H_0 \rho_0 - \rho_0 H_0$$

и

$$i\hbar \frac{\partial \rho_1}{\partial t} = H_1 \rho_0 - \rho_0 H_1 + H_0 \rho_1 - \rho_1 H_0, \quad (3.47)$$

где каждый из членов ρH и $H \rho$ означает матричное умножение. Уравнение (3.47) есть *линеаризованное уравнение Лиувилля*.

Рассмотрим матричный элемент с индексами $k'k$ операторного уравнения (3.47). Замечая, что

$$\rho_{0k'k} = f_0(\epsilon_k) \delta_{kk'} \quad \text{и} \quad H_{0k'k} = \epsilon_k \delta_{kk'},$$

где ϵ_k — кинетическая энергия $\hbar^2 k^2 / 2m$, непосредственно вычисляем матричное произведение

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho_{1k'h} = [f_0(\epsilon_k) - f_0(\epsilon_{k'})] H_{1k'h} + \rho_{1k'h} (\epsilon_{k'} - \epsilon_k). \quad (3.48)$$

Но

$$H_1 = V_t e^{i(q \cdot r - \omega t) + \alpha t}$$

и ρ_1 имеют одну и ту же зависимость от времени. Поэтому $\partial/\partial t$ можно заменить просто множителем $-i\omega + \alpha$, и мы получаем следующее решение:

$$\rho_{1k'h} = \frac{f_0(\varepsilon_{k'}) - f_0(\varepsilon_k)}{\varepsilon_{k'} - \varepsilon_k - \hbar\omega - i\hbar\alpha} H_{1k'h}. \quad (3.49)$$

Окончательно, замечая, что

$$H_{1k'h} = V_t e^{-i\omega t + \alpha t} \delta_{k', k+q},$$

приходим к выражению

$$\rho_{1k+q, k} = \frac{f_0(\varepsilon_{k+q}) - f_0(\varepsilon_k)}{\varepsilon_{k+q} - \varepsilon_k - \hbar\omega - i\hbar\alpha} V_t e^{-i\omega t + \alpha t}, \quad (3.50)$$

а все прочие матричные элементы первого порядка исчезают.

Прежде чем идти дальше, интересно сравнить то, что мы получили с классическим результатом, в котором мы потребовали, чтобы q было малó. Разложим числитель и знаменатель в (3.50) по q ; для малых q имеем

$$\rho_{1k+q, k} \approx \frac{(\partial f_0 / \partial E) (\hbar^2 / m) \mathbf{k} \cdot \mathbf{q}}{(\hbar^2 / m) \mathbf{k} \cdot \mathbf{q} - \hbar\omega - i\hbar\alpha} V_t e^{-i\omega t + \alpha t} = \frac{(\partial f_0 / \partial E) (i\mathbf{q} \cdot \mathbf{v}\tau)}{1 + i\mathbf{q} \cdot \mathbf{v}\tau - i\omega\tau} V_t e^{-i\omega t};$$

в последнем выражении мы заменили α на $1/\tau$ и опустили множитель $e^{\alpha t}$. Величина $1/\alpha$, естественно, появилась бы во всех выражениях, если бы вместо адиабатического включения возмущения мы ввели в уравнение Лиувилля (3.48) член рассеяния $-i\hbar\rho_1/\tau$ (это другой способ сделать решение хорошо определенным). Сравнивая наш результат с выражением (3.31), мы видим, что в длинноволновом пределе $\rho_{1k+q, k}$ переходит в соответствующую фурье-компоненту $f_1(\mathbf{p})$ функции распределения при стремлении q к нулю, если мы пренебрежем поправочным членом рассеяния $\delta_n f_0/\tau$. Немного позже, когда мы покажем, что экранирующее распределение имеет вид

$$n(\mathbf{r}, t) = \Omega^{-1} \sum_{\mathbf{k}} \rho_{k+q, k} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}},$$

мы окончательно убедимся в том, что приближение, сделанное нами при использовании уравнения Больцмана, есть в точности пренебрежение членами порядка

$$\frac{\hbar q}{\hbar k} = \frac{\hbar q}{p}.$$

Частично грехи нашего классического рассмотрения искупаются тем, что оно дает более аккуратный учет рассеяния.

Вычисление матрицы плотности первого порядка решает проблему переноса. Выразим теперь через матрицу плотности первого порядка флуктуации электронной плотности.

Если электронную плотность в любой момент времени записать в виде фурье-разложения

$$n(\mathbf{r}, t) = \sum_q n_q(t) e^{iq \cdot \mathbf{r}},$$

то для n_q будем иметь

$$n_q(t) = \frac{1}{\Omega} \int n(\mathbf{r}, t) e^{-iq \cdot \mathbf{r}} d\tau = \int \sum_n \psi_n^*(\mathbf{r}, t) \psi_n(\mathbf{r}, t) \frac{e^{-iq \cdot \mathbf{r}}}{\Omega} d\tau.$$

Сравнивая это с выражениями (3.40) и (3.41), мы видим, что $e^{-iq \cdot \mathbf{r}}/\Omega$ есть одноэлектронный оператор, определяющий амплитуду флуктуации плотности n_q . Можно сразу получить его матричные элементы, взятые по состояниям плоских волн:

$$\langle \mathbf{k} | \frac{e^{-iq \cdot \mathbf{r}}}{\Omega} | \mathbf{k}' \rangle = \Omega^{-1} \delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k}+q}.$$

Вычисляя далее в соответствии с (3.45),¹ среднее значение n_q , мы находим и плотность $n(\mathbf{r}, t)$:

$$n(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}, q} \rho_{\mathbf{k}+q, \mathbf{k}} e^{iq \cdot \mathbf{r}} = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}, q} \frac{[f_0(\epsilon_{\mathbf{k}+q}) - f_0(\epsilon_{\mathbf{k}})] V_t e^{i(q \cdot \mathbf{r} - \omega t) + \alpha t}}{\epsilon_{\mathbf{k}+q} - \epsilon_{\mathbf{k}} - \hbar\omega - i\hbar\alpha}; \quad (3.51)$$

эта плотность, как видно из выражения (3.51), имеет ту же зависимость от координат и времени, что и потенциал возмущения. Теперь уже мы можем считать α очень малой величиной, и, сравнивая выражение (3.51) с

$$n(\mathbf{r}, t) = n_s e^{i(q \cdot \mathbf{r} - \omega t)},$$

немедленно получаем величину n_s , которая в свою очередь равна $X(q, \omega) V_t$. В результате

$$X(q, \omega) = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f_0(\epsilon_{\mathbf{k}+q}) - f_0(\epsilon_{\mathbf{k}})}{\epsilon_{\mathbf{k}+q} - \epsilon_{\mathbf{k}} - \hbar\omega - i\hbar\alpha}$$

и для диэлектрической проницаемости имеем

$$\epsilon(q, \omega) = 1 - \frac{4\pi e^2}{q^2 \Omega} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f_0(\epsilon_{\mathbf{k}+q}) - f_0(\epsilon_{\mathbf{k}})}{\epsilon_{\mathbf{k}+q} - \epsilon_{\mathbf{k}} - \hbar\omega - i\hbar\alpha}.$$

Это есть *формула Линдхарда* для диэлектрической проницаемости Хартри в случае свободного электронного газа. При вычислении по этой формуле α следует устремить к нулю. Полученная формула есть точное выражение для диэлектрической проницаемости в приближении Хартри.

Можно переписать эту диэлектрическую проницаемость в виде, который во многих случаях более удобен, если заменить в функции

$f_0(\epsilon_{k+q})$ индекс $k+q$ на κ . Заметим теперь, что вместо κ можно написать — κ , так как суммирование ведется по всем κ . Наконец, в силу того, что функция распределения и энергия не зависят от знака волнового вектора, получаем выражение

$$\epsilon(q, \omega) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2 \Omega} \times \\ \times \sum_{\mathbf{k}} f_0(\epsilon_{\mathbf{k}}) \left(\frac{1}{\epsilon_{k+q} - \epsilon_{\mathbf{k}} + \hbar\omega + i\hbar\alpha} + \frac{1}{\epsilon_{k+q} - \epsilon_{\mathbf{k}} - \hbar\omega - i\hbar\alpha} \right). \quad (3.52)$$

В выражении (3.52) можно положить ω равным нулю, и мы получим статическую диэлектрическую проницаемость. Освобождаясь от мнимых величин в знаменателях и устремляя α к нулю, легко заметить, что введение α означает взятие главного значения при суммировании по $\mathbf{k}$. Суммы можно заменить интегралами, которые вычисляются при нулевой температуре точно. Эти интегралы совершенно такого же вида, что и в п. 1 настоящего параграфа. Интегрирование дает

$$X(q) = \frac{-n(\xi)}{2} \left(\frac{1-\eta^2}{2\eta} \ln \left| \frac{1+\eta}{1-\eta} \right| + 1 \right), \quad (3.53)$$

где

$$\eta = \frac{q}{2k_F},$$

а $n(\xi)$ — плотность состояний, отвечающая энергии Ферми

$$\frac{mk_F}{\pi^2 \hbar^2}.$$

Зная $X(q)$, находим

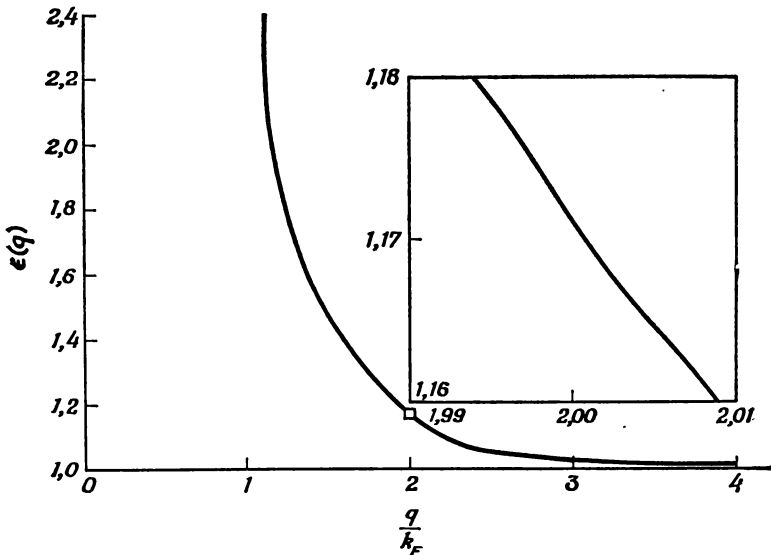
$$\epsilon(q) = 1 - 4\pi e^2 \frac{X(q)}{q^2}.$$

Это — *статическая диэлектрическая проницаемость* Хартри; она изображена графически на фиг. 91.

При больших длинах волн (малые η) $X(q)$ стремится к классическому значению — $n(\xi)$, что, как мы знаем, и должно быть. При малых длинах волн (большие η) $X(q)$ стремится к нулю как $1/q^2$; электроны не реагируют сколько-нибудь заметно на возмущения с длинами волн, много меньшими, чем длины волн самих электронов. Такое затухание функции отклика в пределе коротких длин волн и есть квантовомеханический эффект, который мы упустили при классическом рассмотрении.

Диэлектрическая проницаемость, которую мы здесь получили, используя квантовомеханический подход, годится для приближенного описания экранирования любого слабого потенциала в газе свободных электронов. Ситуация несколько усложняется в случае экранирования нелокального псевдопотенциала, и мы вернемся к этому в п. 4 настоящего параграфа.

Интересно отметить, что хартриевская диэлектрическая проницаемость имеет в точке $q = 2k_F$ логарифмическую сингулярность вида $x \ln x$. Сама функция остается непрерывной, но ее первая производная в этой точке логарифмически расходится. В действительности, как видно из графика справа на фиг. 91, это очень слабая особенность, однако она оказывается важной для многих свойств металлов. Мы увидим, что она вызывает аналогичную сингулярность закона дисперсии (т. е. зависимости частоты от волнового



Фиг. 91. Статическая диэлектрическая проницаемость Хартри, вычисленная для электронной плотности, равной плотности валентных электронов в алюминии.

Область вблизи сингулярности при $q = 2k_F$, увеличенная в 50 раз, изображена справа отдельно.

вектора) колебаний решетки кристаллов. Это так называемые *коновские особенности*.

Указанная сингулярность оказывается, кроме того, важной во многих свойствах, которые зависят от фурье-образа диэлектрической проницаемости. Среди них особенно важным является экранированное поле дефекта в металле. Как мы видели, классическое экранирование ведет к экспоненциальному убыванию потенциала на больших расстояниях. Однако, рассматривая фазовые сдвиги в п. 4 § 8 гл. II, мы нашли, что предположение о локализованном потенциале рассеяния в квантовой теории ведет к фриделевским осцилляциям электронной плотности на больших расстояниях. Использование диэлектрической проницаемости позволяет

нам решить эту задачу самосогласованным образом. Такое решение невозможно в рамках формализма фазовых сдвигов, так как результирующий потенциал оказывается дальнедействующим. В то же время мы вынуждены будем ограничиться лишь случаем слабых потенциалов, тогда как фазовый анализ может быть точным. Мы увидим, что осцилляции Фриделя появляются из-за логарифмической сингулярности диэлектрической проницаемости.

Ниже мы только наметим схему вычислений, так как алгебра, если приводить ее в деталях, довольно утомительна. Мы рассматриваем экранирование сферически симметричного потенциала $V^0(r)$, который можно записать в виде разложения Фурье:

$$V^0(r) = \sum_q V_q^0 e^{iq \cdot r} = \sum_q V_q^0 \frac{\sin qr}{qr}.$$

Как мы указывали выше, экранированный потенциал имеет вид

$$V(r) = \sum_q \frac{V_q^0}{\epsilon(q)} \frac{\sin qr}{qr},$$

где $\epsilon(q)$ — статическая диэлектрическая проницаемость Хартри.

Заменим теперь сумму интегралом и будем искать асимптотическое разложение для потенциала. Легче всего это сделать, последовательно интегрируя по частям, тогда каждый последующий член оказывается более высокого порядка по $1/r$, чем предыдущий. Переходя к интегралу, получаем

$$rV(r) = \frac{4\pi\Omega}{(2\pi)^3} \int dq \frac{qV_q^0}{\epsilon(q)} \sin qr.$$

После двукратного интегрирования по частям находим

$$rV(r) = \frac{4\pi\Omega}{(2\pi)^3} \left\{ -\frac{\cos qr}{r} \frac{qV_q^0}{\epsilon(q)} \Big| + \frac{\sin qr}{r^2} \frac{d}{dq} \left[\frac{qV_q^0}{\epsilon(q)} \right] \Big| - \right. \\ \left. - \frac{1}{r^2} \int dq \sin qr \frac{d^2}{dq^2} \left[\frac{qV_q^0}{\epsilon(q)} \right] \right\}.$$

Ввиду того что функция $\epsilon(q)$ сингулярна при $q = 2k_F$, неинтегральные «поверхностные» члены следует брать в точках $2k_F \pm \epsilon$, а также $q = 0$ и $q = \infty$. Однако, как можно видеть, члены, отвечающие обеим точкам вблизи сингулярности, сокращаются. Кроме того, мы полагаем, что V_q^0 и ее производные стремятся к нулю в пределе больших q , так что из всего выражения нужно оставить лишь последний интеграл:

$$V(r) = -\frac{\Omega}{2\pi^2 r^3} \int_0^\infty dq \sin qr \frac{d^2}{dq^2} \left[\frac{qV_q^0}{\epsilon(q)} \right]. \quad (3.54)$$

Интегралы такого типа обычно стремятся к нулю при обращении r в бесконечность из-за быстрых осцилляций $\sin qr$. Однако, как будет видно, $(d^2/dq^2) \varepsilon(q)$ имеет бесконечный скачок при $q = 2k_F$, что дает неисчезающий вклад в интеграл. Производную $d^2\varepsilon/dq^2$ можно получить из (3.53), и наиболее сингулярный член, который должен быть оставлен, равен

$$-\frac{me^2}{4\pi\hbar^2k_F^2(2k_F - q)}.$$

Наиболее сингулярный член в

$$\frac{d^2}{dq^2} \left(\frac{qV_q^0}{\varepsilon(q)} \right)$$

есть

$$-\frac{2k_F V_{2k_F}^0}{\varepsilon(2k_F)^2} \left(\frac{d^2\varepsilon}{dq^2} \right).$$

Все другие члены являются медленно меняющимися функциями q и дают вклады в интеграл (3.54), которые стремятся к нулю при больших r . В результате выражение (3.54) принимает вид

$$V(r) \approx -\frac{\Omega me^2 V_{2k_F}^0}{4\pi^3 \hbar^2 k_F \varepsilon (2k_F)^2 r^3} \int_0^\infty \frac{\sin qr dq}{2k_F - q}.$$

Наконец, делаем замену переменной

$$x = (q - 2k_F) r$$

и замечаем, что можно распространить пределы интегрирования от минус до плюс бесконечности. Представив, что

$$\sin qr = \sin x \cos 2k_F r + \cos x \sin 2k_F r,$$

мы видим, что только первое слагаемое дает вклад. И наконец, используя соотношение

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin x}{x} dx = \pi,$$

получаем

$$V(r) \approx \frac{\Omega me^2 V_{2k_F}^0}{4\pi^2 \hbar^2 k_F \varepsilon (2k_F)^2} \frac{\cos 2k_F r}{r^3}. \quad (3.55)$$

Результат (3.55) непосредственно связан с выражением (2.55), где рассчитывались фазы. Из этого выражения для плотности заряда легко получить фурье-образ потенциала

$$V(q) = \frac{4\pi e^2 n(q)}{q^2}.$$

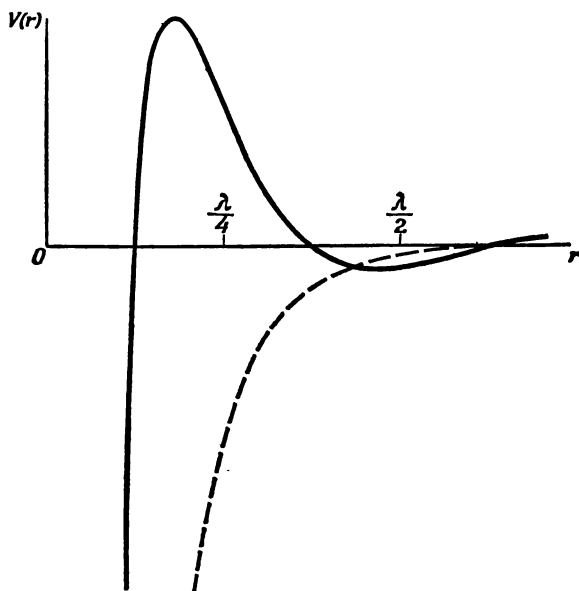
Фазовые сдвиги связаны с формфактором для рассеяния назад $\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \omega | \mathbf{k} \rangle$ (для малых δ_i) посредством соотношения (2.58). Наконец, отождествим

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \omega | \mathbf{k} \rangle$$

с фурье-компонентой экранированного потенциала

$$\frac{NV_{2k_F}^0}{\epsilon(2k_F)},$$

входящей в выражение (3.55). Тогда мы найдем, что (3.55) содержит дополнительный множитель $1/\epsilon(2k_F)$. Таким образом,



Фиг. 92. Экранированный кулоновский потенциал и фриделевские осцилляции.

λ — длина волны электрона с энергией Ферми. В нашем масштабе и для параметров, соответствующих простому металлу, незэкранированный кулоновский потенциал находился бы на фигуре внизу, в то время как экранировка Томаса — Ферми приводит к потенциалу, показанному пунктирной линией.

даже если использовать в расчетах фаз экранированный потенциал $V_{2k_F}^0/\epsilon(2k_F)$, предположение о локализованности потенциала приведет к ошибке в $\epsilon(2k_F)$ раз. Эта поправка соответствует дополнительному экранированию самих осцилляций.

Экранированный кулоновский потенциал с параметрами, соответствующими алюминию, изображен на фиг. 92. На малых расстояниях потенциал изменяется как $1/r$, что соответствует незэкранированному потенциалу. Этот незэкранированный потенциал $1/r$ сильно спадает на больших расстояниях, как и при экранировании Томаса — Ферми, однако теперь остаются еще осциллирующие члены.

Соответствующие осцилляции плотности заряда можно наблюдать при изучении свойств, зависящих от локальной плотности электронов. Например, эксперименты по ядерному магнитному резонансу показывают сдвиг резонансной частоты, зависящий от плотности электронов на ядрах. Уширение этих резонансов в сплавах может быть вызвано осцилляциями фриделевского типа вокруг примесных атомов. Такое уширение возникает и для очень малых частиц из-за фриделевских осцилляций, возникающих у поверхностей кристалла.

Конечно, эти осцилляции не простираются непрерывно до бесконечности. Можно ожидать их экспоненциального затухания в форме $e^{-r/l}$, где l — средняя длина свободного пробега электронов, так как осцилляции соответствуют свободно распространяющимся электронам. Кроме того, сингулярность диэлектрической проницаемости обусловлена резкостью обрыва ферми-распределения. Можно думать, что при конечных температурах сингулярность исчезает и затухание фриделевских осцилляций, вероятно, происходит также экспоненциально и, по-видимому, как $\exp(-k_F r K T / E_F)$.

Осцилляции возникают также вследствие экранирования полей отдельных атомов в идеальном кристалле и, как мы увидим дальше, очень важны при изучении атомных свойств.

4. Экранирование псевдопотенциалов и потенциалов гибридизации

До сих пор мы рассматривали экранирование, связанное с откликом свободных электронов на слабые потенциалы. Если же соответствующее возмущение создается ионами, а именно это чаще всего и имеет место, то, как мы видели, возмущающие потенциалы оказываются отнюдь не слабыми. Фактически они достаточно сильны, чтобы привести к фазовым сдвигам, большим π , так что теория возмущений, которую мы использовали при выводе диэлектрической проницаемости, становится неприменимой. Эту трудность удается обойти только потому, что, как нам уже известно, истинные потенциалы можно заменить слабыми псевдопотенциалами, для которых теория возмущения применима. Было бы, однако, неправильным просто заменить в наших результатах для экранирования потенциал на псевдопотенциал. Такая замена повлечет за собой две ошибки. Во-первых, теория возмущений дает нам псевдоволновые функции, тогда как истинную плотность заряда можно найти, только если известна *истинная* волновая функция. Во-вторых, псевдопотенциал следует рассматривать как нелокальный, если матричные элементы, фигурирующие в расчете, связывают состояния, не лежащие на поверхности Ферми. При расчете реальной части диэлектрической проницаемости соответствующие матричные элементы в действительности связывают состояния, лежащие вне

ферми-поверхности, так что энергетической зависимостью псевдопотенциала пренебрегать нельзя. Однако, как мы увидим ниже, лучше пренебречь обоими этими усложнениями, чем каким-нибудь одним из них. Таким образом, построенная нами простая теория экранирования может рассматриваться как неплохая аппроксимация в рамках метода псевдопотенциала. Сейчас мы хотели бы, во-первых, посмотреть, как экранирование можно рассчитать на основе теории псевдопотенциала, и, во-вторых, исследовать применимость приближения локального псевдопотенциала.

До тех пор, пока мы интересовались лишь энергиями электронных состояний, мы могли использовать псевдопотенциал непосредственно, нам не нужно было беспокоиться о том, что соответствующие псевдоволновые функции отличаются от истинных волновых функций. Когда же мы рассматриваем свойства, зависящие от самих волновых функций, следует быть более аккуратными. В таких случаях лучше всего сначала выразить рассматриваемую величину через истинные волновые функции и истинные энергии, а уже затем подставить выражения для волновых функций, в которые входят псевдоволновые функции и ортогонализационные поправки. Систематически учитывая вклады вплоть до данного порядка, мы можем при этом снова выразить результат через псевдопотенциал. Такие результаты будут отличаться от тех, которые мы получили бы, заменив систему газом почти свободных электронов, а истинный потенциал — псевдопотенциалом.

В задаче об экранировании мы ищем фурье-компоненты плотности заряда, по которой можно рассчитать экранирующие поля. Первый шаг к решению задачи тривиален. Можно сразу записать плотность электронов в виде суммы по занятым состояниям:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (3.56)$$

где $\psi_{\mathbf{k}}$ — истинные волновые функции занятых состояний. Мы принимаем, что гамильтониан статический; однако ясно, что можно было бы ввести и зависимость от времени, которая не отличалась бы существенно от той, которая могла бы быть в приближении почти свободных электронов. Легко также разложить плотность заряда в ряд Фурье:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} n_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}. \quad (3.57)$$

Величины $n_{\mathbf{q}}$ — как раз фурье-компоненты экранированной электронной плотности, входящей в расчеты экранирования. Из выражений (3.56) и (3.57) непосредственно следует и выражение для $n_{\mathbf{q}}$:

$$n_{\mathbf{q}} = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} \int \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (3.58)$$

Мы получили таким образом строгое определение экранированной плотности заряда через истинные волновые функции. Обратимся теперь к теории псевдопотенциала и найдем собственные электронные состояния.

В § 5 гл. II мы определили псевдоволновую функцию φ , по которой можно вычислить истинную волновую функцию:

$$\psi_k = (1 - P) \varphi_k. \quad (3.59)$$

Здесь мы добавили к φ индекс, обозначающий то состояние, которому она соответствует. Проекционный оператор P выражается в виде суммы по состояниям внутренних оболочек:

$$P = \sum_{i,j} |t, j\rangle \langle t, j|. \quad (3.60)$$

Сама псевдоволновая функция должна быть получена из уравнения с псевдопотенциалом

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \varphi_k + W \varphi_k = E_k \varphi_k. \quad (3.61)$$

Можно считать, что плотность заряда состоит из двух слагаемых. Естественнo определить $\sum_k \varphi_k^* \varphi_k$ как «плотность псевдозаряда», которая включает как однородный член, так и члены экранирования. Кроме того, ортогонализация (3.59) слегка «продырявит» плотность псевдозаряда вокруг каждого иона; этот добавочный положительный заряд называется *ортогонализационной дыркой*. В обычных расчетах с псевдопотенциалом (например, см. [13]) этот вклад учитывается как дополнительный член в потенциале иона. Здесь же мы учтем его при расчете экранирования. Введение ортогонализационной дырки требует перенормировки волновой функции, так как мы рассчитываем нормированные псевдоволновые функции, а нам требуется знать нормированные истинные волновые функции. Эта перенормировка, однако, не скажется на экранированной плотности в том порядке теории возмущения, до которого мы ее вычисляем.

Известно много применимых форм псевдопотенциала. Одну из таких форм, которая оказывается здесь удобной, можно получить из выражений (2.25) и (2.26). Она определяется через свои матричные элементы, взятые по плоским волнам:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} + \mathbf{q}' | W | \mathbf{k} \rangle &= \langle \mathbf{k} + \mathbf{q}' | V | \mathbf{k} \rangle + \\ &+ \sum_{i,j} (E_k - E_i) \langle \mathbf{k} + \mathbf{q}' | t, j \rangle \langle t, j | \mathbf{k} \rangle, \end{aligned} \quad (3.62)$$

где энергия

$$E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k} \rangle$$

и для наших целей может рассматриваться как энергия нулевого порядка. Мы обозначаем здесь волновой вектор через $\mathbf{q}'$, чтобы не спутать с волновым вектором $\mathbf{q}$ из (3.58). Если подставить этот псевдопотенциал в уравнение (3.61) и точно вычислить псевдоволновую функцию, то точную истинную волновую функцию можно найти из соотношения (3.59). Вместо этого мы будем вычислять здесь псевдоволновую функцию по теории возмущений. В первом порядке по псевдопотенциалу получим

$$\varphi_k = |\mathbf{k}\rangle + \sum_{\mathbf{q}'} \frac{|\mathbf{k} + \mathbf{q}'\rangle \langle \mathbf{k} + \mathbf{q}' | W | \mathbf{k} \rangle}{E_k - E_{k+\mathbf{q}'}}. \quad (3.63)$$

Это выражение первого порядка следует подставить в (3.59), и мы получим истинную волновую функцию в первом порядке теории возмущений по псевдопотенциалу.

В этом месте вопрос о порядках величин приобретает некоторые тонкости и в то же время он очень важен. Матричные элементы W в (3.62) следует считать величинами первого порядка. Однако мы замечаем, что второй член содержит множитель нулевого порядка — энергию E_k . Таким образом, различные матричные элементы псевдопотенциала будут отличаться друг от друга на разность энергий нулевого порядка, умноженную на $\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | P | \mathbf{k} \rangle$. Если мы хотим быть последовательными, мы должны считать матричные элементы проекционного оператора, взятые по плоским волнам, величинами первого порядка. Численно это обычно так и есть, ибо такие матричные элементы оказываются порядка 0,1. Трудности, однако, возникают при определении порядка, которому соответствует проекционный оператор, поскольку квадрат этого оператора равен ему самому: $P^2 = P$. Последнее следует прямо из определения (3.60):

$$PP = \sum_{\alpha, t, \alpha', t'} |\alpha, t\rangle \langle \alpha, t | \alpha', t'\rangle \langle \alpha', t' | = \sum_{\alpha, t} |\alpha, t\rangle \langle \alpha, t | = P.$$

Здесь мы учли ортонормированность состояний внутренних оболочек. Тот же результат получается и для матричных элементов:

$$\sum_{k''} \langle \mathbf{k}' | P | \mathbf{k}'' \rangle \langle \mathbf{k}'' | P | \mathbf{k} \rangle = \langle \mathbf{k}' | PP | \mathbf{k} \rangle = \langle \mathbf{k}' | P | \mathbf{k} \rangle. \quad (3.64)$$

При выводе этого соотношения мы использовали условие полноты

$$\sum_{k''} |\mathbf{k}''\rangle \langle \mathbf{k}''| = 1, \quad (3.65)$$

где суммирование ведется по всем $\mathbf{k}''$.

Результат (3.64) нельзя было бы получить, если бы первоначальная сумма содержала энергетический знаменатель типа $E_k - E_{k''}$. Дело в том, что состояния внутренних оболочек сильно локализованы, и сумма в (3.64) сходится довольно медленно. Таким образом,

компактность внутренних оболочек, ведущая к малости величин $\langle \mathbf{k}' | P | \mathbf{k} \rangle$, означает, что в (3.64) должно быть много членов; такова численная причина эквивалентности исходного и окончательного выражений в (3.64). Наличие энергетического знаменателя обрезало бы сумму так, что порядок величины

$$\frac{\sum_{\mathbf{k}''} \langle \mathbf{k}' | P | \mathbf{k}'' \rangle \langle \mathbf{k}'' | P | \mathbf{k} \rangle}{E_{\mathbf{k}''} - E_{\mathbf{k}}}$$

соответствовал бы произведению $1/E_F$ на величину второго порядка. При этом порядок каждого члена суммы пришлось бы рассматривать отдельно, а это нельзя сделать столь систематически, как нам бы хотелось.

Теперь мы в состоянии вычислить волновую функцию через псевдоволновую функцию (3.63) первого порядка. Выпишем сначала все четыре члена, которые мы должны получить:

$$\psi_{\mathbf{k}} = |\mathbf{k}\rangle - P|\mathbf{k}\rangle + \sum_{\mathbf{q}'} \frac{|\mathbf{k} + \mathbf{q}'\rangle \langle \mathbf{k} + \mathbf{q}' | W | \mathbf{k} \rangle}{E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k} + \mathbf{q}'}} - \sum_{\mathbf{q}'} \frac{P|\mathbf{k} + \mathbf{q}'\rangle \langle \mathbf{k} + \mathbf{q}' | W | \mathbf{k} \rangle}{E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k} + \mathbf{q}'}}.$$

Вследствие зависимости энергетического знаменателя от $\mathbf{k} + \mathbf{q}'$ последняя сумма будет сходиться быстро и даст член второго порядка. Мы можем опустить его в наших вычислениях электронной плотности в первом порядке по псевдопотенциалу. Сохраняя только первые три члена, мы можем вычислить также $\psi_{\mathbf{k}}^*$. При этом важно обратить внимание на неэрмитовость псевдопотенциала, которая ясно видна из (3.62), т. е. благодаря зависимости $E_{\mathbf{k}}$ во втором члене справа от волнового вектора

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle^* \neq \langle \mathbf{k} | W | \mathbf{k} + \mathbf{q} \rangle.$$

Мы получаем

$$\psi^* = \langle \mathbf{k} | - \langle \mathbf{k} | P + \sum_{\mathbf{q}''} \frac{\langle \mathbf{k} + \mathbf{q}'' | W | \mathbf{k} \rangle^*}{E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k} + \mathbf{q}''}} \langle \mathbf{k} + \mathbf{q}'' |.$$

Теперь можно сразу найти $n_{\mathbf{q}}$ по формуле (3.58), замечая, что, например,

$$\langle \mathbf{k} | e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} P | \mathbf{k} \rangle = \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | P | \mathbf{k} \rangle,$$

тогда

$$n_{\mathbf{q}} = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} \left(-\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | P | \mathbf{k} \rangle - \langle \mathbf{k} | P | \mathbf{k} - \mathbf{q} \rangle + \langle \mathbf{k} | P e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} P | \mathbf{k} \rangle + \right. \\ \left. + \frac{\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle}{E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k} + \mathbf{q}}} + \frac{\langle \mathbf{k} - \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle^*}{E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k} - \mathbf{q}}} + \text{Члены второго порядка} \right). \quad (3.66)$$

Третий член нельзя свернуть, как в (3.64), хотя, проводя разложение и используя (3.65), нетрудно убедиться, что он первого порядка

$$\begin{aligned} & \langle \mathbf{k} | P e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} P | \mathbf{k} \rangle = \\ & = \sum_{\mathbf{q}' \mathbf{q}''} \langle \mathbf{k} | P | \mathbf{k} + \mathbf{q}' \rangle \langle \mathbf{k} + \mathbf{q}' | e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} | \mathbf{k} + \mathbf{q}'' \rangle \langle \mathbf{k} + \mathbf{q}'' | P | \mathbf{k} \rangle = \\ & = \sum_{\mathbf{q}'} \langle \mathbf{k} | P | \mathbf{k} + \mathbf{q}' \rangle \langle \mathbf{k} + \mathbf{q}' + \mathbf{q} | P | \mathbf{k} \rangle. \end{aligned} \quad (3.67)$$

Здесь нет множителя, ускоряющего сходимость суммы, поэтому можно ожидать, что ее величина будет первого порядка малости. Рассмотрим теперь этот член приближенно. Заметим, что k всегда будет меньше k_F , а интересующие нас q — того же порядка величины (хотя q' при суммировании оказываются большими). Таким образом, если состояния внутренних оболочек сильно локализованы, то замена $\mathbf{k}$ на $\mathbf{k} - \mathbf{q}$ во втором сомножителе под знаком суммы в (3.67) не приведет к большой ошибке. Тогда свертка (3.64) оказывается возможной, и мы имеем

$$\langle \mathbf{k} | P e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} P | \mathbf{k} \rangle \approx \langle \mathbf{k} | P | \mathbf{k} - \mathbf{q} \rangle. \quad (3.68)$$

Теперь можно получить приближенное выражение для отвечающей ортогонализационным членам плотности заряда, которое применимо в случае достаточно компактных сердцевин ионов.

Используя (3.68), мы приходим от (3.66) к выражению

$$n_q \approx \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} \left(-\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | P | \mathbf{k} \rangle + \frac{\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle}{E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k} + \mathbf{q}}} + \frac{\langle \mathbf{k} - \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle^*}{E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k} - \mathbf{q}}} \right). \quad (3.69)$$

Так как сумма содержит члены как $-\mathbf{k}$, так и $\mathbf{k}$, то в последнем члене (3.69) $\mathbf{k}$ можно заменить на $-\mathbf{k}$, не совершив при этом ошибки, т. е.

$$\frac{\langle -\mathbf{k} - \mathbf{q} | W | -\mathbf{k} \rangle^*}{E_{-\mathbf{k}} - E_{-\mathbf{k} - \mathbf{q}}} = \frac{\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle}{E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k} + \mathbf{q}}}; \quad (3.70)$$

отсюда мы убеждаемся, что вклады последних двух членов в (3.69) одинаковы. Первый член в (3.69), очевидно, соответствует фурье-компонентам ортогонализационной дырки.

Для наших целей удобнее будет объединить первые два члена, приведя их к общему знаменателю, и записать [используя также (3.70)]

$$n_q = \frac{1}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W^+ | \mathbf{k} \rangle + \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle}{E_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k} + \mathbf{q}}}, \quad (3.71)$$

где сопряженный псевдопотенциал W^+ определяется как

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W^+ | \mathbf{k} \rangle &= \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle + (E_{\mathbf{k} + \mathbf{q}} - E_{\mathbf{k}}) \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | P | \mathbf{k} \rangle = \\ &= \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | V | \mathbf{k} \rangle + \sum_{t, j} (E_{\mathbf{k} + \mathbf{q}} - E_t) \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | t, j \rangle \langle t, j | \mathbf{k} \rangle. \end{aligned}$$

Сравнивая это выражение с (3.62), мы видим, что сопряженный псевдопотенциал оказывается таким же, как и обычный псевдопотенциал, за исключением того, что энергия E_{k+q} в последнем члене определяется по волновому вектору, стоящему в матричном элементе проекционного оператора слева, а не справа.

При экранировании обычных потенциалов нет различия между прямым и сопряженным потенциалами, так что в выражении, соответствующем (3.71), оба члена в числителе одинаковы и на самом деле их можно вынести из-под знака суммы. Из-за зависимости псевдопотенциала от k матричные элементы в (3.71) нельзя вынести из-под знака суммы, и эта сумма должна определяться численными методами. Вычислив сумму и найдя соответствующий экранированный потенциал, мы сможем определить экранированный форм-фактор, который стремится к $-2/3 E_F$ при $q \rightarrow 0$, точно так же, как и $-4\pi Ze^2/[q^2 \Omega_0 \epsilon(q)]$.

В этом месте можно при вычислении псевдопотенциала воспользоваться локальной аппроксимацией. Тогда локальный псевдопотенциал отождествляется с величиной

$$\frac{\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle + \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle}{2}$$

(для двух состояний $|\mathbf{k}\rangle$ и $|\mathbf{k} + \mathbf{q}\rangle$ с одной энергией эта сумма равна просто $\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle$), и экранированный псевдопотенциал получается из неэкранированного простым делением на диэлектрическую проницаемость Хартри. При таком подходе важно, чтобы потенциал ортогонализационной дырки не был включен в неэкранированный псевдопотенциал; учет ортогонализационной дырки в неэкранированном потенциале противоречил бы независимости псевдопотенциала от k и привел бы к неправильному предельному значению при малых q .

Расчет экранирования в переходных металлах еще более усложнен гибридизацией. Из выражения (2.84) мы видим, что истинную волновую функцию можно записать через псевдоволновую функцию, полученную по теории возмущений:

$$|\psi_k\rangle = |\varphi_k\rangle - \sum_{\alpha} |\alpha\rangle \langle \alpha | k \rangle - \sum_d |d\rangle \langle d | k \rangle + \sum_d \frac{|d\rangle \langle d | \Delta | k \rangle}{E_d - E_k}.$$

Первые три члена имеют совершенно тот же вид, что и в случае простых металлов, когда d -состояния считаются принадлежащими сердцевине иона, поэтому соответствующие вклады в поле экранирования получаются аналогичным же образом. Новым, однако, является последний член, возникающий из-за гибридизации, и он дает дополнительный вклад в экранирующий потенциал. Кроме того, мы уже раньше отмечали необходимость пересчитать состоя-

ния d -типа, учтя с помощью теории возмущений подмешивание плоских волн к атомным d -состояниям. Эти изменения также дают вклад в экранированную плотность $n(\mathbf{r})$.

Легко видеть, что если незэкранированный потенциал принимается в виде суперпозиции потенциалов свободных ионов (с учетом в каждом ионе атомных d -состояний), то мы получаем первый вклад в n_q , идентичный тому, который дается выражением (3.71), если W — псевдопотенциал переходного металла [см. (2.80)]:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle = & \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | V | \mathbf{k} \rangle + \sum_{\alpha} (E_k - E_{\alpha}) \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \alpha \rangle \langle \alpha | \mathbf{k} \rangle + \\ & + \sum_d (E_k - E_d) \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | d \rangle \langle d | \mathbf{k} \rangle + \sum_d (\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | d \rangle \langle d | \Delta | \mathbf{k} \rangle + \\ & + \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \Delta | d \rangle \langle d | \mathbf{k} \rangle), \end{aligned} \quad (3.72)$$

причем выражение для $\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W^+ | \mathbf{k} \rangle$ имеет тот же вид, что и (3.72), только вместо E_k в нем стоит E_{k+q} . Кроме того, мы получаем члены гибридизации, обусловленные как подмешиванием атомных d -состояний к состояниям с волновым вектором k , так и подмешиванием плоских волн к d -состояниям.

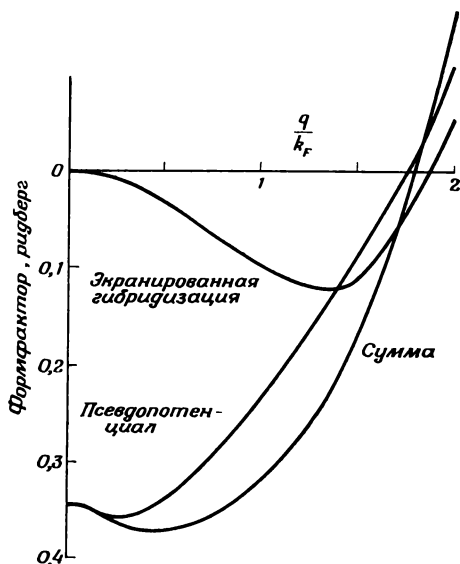
Нет ничего удивительного в том, что последние два вклада в значительной мере компенсируют друг друга. Видимо, проще всего это понять, рассматривая детерминанты Слэтера. Представим себе сначала состояния, определенные без гибридизации. Электронную плотность тогда можно найти через детерминант Слэтера, содержащий состояния k - и d -типа. Если мы теперь введем гибридизацию, то некоторые волновые функции d -типа добавятся к каждому k -состоянию (и наоборот). Это соответствует, однако, сложению одной строки детерминанта, умноженной на постоянную, с другими строками, что не меняет ни значения детерминанта, ни результирующей электронной плотности. Таким образом, если данное d -состояние занято, единственный вклад в экранирующую плотность возникает из-за подмешивания плоских волн, соответствующих незанятым k -состояниям; все другие вклады сокращаются. Окончательная поправка к экранирующей плотности [мы снова используем приближение компактных внутренних оболочек, из которого следует соотношение (3.68), и соответствующую аппроксимацию для d -состояний], как найдено в работе [14], имеет вид

$$n_q^{\text{гипр}} = \sum_{\substack{d \\ k > k_F}} \left[\frac{2 \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \Delta | d \rangle \langle d | \Delta | \mathbf{k} \rangle}{(E_d - E_k)(E_k - E_{k+q})} - \frac{\langle \mathbf{k} | \Delta | d \rangle \langle d | \Delta | \mathbf{k} \rangle}{(E_d - E_k)^2} \right]. \quad (3.73)$$

Примерно такого результата и следовало ожидать; об этом говорят и характерная область суммирования, и квадратичная зависимость от Δ , и энергетические знаменатели, однако детальный вид выражения, (3.73) угадать было бы трудно. Аналогичный анализ для системы с незанятыми d -состояниями довольно естественно

приводит к тому же выражению, но с противоположным знаком и суммированием по области $k < k_F$ вместо суммирования по области $k > k_F$. Удивительно, что в обоих случаях в формулы не входит сингулярная сумма из-за резонанса, а суммирование проводится лишь по интервалу энергии, в котором, как мы ожидаем, теория возмущений должна быть применима.

Электронной плотности (3.73) отвечает дополнительный потенциал, который в принципе должен быть добавлен к потенциалу V , входящему в псевдопотенциал. Удобнее, однако, объединить этот



Фиг. 93. Вычисленный формфактор псевдопотенциала для меди, экранированный формфактор гибридизации для меди и их сумма [14].

дополнительный потенциал и его экранировку с членом гибридизации. Это легко сделать, просто разделив (3.73) на хартриевскую диэлектрическую проницаемость; получающийся экранированный член можно добавить к члену гибридизации, что дает *экранированную гибридизацию*, показанную в случае меди на фиг. 93. Заметим, что экранирование привело к полной компенсации формфактора гибридизации при больших длинах волн. Этот формфактор экранированной гибридизации можно добавить к формфактору экранированного псевдопотенциала, также показанного на фиг. 93, и в результате мы получим полный формфактор псевдопотенциала для меди, изображенный на фиг. 65. Именно этот формфактор непосредственно входит в расчеты электронных свойств.

5. Учет обмена и корреляции

Описанная нами теория самосогласованного поля была обобщена Коном и Шэмом [15] на случай учета обменных и корреля-

ционных эффектов. Точная формулировка проблемы приведет нас к функции отклика, которую можно выразить через параметры, фигурирующие в теории поля, по крайней мере в предельном случае высоких плотностей электронов. В этих же рамках мы сможем также наметить несколько более интуитивные подходы к той же проблеме.

Мы начнем со связи функции отклика с полной энергией системы. Как было доказано Хюэнбергом и Коном [16], полную энергию основного состояния электронного газа в присутствии приложенного статического потенциала $V^0(\mathbf{r})$ можно записать в виде *функционала* от локальной плотности электронов $n(\mathbf{r})$. Именно,

$$E = \int V^0(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d\tau + \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\tau d\tau' + T[n(\mathbf{r})] + E_{\text{обм. кор}}[n(\mathbf{r})]. \quad (3.74)$$

Первый член соответствует взаимодействию между электронным газом и приложенным потенциалом, второй член представляет прямое кулоновское взаимодействие между электронами, а $T[n(\mathbf{r})]$ определяется как кинетическая энергия системы невзаимодействующих электронов плотности $n(\mathbf{r})$. Последний член является универсальным функционалом электронной плотности, который зависит от приложенного потенциала только через $n(\mathbf{r})$ и объединяет обменные и корреляционные эффекты. Выражение (3.74) можно рассматривать как точное выражение для энергии основного состояния. Однако от него весьма мало прока, пока мы не выясним, как должны вычисляться неизвестные функционалы.

Снова мы будем интересоваться слабым приложенным потенциалом и постараемся найти линейный отклик системы. Из-за наличия в (3.74) нелинейных по плотности членов желательно записать приложенный потенциал (который является действительной величиной) в виде

$$V^0(\mathbf{r}) = V_q^0 e^{iq \cdot \mathbf{r}} + V_q^{0*} e^{-iq \cdot \mathbf{r}}. \quad (3.75)$$

Тогда плотность системы будет содержать линейную реакцию и ее можно записать как

$$n(\mathbf{r}) = n_0 + n_q e^{iq \cdot \mathbf{r}} + n_q^* e^{-iq \cdot \mathbf{r}}, \quad (3.76)$$

где n_0 — однородная плотность в отсутствие внешнего потенциала. Это выражение нужно подставить в (3.74). Первый член вычисляется сразу же. Выполняя интегрирование во втором члене, заменим переменные интегрирования на $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$ и $\mathbf{r}'$. В последних двух членах можно вычислить функциональные производные и записать эти функционалы в виде разложений по степеням n_q . Члены низшего порядка должны быть квадратичными, так как зависимости

от знака n_q быть не должно. В результате

$$E = E_0 + \Omega (n_q^* V_q^0 + n_q V_q^{0*}) + \Omega \left(-\frac{4\pi e^2}{q^2} \right) n_q^* n_q + 2\Omega T_q n_q^* n_q + 2\Omega E_q n_q^* n_q, \quad (3.77)$$

где T_q и E_q — функциональные производные соответствующих членов. Они являются обыкновенными функциями q . Это выражение точно до второго порядка по V_q^0 .

Теперь мы можем непосредственно связать флуктуацию плотности с приложенным потенциалом. Заметим, что в состоянии равновесия полная энергия стационарна относительно изменений n_q , т.е.

$$\frac{\partial E}{\partial n_q} = \frac{\partial E}{\partial n_q^*} = 0.$$

Дифференцируя энергию по n_q^* и разрешая уравнение относительно n_q , находим

$$n_q = F(q) V_q^0,$$

где

$$F(q) = -\frac{1}{4\pi e^2/q^2 + 2T_q + 2E_q}. \quad (3.78)$$

Таким образом, мы выразили функцию отклика через параметры T_q и E_q , т.е. параметры, описывающие электронный газ.

Заметим, что величину T_q можно найти сразу же. Действительно, если мы повторим тот же анализ, но без учета вкладов обмена и корреляции, то выражение (3.78) с $E_q = 0$ можно отождествить с функцией отклика в приближении Хартри. Сравнивая ее с величинами (3.29) и (3.53), находим

$$T_q = \left[\frac{1-\eta^2}{2\eta} \ln \left| \frac{1+\eta}{1-\eta} \right| + 1 \right]^{-1} \frac{1}{n(\xi)}, \quad (3.79)$$

где снова

$$\eta = \frac{q}{2k_F},$$

а $n(\xi)$ — плотность состояний для энергии Ферми. Таким образом, мы вернулись к функции отклика в приближении Хартри, однако теперь мы можем улучшить этот результат, оценив вклад E_q . Кон и Шэм показали, что, если возмущающий потенциал меняется достаточно медленно (т.е. если q достаточно мало), правильные значения для обменной и корреляционной энергий можно вычислить локально, как для свободного электронного газа:

$$E_{\text{обм. кор}}[n(\mathbf{r})] \approx \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{обм. кор}}(n(\mathbf{r})) d\tau,$$

где $\varepsilon_{\text{обм. кор}}(n)$ — обменная и корреляционная энергии на электрон в однородном электронном газе плотностью n . Разлагая $n\varepsilon_{\text{обм. кор}}$

вблизи n_0 , можно вычислить интеграл и определить E_q . В этом случае

$$\lim_{q \rightarrow 0} E_q = \frac{1}{2} \frac{d^2}{dn^2} [n \epsilon_{\text{обм. кор}}(n)]|_{n=n_0}.$$

Энергия $\epsilon_{\text{обм. кор}}$ была вычислена для электронного газа высокой плотности [42]. Хотя плотность электронного газа в металле недостаточно высока, чтобы это предельное выражение для $\epsilon_{\text{обм. кор}}$ было справедливо, однако его можно использовать как приближение. В частности, для одного только обмена находим просто (см. § 1 гл. V)

$$\lim_{q \rightarrow 0} E_q (\text{обмен}) = -\frac{\pi e^2}{2k_F^2}. \quad (3.80)$$

Таким образом, используя в (3.78) выражения (3.79) и (3.80), получаем функцию отклика, учитывающую обмен для длинноволновых возмущений.

Кон и Шэм сопоставили такой подход с методом самосогласованного поля. Заметим, что если мы снова проведем вывод (3.74)—(3.77) в приближении Хартри, заменив, однако, кулоновский потенциал, действующий на электрон со стороны других электронов, эффективным потенциалом

$$e\phi(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \rightarrow V_{\text{эфф}}(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + 2E_{q \rightarrow 0}(\mathbf{r}), \quad (3.81)$$

то придем (с точностью до константы) как раз к выражению (3.77), из которого была получена функция отклика при малых q . Таким образом, введя эффективный потенциал в виде (3.81), мы можем дальше пользоваться приближением самосогласованного поля. Мы можем вычислить одноэлектронные собственные функции, которые дадут нам правильные выражения для флуктуаций плотности и изменения энергии системы, вызванного введением возмущающего потенциала.

Мы, однако, не получим аналога теоремы Купмэнса, который позволил бы нам понять, что означают индивидуальные одноэлектронные собственные энергии. Таким образом, смысл расчета зонной структуры, основанного на приближении самосогласованного поля, для обмена далеко не ясен, и в этом месте возможны недоразумения. Недавно были выполнены расчеты зонной структуры с использованием потенциала, который получается из (3.80) и (3.81). Этот потенциал называется *обменным потенциалом Кона — Шэма*. Значительно раньше Слэтер [17] предложил обменный потенциал, который больше полученного здесь в $2/3$ раза. В рамках формализма функции плотности отклика, которую мы здесь получили, подход Слэтера должен давать неточное распределение плотности; однако, когда вычисляется полная энергия каким-либо другим методом, в выражении (3.77) следует брать E_q , определяемое по формуле

Кона — Шэма, но с несколько отличным значением n_q . Таким образом, метод Слэтера требует дополнительной поправки (подобной поправке на электрон-электронные взаимодействия, учитываемые дважды), когда полная энергия вычисляется с помощью параметров типа параметров Хартри. Подход Слэтера эквивалентен усреднению истинного обменного потенциала (который зависит от энергии) по занятым состояниям, тогда как Кон и Шэм берут потенциал, отвечающий энергии Ферми. Таким образом, можно утверждать, что параметры Хартри, полученные по методу Слэтера, дают лучшее описание истинной зонной структуры в целом, тогда как метод Кона и Шэма более подходит для описания зон вблизи энергии Ферми. В любом случае интерпретация параметров типа Хартри как одноэлектронных энергий плохо обоснована.

Эффективный потенциал обмена и корреляции имеет смысл также и при рассмотрении атомных систем. Оригинальный подход Кона — Шэма в отличие от рассмотрения, приведенного здесь, не был основан на теории линейного отклика (на этой теории не основывался фактически и метод Слэтера). Однако предположение о медленном изменении, т. е. о малых q , привело после минимизации энергии к обменному потенциалу, пропорциональному $[n(\mathbf{r})]^{1/3}$, где $n(\mathbf{r})$ — полная плотность. С таким обменным потенциалом энергию основного состояния атома можно рассчитать столь же просто, как и в методе Хартри, однако теперь будет учтен и обмен. Единственной аппроксимацией здесь является предположение о медленном изменении плотностей как функции координат. Для свободного атома это предположение, однако, довольно серьезно. Кон и Шэм распространили свою теорию также и на возбужденные состояния, в частности, использовали ее для определения теплоемкости газа свободных электронов. Этот расчет потребовал введения дополнительных параметров, и в настоящее время ценность его не вполне ясна.

Кон и Шэм отмечали, что более точный расчет по сравнению с рассмотренным выше методом Хартри можно сделать в рамках теории Хартри — Фока. Они указали, что в $E_{\text{обм. кор}} [n(\mathbf{r})]$ можно было бы выделить обменный член и член корреляции. Корреляционный член можно было бы разложить по малым флуктуациям так же, как мы разлагали выше обменный и корреляционный члены. Это привело бы к эффективному потенциалу для корреляций, который мог бы быть включен в метод Хартри — Фока. В рамках такого подхода как кинетическую энергию, так и обменную можно рассчитать точно. Разлагать в ряд приходится только корреляционную энергию. Ма и Бракнер [18] использовали недавно такой подход с целью попытаться улучшить значения рассчитанных энергий для свободных атомов. Они разложили величину E_q (корреляционную ее часть) по q . Результат для члена нулевого порядка они взяли из более раннего рассмотрения однородного свободного

электронного газа, а член, пропорциональный q^2 , вычислили с помощью методов теории поля для электронного газа высокой плотности. Это не привело к улучшению согласия с экспериментальными данными для свободных атомов, вероятно, в силу того, что флуктуации плотности слишком велики.

Можно, однако, включить член с q^2 , который они нашли в (3.78), если учесть также в E_q (обмен) член, квадратичный по q . Этот обменный вклад в E_q был получен Ортенбюргер¹⁾. Если сложить его с членом в (3.80) при $q = 0$, мы получим

$$E_q (\text{обмен}) = -\frac{\pi e^2}{2k_F^2} - 0,154 \frac{e^2}{k_F^2} \left(\frac{q}{k_F} \right)^2 + \dots \quad (3.82)$$

Вклад корреляций, найденный Ма и Бракнером, в наших обозначениях можно записать в виде

$$E_q (\text{корреляции}) = -0,154 \frac{me^4}{\hbar^2 k_F^3} + 0,338 \frac{e^2}{k_F^2} \left(\frac{q}{k_F} \right)^2 + \dots \quad (3.83)$$

Если подставить выражения (3.82) и (3.83), а также (3.79) в (3.78), мы получим функцию отклика до члена q^2 в знаменателе. Этот результат точно содержит первые члены разложения по e^2 , т. е. как раз соответствует пределу высокой плотности.

В духе самосогласованного разложения для описания обмена и корреляции такой подход должен показаться наиболее точным из всех, которые можно использовать в настоящее время. Однако ни разложение в пределе высокой плотности, ни разложение по q/k_F не годится для металла, так что может оказаться предпочтительным пользоваться приближением низшего порядка — приближением Хартри, а не разложениями (3.82) и (3.83).

Возвращаясь снова к точному выражению для E_q , которое можно было бы использовать, будь оно известно, мы видим, что для определения диэлектрической проницаемости системы есть два пути. Вероятно, простейший из них состоял бы в том, чтобы искать такую функцию $\epsilon(q)$, для которой величина $V_q^0/\epsilon(q)$ оказалась бы полным потенциалом, включающим эффективный потенциал обмена и корреляции; именно этот потенциал должен был бы «видеть» электрон в приближении самосогласованного поля. После несложных преобразований получаем, что эта диэлектрическая проницаемость должна иметь вид

$$\epsilon(q)_{\text{обм. кор}} = 1 - \left(\frac{4\pi e^2}{q^2} + 2E_q \right) X(q), \quad (3.84)$$

где X определяется выражением (3.53). Выражение (3.84) не слишком отличается от выражения для диэлектрической проницаемости Хартри. Если включен лишь один обмен согласно (3.80) или (3.82), то легко видеть, что поправка, обусловленная E_q , мала при малых q ,

¹⁾ Частное сообщение.

но становится существенной, когда $q \approx 2k_F$. Однако для столь больших q истинная диэлектрическая проницаемость должна быть в любом случае близка к единице. Таким образом, включение самосогласованного поля для обмена не слишком изменяет расчет энергетических зон и вследствие неопределенности в значениях параметров типа параметров Хартри успех от введения этих поправок не очевиден.

Вместо этого можно определить диэлектрическую проницаемость через потенциал, действующий на пробный заряд, помещенный в электронный газ в присутствии слабого внешнего потенциала. Тогда мы учтем лишь прямое кулоновское взаимодействие, а не эффективный потенциал обмена и корреляции. Такая диэлектрическая константа очень заметно отличается от диэлектрической проницаемости Хартри, однако соответствующий потенциал никак не входит в расчет зонной структуры. Возможно, что именно сходство между (3.84) и диэлектрической проницаемостью Хартри как раз и делает обычные расчеты энергетических зон столь точными.

§ 5. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Мы начнем с рассмотрения оптических свойств металлов. Затем будут получены результаты, касающиеся межзонного оптического поглощения и в равной мере пригодные для полупроводников и изоляторов.

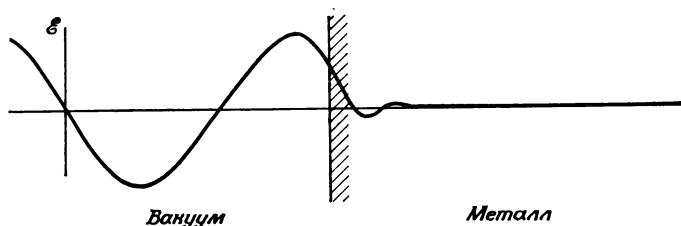
1. Проникновение света в металл

Вычисление отклика металла на прохождение световых волн представляет собой трудную кинетическую задачу, что связано в основном с геометрическими сложностями. Даже когда мы рассматриваем плоскополяризованную волну, отражающуюся от полубесконечного металла, распределение полей в металле не так уж просто и правильное вычисление самосогласованного отклика довольно сложно. Мы воспользуемся простой геометрией, показанной на фиг. 94, и обсудим распределение полей и токов внутри металла.

Примем, что в простом металле отклик описывается проводимостью, которая может зависеть от частоты, но не зависит от волнового вектора. Сделав это предположение, мы фактически утверждаем, что поле мало изменяется на средней длине свободного пробега электрона. В конце мы проверим наш результат и увидим, при каких условиях это действительно справедливо. В соответствии с таким предположением ток в некоторой точке можно записать как

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}.$$

Токи и поля меняются с частотой ω , и проводимость σ может быть функцией ω . Эту зависимость мы получим из приближенного решения кинетического уравнения. Сейчас задача состоит в решении уравнений Максвелла. Для поперечного электрического поля, рассматриваемого здесь, не происходит накопления зарядов



Фиг. 94. Схематический график пространственных изменений электрического поля в некоторый момент времени при отражении света от поверхности металла.

и поэтому уравнение Пуассона не дает нам никакой информации. Если нет накопления заряда, то

$$\nabla \mathcal{E} = 0.$$

Уравнения Максвелла приводят к уравнению для векторного потенциала $\mathbf{A}$:

$$\nabla^2 \mathbf{A} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{A} = -\frac{4\pi}{c} \mathbf{j}.$$

Замечая, что

$$\mathcal{E} = -\left(\frac{1}{c}\right) \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t},$$

находим

$$\nabla^2 \mathcal{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathcal{E} = \frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial \mathbf{j}}{\partial t}.$$

Если принять, что временные и пространственные изменения определяются множителем $e^{i(q \cdot r - \omega t)}$, и заменить $\mathbf{j}$ выражением через электрическое поле, следующим из кинетического уравнения, то мы получим

$$-q^2 \mathcal{E} + \frac{\omega^2}{c^2} \mathcal{E} = -\frac{4\pi i \omega}{c^2} \sigma \mathcal{E}.$$

Это уравнение не имеет таких решений, для которых q , и ω были бы действительны одновременно (за исключением случая, когда σ — чисто мнимая величина). Это обстоятельство есть, конечно, отражение того факта, что среда с потерями не может пропускать свет без затухания. Так как отражающийся свет имеет заданную действительную частоту, то решение существует только для комплекс-

ных волновых векторов. Разрешив это уравнение относительно q , получим

$$q = \frac{\omega}{c} \left(1 + \frac{4\pi i \sigma}{\omega} \right)^{1/2}. \quad (3.85)$$

Так как q — величина комплексная, то мы видим, что волна экспоненциально затухает в глубь металла. Величина $1 + 4\pi i \sigma / \omega$ есть, как уже было показано в (3.39), комплексная диэлектрическая проницаемость, но в данном случае она описывает отклик на колебания поперечного электрического поля. Квадратный корень из нее называется *комплексным показателем преломления*.

Для металла при оптических частотах проводимость σ много больше, чем ω , и поэтому под корнем в уравнении (3.85) можно оставить только второе слагаемое. Таким образом, и мнимая, и действительная части q равны $\sqrt{2\pi\omega\sigma/c^2}$. Поле в металле затухает на расстоянии порядка обратной величины действительной части q . Эта обратная величина называется *классической глубиной скин-слоя*:

$$\delta = \frac{c}{\sqrt{2\pi\omega\sigma}}.$$

Теперь мы должны вернуться к вопросу: можно ли считать предположение о медленности изменений поля на средней длине свободного пробега оправданным? В обычных металлах при комнатной температуре длина свободного пробега электронов мала по сравнению с классической глубиной скин-слоя. Таким образом, в большинстве случаев наше предположение оказывается самосогласованным, а решение — справедливым.

С другой стороны, при низких температурах длина свободного пробега может оказаться больше глубины скин-слоя. В этом случае задача становится гораздо более сложной. Попробуем сначала ввести зависимость проводимости от волнового вектора, как мы это делали при вычислении экранирования. Полученное выражение можно аналитически продолжить в область комплексных волновых векторов и попытаться применить его непосредственно к затухающей в металле волне. Такое решение действительно возможно для электромагнитной волны в металле, однако следует сделать дополнительные предположения. Для распространяющейся плоской волны разумно предполагать, что токи и поля имеют одинаковые координатные зависимости. Для затухающей волны вблизи поверхности металла такое предположение довольно далеко от истины. Присутствие поверхности изменяет, вообще говоря, распределение токов и полей, и для решения кинетической задачи оказывается необходимым вернуться к уравнению Больцмана. Сразу же, однако, можно заметить, что поле ограничивается очень тонким слоем вблизи поверхности. Тогда лишь те электроны, которые движутся почти параллельно поверхности, дадут основной вклад в проводи-

мость. Это приведет к изменению распределения поля близ поверхности; такое явление называется *аномальным скин-эффектом*.

Пиппард [19] предложил качественное рассмотрение этой ситуации, выделив область поверхности Ферми, в которой электроны дают эффективный вклад в ток, и отбросив вклад остальных электронов. Это так называемая *концепция неэффективности*. Расчет эффекта для поверхности Ферми эллипсоидальной формы был выполнен в работе [20]. Оказывается, что отклик системы позволяет измерить кривизну эффективного участка поверхности Ферми, так как именно эта кривизна и определяет число эффективных электронов. Аномальный скин-эффект интересен сам по себе, но его анализ не является целью, которую мы преследуем.

В отсутствие аномального скин-эффекта задача об оптических свойствах делится четко на две части. Для данной частотной зависимости проводимости можно сшить волны, распространяющиеся в пространстве вне материала, с волнами, затухающими в материале. Мы получим точное выражение для коэффициента отражения через комплексную проводимость. Подобным же образом можно вычислить и коэффициент прохождения через тонкую металлическую пленку. Измерение этих двух величин позволяет нам определить как действительную, так и мнимую части проводимости. Эта сторона задачи представляет собой часть классической теории оптических свойств.

Вторая часть задачи состоит в определении комплексной проводимости, исходя из свойств реальных материалов. Этот вопрос входит в сферу физики твердого тела, и именно им мы будем заниматься в дальнейшем.

2. Проводимость в оптическом диапазоне частот

В общем случае поглощенная световая энергия выделяется в проводнике в виде джоулева тепла, которое равно произведению тока на электрическое поле в той же точке. Когда мы можем определить локальную проводимость, как это было сделано здесь, ток будет равен произведению проводимости σ на электрическое поле. Джоулево тепло зависит только от компоненты тока, находящейся в фазе с электрическим полем, и поэтому определяется лишь действительной частью проводимости. Для действительной части проводимости в случае газа свободных электронов в п. 2 § 4 было получено следующее выражение:

$$\operatorname{Re} [\sigma(0, \omega)] = \frac{\sigma_0}{1 + \omega^2 \tau^2}.$$

Использование этой формулы соответствует теории оптического поглощения Друде и дает хорошее согласие с экспериментом в случае поглощения длинных волн в простых металлах.

Этот результат, конечно, применим только в случае газа свободных электронов. В реальных металлах, а также в полупроводниках и изоляторах нас интересует отклик более сложной системы и требуется более общая формулировка.

Сначала проведем вычисления для системы невзаимодействующих электронов с произвольным спектром одноэлектронных состояний. Здесь оказывается возможным компактное описание состояний системы и, что более важно, простое ее описание в присутствии поля. Введем классическое электрическое поле

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 e^{i(q \cdot r - \omega t)},$$

где вектор $\mathcal{E}_0$ постоянен и перпендикулярен $\mathbf{q}$, и будем искать отклик в такой же форме. Трудность в случае неоднородной системы, например периодической решетки, заключается в том, что приложенное поле определенного вида вызывает отклики с такой же временной зависимостью, но с пространственной периодичностью системы. Такие токи не дают вклада в поглощение энергии, так как усредненное по пространству произведение $\mathcal{E} \cdot \mathbf{j}$ окажется в этом случае равным нулю. Тем не менее для взаимодействующих электронов плотность зарядов, созданная этими токами, приводит к возникновению потенциала, который вместе с приложенным полем вызывает переходы между разными электронными состояниями и тем самым приводит к поглощению. Как мы увидим в п. 4 настоящего параграфа, указанный эффект очень мал. Нужно отметить, что эту коварную тонкость очень легко упустить из виду, как это в действительности и было в течение многих лет и часто случается до сих пор. В теории твердого тела с такими деталями следует быть очень осторожным, особенно в тех случаях, когда, казалось бы, хорошая теория не согласуется с экспериментом.

Для невзаимодействующих электронов нет необходимости делать различие между приложенным и полным электрическими полями. Простейший способ учета электромагнитного поля состоит в замене оператора импульса в гамильтониане оператором

$$\mathbf{p} - (-e) \frac{\mathbf{A}}{c},$$

где $\mathbf{A}$ — векторный потенциал, равный

$$\mathbf{A}_0 e^{i(q \cdot r - \omega t)}$$

и

$$\mathcal{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}.$$

Как и ранее, мы обозначаем заряд электрона через $-e$. В интересующих нас ситуациях вектор $\mathbf{q}$ настолько мал, что им можно всегда пренебречь. Написав часть гамильтониана, соответствующую кинетической энергии, получим, что в первом порядке по полю воздей-

ствие электромагнитной волны на систему описывается гамильтонианом

$$H_1 = -\frac{ie\hbar}{mc} \mathbf{A} \cdot \nabla = -\frac{e\hbar}{m\omega} \mathcal{E} \cdot \nabla. \quad (3.86)$$

Для возмущения такого вида можно искать отклик системы, используя матрицу плотности, исходя, однако, из одноэлектронных волновых функций ψ_k , а не из плоских волн:

$$\rho_{k'h}(t) = \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \psi_k^*(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) \psi_h(\mathbf{r}')$$

и

$$H_{1k'h} = -\frac{e\hbar}{m\omega} \mathcal{E} \cdot \int d\mathbf{r} \psi_k^*(\mathbf{r}) \nabla \psi_h(\mathbf{r}).$$

Матричный элемент $H_{1k'h}$ без множителя $\mathcal{E}$ называется *силой осциллятора* для перехода из ψ_k в $\psi_{h'}$. Использование волновой функции ψ_k в общем виде позволяет нам рассматривать как изоляторы и реальные металлы, так и газ свободных электронов. Уравнение (3.49) годится и здесь и дает поправку первого порядка к матрице плотности:

$$\rho_{1k'h} = \frac{f_0(\varepsilon_{k'}) - f_0(\varepsilon_k)}{\varepsilon_{k'} - \varepsilon_k - \hbar\omega - i\hbar\alpha} H_{1k'h}.$$

Здесь ε_k — энергия состояния с волновой функцией ψ_k . Гамильтониан H_1 теперь соответствует однородному приложенному полю, хотя сама система в нулевом порядке и неоднородна. Чтобы получить выражение для проводимости, найдем усредненную по пространству плотность тока. В низшем порядке по векторному потенциалу оператор плотности тока равен

$$-\frac{1}{\Omega} \frac{e\hbar}{im} \nabla$$

и в нулевом порядке, т. е. для невозмущенных состояний, тока нет. Поэтому, согласно (3.45), плотность тока определяется выражением

$$\begin{aligned} \langle j \rangle &= \sum_{k, k'} \rho_{k'h} \left\langle \psi_k \left| -\frac{e\hbar}{im\Omega} \nabla \right| \psi_{k'} \right\rangle = \\ &= -\frac{ie^2\hbar^2}{m^2\omega\Omega} \sum_{k, k'} \frac{f_0(\varepsilon_{k'}) - f_0(\varepsilon_k)}{\varepsilon_{k'} - \varepsilon_k - \hbar\omega - i\hbar\alpha} \langle \psi_k | \nabla | \psi_{k'} \rangle \langle \psi_{k'} | \nabla | \psi_k \rangle \cdot \mathcal{E}. \end{aligned}$$

Отсюда можно немедленно получить формулу для тензора проводимости σ_{ij} , так как

$$\langle j \rangle_i = \sigma_{ij} \mathcal{E}_j.$$

Мы ищем действительную часть проводимости при $\alpha \rightarrow 0$, т. е. мнимую часть суммы, стоящей в выражении для $\langle j \rangle$. Вычисляя действительную часть этой суммы (для $\omega = 0$), мы видим, что роль α сводится к тому, что в той точке, где знаменатель обращается в нуль, интеграл следует брать в смысле главного значения [уравнение (3.53)]. Для вычисления мнимой части учтем, что благодаря энергетическому знаменателю выражение под знаком суммы ведет себя как дельта-функция. Чтобы убедиться в этом, заметим, что величина

$$\text{Im} \left[\frac{f_0(\varepsilon_{k'}) - f_0(\varepsilon_k)}{\varepsilon_{k'} - \varepsilon_k - \hbar\omega - i\hbar\alpha} \right] = i\hbar\alpha \frac{f_0(\varepsilon_{k'}) - f_0(\varepsilon_k)}{(\varepsilon_{k'} - \varepsilon_k - \hbar\omega)^2 + \hbar^2\alpha^2}$$

имеет резкий пик при

$$\varepsilon_{k'} - \varepsilon_k - \hbar\omega = 0.$$

Кроме того,

$$\int_a^b \frac{\hbar\alpha dx}{x^2 + (\hbar\alpha)^2} = \arctg \frac{x}{\hbar\alpha} \Big|_a^b \rightarrow \pi,$$

если $b/\hbar\alpha$ велико, а $a/\hbar\alpha$ — большая и отрицательная величина. Таким образом, когда $\hbar\alpha$ стремится к нулю, весь вклад в интеграл по энергиям дает в основном та область, где энергетический знаменатель обращается в нуль, и этот интеграл равен π , умноженному на оставшиеся сомножители. Итак, мы видим, что действительная часть проводимости определяется выражением

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} \text{Re } \sigma_{ij} = \frac{\pi e^2 \hbar^2}{m^2 \omega \Omega} \sum_{k', k} [f_0(\varepsilon_{k'}) - f_0(\varepsilon_k)] \times \\ \times \langle \psi_k | \nabla_i | \psi_{k'} \rangle \langle \psi_{k'} | \nabla_j | \psi_k \rangle \delta(\varepsilon_{k'} - \varepsilon_k - \hbar\omega).$$

Этот результат можно записать в более удобном виде, используя тот факт, что

$$f_0(\varepsilon_{k'}) - f_0(\varepsilon_k) = f_0(\varepsilon_{k'}) [1 - f_0(\varepsilon_k)] - f_0(\varepsilon_k) [1 - f_0(\varepsilon_{k'})].$$

Так как сумма берется по всем k и k' , то их можно поменять местами в той сумме, где стоит первое слагаемое последнего выражения. Тогда мы получим

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} \text{Re } \sigma_{ij} = \frac{\pi e^2 \hbar^2}{m^2 \omega \Omega} \sum_{k', k} f_0(\varepsilon_k) [1 - f_0(\varepsilon_{k'})] \times \\ \times [-\langle \psi_k | \nabla_i | \psi_{k'} \rangle \langle \psi_{k'} | \nabla_j | \psi_k \rangle + [\delta(\varepsilon_{k'} - \varepsilon_k - \hbar\omega) - \delta(\varepsilon_{k'} - \varepsilon_k + \hbar\omega)]]. \quad (3.87)$$

Это есть так называемая *формула Кубо — Гринвуда* [21, 22] для действительной части проводимости, поскольку ее можно найти как одноэлектронное приближение точной формулы, полученной Кубо и Гринвудом.

Такая форма записи удобна для понимания физической сути. Действительная часть проводимости определяет переходы и поглощение энергии, и полученный результат можно понять, рассматривая эти процессы. Вклад в проводимость возникает от состояний k и k' , которые связаны матричным элементом возмущения (3.86), причем состояние k должно быть занятым электроном, а состояние k' — свободным. Вклад данного перехода в проводимость положителен, если

$$\epsilon_{k'} = \epsilon_k + \hbar\omega,$$

т. е. происходит поглощение фотона. Если же

$$\epsilon_{k'} = \epsilon_k - \hbar\omega,$$

т. е. происходит испускание фотона, то вклад от такого слагаемого отрицателен. (Заметим, что величина $-(\psi_k | \nabla_i | \psi_{k'}) (\psi_{k'} | \nabla_j | \psi_k)$ при $i = j$ положительна; это легко проверить, проинтегрировав любой из матричных элементов по частям.)

Формула (3.87) — весьма общее выражение для проводимости, приложимое к широкому классу систем. Она применяется даже при вычислениях поглощения света атомными системами, хотя в этом случае энергетический спектр дискретен, и для того, чтобы можно было пользоваться энергетической дельта-функцией, приходится вводить пакет по частотам света. Особый интерес представляет ее использование для различных типов твердых тел.

3. Простые металлы

Как хорошо известно, свободный электрон не может поглотить один фотон. Это невозможно, так как при таком поглощении не могут одновременно выполняться законы сохранения энергии и импульса. Такое утверждение в равной мере справедливо как для нерелятивистских, так и для релятивистских электронов. Этот факт отражен в уравнении (3.87), где, как легко заметить, матричный элемент $\langle \psi_{k'} | \nabla | \psi_k \rangle$ обращается в нуль при $k' \neq k$, если волновые функции — плоские волны. Поглощение Друде, рассмотренное раньше, оказалось возможным благодаря рассеивающим центрам, которые могут отнимать импульс при поглощении. Подобным же образом, когда имеется периодический кристаллический потенциал, решетка может отнять импульс и разрешить поглощение. В обоих случаях, если пользоваться теорией возмущений, что обычно и делают, дополнительный потенциал можно представить с помощью псевдопотенциала. Обратимся теперь к решению этой проблемы.

Как было показано при обсуждении экранирования псевдопотенциала, метод решения состоит в получении выражения для интересующего нас свойства (в данном случае это проводимость) через волновые функции и энергии с последующим вычислением

этих функций и энергий, основывающимся на теории псевдопотенциала. Здесь выражение для проводимости задается соотношением (3.87). Сначала мы займемся вычислением матричных элементов. Все, что будет делаться, очень похоже на вычисление экранирования. В первом порядке для псевдопотенциала (напомним, что оператор проектирования порядка W) имеем

$$\psi_h = (1 - P) \varphi_h = |k\rangle - P|k\rangle + \sum_q \frac{|k+q\rangle \langle k+q| W |k\rangle}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k+q}}$$

и

$$\psi_h^* = \varphi_h^* (1 - P) = \langle k' | - \langle k' | P + \sum_{q'} \frac{\langle k' + q' | W | k' \rangle^* \langle k' + q' |}{\varepsilon_{k'} - \varepsilon_{k'+q'}}.$$

Мы должны вычислить $\langle \psi_{h'} | \nabla | \psi_h \rangle$ в первом порядке по W . Слагаемые типа PW появляются лишь во втором порядке и потому их можно опустить. Как и в случае расчета экранирования, слагаемое порядка P^2 требует специального рассмотрения. Оно дается выражением

$$\langle k' | P \nabla P | k \rangle = \sum_{\alpha, \beta} \langle k' | \alpha \rangle \langle \alpha | \nabla | \beta \rangle \langle \beta | k \rangle.$$

Матричный элемент $\langle \alpha | \nabla | \beta \rangle$ можно переписать из книги Шиффа [23] в виде

$$\langle k' | P \nabla P | k \rangle = \sum_{\alpha, \beta} -\frac{m}{\hbar} (\varepsilon_\alpha - \varepsilon_\beta) \langle \alpha | \mathbf{r} | \beta \rangle \langle k' | \alpha \rangle \langle \beta | k \rangle.$$

Если все состояния внутренних оболочек s -типа, то этот матричный элемент обращается в нуль. Если это и не так, то в пределе малого радиуса внутренних оболочек он оказывается малым, поскольку величина $\langle \alpha | \mathbf{r} | \beta \rangle$ порядка радиуса внутренних оболочек. Таким образом, у нас имеется основание для того, чтобы пренебречь этим слагаемым как поправкой более высокого порядка. В результате остается лишь матричный элемент

$$\begin{aligned} \langle \psi_{h'} | \nabla | \psi_h \rangle = & i k' \left(\frac{\langle k' | W | k \rangle}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k'}} - \langle k' | P | k \rangle \right) - \\ & - i k \left(\frac{\langle k | W | k' \rangle^*}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k'}} + \langle k' | P | k \rangle \right). \end{aligned}$$

Сравнивая его с соотношением (3.71), мы видим, что выражение в первой скобке имеет вид сопряженного псевдопотенциала:

$$\frac{\langle k' | W | k \rangle}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k'}} - \langle k' | P | k \rangle = \frac{\langle k' | W^+ | k \rangle}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k'}}.$$

Выражение во вторых скобках можно свернуть подобным же образом, используя уравнение (3.62) для W :

$$\frac{\langle k | W | k' \rangle^*}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k'}} + \langle k' | P | k \rangle = \frac{\langle k' | W | k \rangle}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k'}}.$$

Наконец, отметим, что вклад в оптическую проводимость (3.87) дают лишь такие начальные и конечные состояния, для которых

$$|\varepsilon_{k'} - \varepsilon_k| = \hbar\omega$$

(вычисляя матричный элемент, мы пренебрегаем отличием между разностью энергий в нулевом порядке и действительной разностью энергий), так что

$$|\langle \psi_{k'} | \nabla | \psi_k \rangle| = \frac{1}{\hbar\omega} |k' \langle k' | W^+ | k \rangle - k \langle k' | W | k \rangle|. \quad (3.88)$$

Если W — простой потенциал, то в этом случае W и W^+ совпадают друг с другом и выражение (3.88) можно упростить:

$$|\langle \psi_{k'} | \nabla | \psi_k \rangle| \approx \left| \frac{(k' - k)}{\hbar\omega} \langle k' | W | k \rangle \right|. \quad (3.89)$$

Этот результат получен в приближении почти свободных электронов [24]. Тем не менее точное выражение (3.88) может изменить результат вдвое [25] и улучшить согласие с экспериментом.

Уравнения (3.87) и (3.88) правильно учитывают влияние статического псевдопотенциала на оптическую проводимость. Их можно использовать и для неупорядоченных структур, где псевдопотенциал вызывает рассеяние. Расчет приводит к результату Друде. Эти уравнения можно также использовать для нахождения влияния периодического потенциала, который приводит к появлению межзонного поглощения, возникающего как в металлах, так и в полупроводниках и изоляторах.

Сначала кратко рассмотрим рассеивающий псевдопотенциал, чтобы сопоставить формулу Кубо — Гринвуда и результат решения кинетического уравнения. Для этого нужно выразить время рассеяния через параметры соотношений (3.87) и (3.88). Это легко сделать, если $\hbar\omega$ гораздо меньше расстояния между поверхностью Ферми и как начальным, так и конечным состояниями. (Неучтенные вследствие сделанного нами допущения эффекты представляют собой поправки к приближению времени релаксации в кинетической теории.) В этом случае разницей между W и W^+ можно пренебречь и становится справедливым соотношение (3.89) для матричного элемента. Разность волновых векторов входит в проводимость в квадрате, и для изотропной системы, если частота достаточно мала и можно пренебречь разницей модулей векторов k и k' , можно

написать

$$(k_x - k'_x)^2 = \frac{1}{3} |\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2 = \frac{2k^2 (1 - \cos \theta)}{3}.$$

Через θ обозначен угол между $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$.

Суммирование по всем $\mathbf{k}'$ приводит именно к той формуле, включая даже множитель $(1 - \cos \theta)$, которую мы получили ранее для времени релаксации, входящего в проводимость. Отличие состоит лишь в том, что дельта-функция по энергиям содержит энергию $\hbar\omega$, которой можно пренебречь по сравнению с энергией Ферми. Заметим, что пренебрежение разностью энергий начального и конечного состояний, сделанное нами дважды, становится совершенно верным, если устремить $\hbar$ к нулю, и, следовательно, находится в соответствии с классическим рассмотрением, приводящим к формуле Друде.

Тем не менее мы должны удерживать эту разность энергий в функциях распределения, фигурирующих в выражении (3.87). При абсолютном нуле величина $f_k (1 - f_{k'})$ отлична от нуля лишь в энергетическом интервале $\hbar\omega$. Таким образом, в сумме по $\mathbf{k}$ мы получим множитель $n(E) \hbar\omega$. Для газа свободных электронов он равен $3N\hbar\omega/2E_F$. С учетом всех этих обстоятельств находим

$$\sigma(\omega) = \frac{Ne^2}{m\omega^2\tau}. \quad (3.90)$$

Напомним, что выражение Друде для проводимости имеет вид

$$\frac{Ne^2\tau}{(1 + \omega^2\tau^2)m}.$$

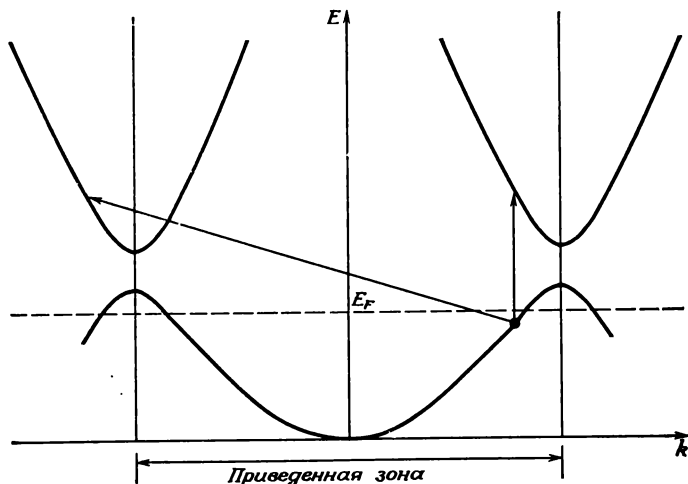
Но наши вычисления были проведены в наинизшем порядке по $1/\tau$, и формула Друде в том же приближении дает выражение (3.90). Путь, выбранный нами для получения результата Друде, весьма сложен, однако он показывает общую применимость уравнения (3.87), выявляет, какие пренебрежения соответствуют приближению времени рассеяния, и устанавливает соответствие между различными используемыми подходами.

4. Межзонное поглощение

К возникновению поглощения может приводить и псевдопотенциал идеального кристалла. Для щелочных металлов этот факт составляет основу теории межзонного поглощения.

Если разность $\mathbf{k}' - \mathbf{k}$ не равна вектору обратной решетки, матричный элемент в уравнении (3.88) в идеальном кристалле равен нулю. Следовательно, возможны переходы лишь между состояниями, отличающимися на вектор обратной решетки. Наше рассмотрение здесь основано на схеме расширенных зон, в которой

волновые векторы, нумерующие состояния, пробегают все обратное пространство. Для других систем может быть более удобным использование схемы приведенной зоны. В этом случае равенство $\mathbf{k}' = \mathbf{k}$ вектору обратной решетки означает, что переходы могут происходить лишь между состояниями, обладающими одним и тем же волновым вектором в *приведенной зоне*, но отвечающими различным энергетическим зонам. Даже в щелочных металлах легче понять поглощение, используя приведенную зону, как это показано на фиг. 95. Эту фигуру можно рассматривать как одномерный аналог либо



Ф и г. 95. Межзонное оптическое поглощение в щелочном металле, рассматриваемое в схеме расширенных зон как одновременное поглощение фотона и брэгговское отражение.

В приведенной зоне этот процесс можно рассматривать как вертикальный переход между зонами.

как диаграмму энергетических зон вдоль линии, перпендикулярной ближайшей грани зоны Бриллюэна щелочного металла. Изменение волнового вектора на вектор обратной решетки в схеме расширенных зон отвечает «вертикальному» переходу в приведенной зоне.

В щелочных металлах поверхность Ферми лежит, как это показано на фигуре, в первой зоне, так что существует минимальная энергия фотона, с которой начинается поглощение. Она называется *краем поглощения*. Заметим, что вблизи края поглощения энергетическая зона близка к зоне свободных электронов. Искажения, возникающие из-за конечного значения псевдопотенциалов, ограничиваются в основном областью вблизи граней зоны Бриллюэна. Таким образом, в уравнении (3.87) для проводимости можно воспользоваться энергией свободного электрона. Этот факт подтвер-

ждается экспериментально. Края межзонного поглощения близки к порогам, предсказываемым теорией свободных электронов. Эти процессы проявляются как дополнительное поглощение при энергиях порядка нескольких электронвольт, т. е. в той области, где поглощение Друде становится малым.

Интенсивность поглощения можно вычислить, воспользовавшись формулой Кубо — Гринвуда (3.87). Учет грани зоны Бриллюэна, соответствующий вектору обратной решетки $\mathbf{q}$, дает дополнительный вклад в проводимость, связывая занятое состояние ψ_k с незанятым состоянием ψ_{k+q} .

Суммирование по состояниям сложно, и мы для упрощения воспользуемся приближением (3.89) для силы осциллятора. Тем не менее следует отметить, что, используя (3.89) вместо точного выражения (3.88), можно ошибиться в 2 раза, а то и больше [25]. Взяв систему координат с осью z , расположенной вдоль вектора электрического поля световой волны, мы увидим, что в поглощение входит лишь одна компонента тензора проводимости σ_{zz} . Из соотношений (3.87) и (3.89) следует

$$\begin{aligned} \operatorname{Re} \sigma_{zz} = & \sum_q \frac{\pi e^2 q^2 \cos^2 \varphi}{m^2 \omega^3 \Omega} \sum_k f_0(\epsilon_k) [1 - f_0(\epsilon_{k+q})] \times \\ & \times |\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle|^2 [\delta(\epsilon_{k+q} - \epsilon_k - \hbar\omega) - \delta(\epsilon_{k+q} - \epsilon_k + \hbar\omega)], \end{aligned}$$

где φ — угол между $\mathbf{q}$ и вектором электрического поля. Таким образом, мы выразили проводимость в виде суммы по всем векторам обратной решетки.

Сосредоточим теперь внимание на каком-нибудь одном из них. При нулевой температуре функция $f_0(\epsilon_k)$ не равна нулю лишь при $k < k_F$, и в щелочных металлах энергии ϵ_{k+q} всех конечных состояний, в которые совершается переход, лежат выше энергии Ферми, т. е.

$$[1 - f_0(\epsilon_{k+q})] = 1.$$

Кроме того, при $\omega > 0$ только первая δ -функция дает вклад в сумму. И наконец, мы возьмем локальное приближение псевдопотенциала, т. е. будем считать, что $\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle$ не зависит от $\mathbf{k}$. Такое предположение согласуется с использованием выражения (3.89) для матричных элементов, однако результат будет верен лишь полуквантитативно. Итак, имеем

$$\operatorname{Re} \sigma_{zz} = \sum_q \frac{\pi e^2 q^2 \cos^2 \varphi}{m^2 \omega^3 \Omega} |\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle|^2 \sum_{k < k_F} \delta(\epsilon_{k+q} - \epsilon_k - \hbar\omega).$$

Теперь легко провести суммирование по $\mathbf{k}$. Используя в выражении для дельта-функции энергии нулевого приближения, что, как мы видели, справедливо для щелочных одновалентных металлов,

получаем

$$\begin{aligned} \Sigma &\equiv \sum_{k < k_F} \delta(\varepsilon_{k+q} - \varepsilon_k - \hbar\omega) = \\ &= \frac{2\Omega}{(2\pi)^3} \int 2\pi\delta\left[\frac{\hbar^2}{2m}(2kq\cos\theta + q^2) - \hbar\omega\right] \sin\theta d\theta k^2 dk, \end{aligned}$$

где θ — угол между $\mathbf{k}$ и $\mathbf{q}$. Интегрирование проводится по занятым состояниям и его результат не равен нулю, лишь если

$$\hbar\omega \geq \frac{\hbar^2}{2m}(q^2 - 2k_F q), \quad (3.91)$$

так как в противном случае дельта-функция лежит вне области интегрирования. Это и дает край поглощения, который можно было получить и из рассмотрения фиг. 95.

Сначала проведем интегрирование по углам. Результат этого интегрирования при заданном k будет отличен от нуля, если область интегрирования включает точку, где аргумент дельта-функции обращается в нуль, т. е.

$$k > \frac{q}{2} - \frac{m\omega}{\hbar q} \quad (3.92)$$

и

$$k > -\frac{q}{2} + \frac{m\omega}{\hbar q}. \quad (3.93)$$

Неравенство (3.93) может быть удовлетворено лишь для фотонов высоких энергий, так что вблизи края поглощения это условие выполняется. Неравенство же (3.92) ограничивает область, дающую вклад в интеграл по k , энергиями, лежащими вблизи края поглощения. Таким образом, после выполнения интегрирования по углам получаем

$$\Sigma = \frac{\Omega m}{2\pi^2 \hbar^2 q} \int_{q/2 - m\omega/\hbar q}^{k_F} k dk = \frac{\Omega m}{4\pi^2 \hbar^2 q} \left[k_F^2 - \left(\frac{q}{2} - \frac{m\omega}{\hbar q} \right)^2 \right], \quad (3.94)$$

если выполнено соотношение (3.91), т. е. если правая часть соотношения (3.94) положительна. Это приводит нас к следующему выражению для проводимости:

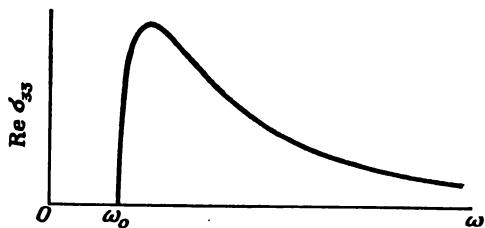
$$\text{Re } \sigma_{33} = \sum_{[\mathbf{q}]} \frac{e^2 q}{4\pi m \hbar^2 \omega^3} |\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle|^2 \cos^2 \varphi \left[k_F^2 - \left(\frac{q}{2} - \frac{m\omega}{\hbar q} \right)^2 \right], \quad (3.95)$$

где суммирование ведется по всем значениям $\mathbf{q}$, удовлетворяющим условию (3.91). Вклад от одного вектора обратной решетки показан на фиг. 96, и его надлежит добавить к выражению для проводимости Друде.

Наш результат можно считать лишь полуколичественным из-за приближенного рассмотрения псевдопотенциала. Кроме того, мы допускали ошибку, так как основывались на формуле для невзаимодействующих электронов. Хопфилд [26] указал на то, что в слабом решеточном потенциале эффекты электрон-электронного взаимодействия можно учесть, сделав простое изменение выражения (3.95). Безусловно, мы включили бы часть вклада

Ф и г. 96. График действительной части оптической проводимости, возникающей из-за межзонного поглощения около грани зоны в щелочном металле.

Вклады от каждой грани зоны следует добавить к выражению для проводимости Друде и тем самым получить полную оптическую проводимость. ω_0 — частота, отвечающая краю поглощения.



от электрон-электронного взаимодействия, если бы воспользовались экранированным псевдопотенциалом. Для локального псевдопотенциала можно записать матричный элемент в уравнении (3.95) через неэкранированный псевдопотенциал W^0 , воспользовавшись статической диэлектрической проницаемостью:

$$|\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle|^2 \rightarrow \frac{|\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W^0 | \mathbf{k} \rangle|^2}{|\varepsilon(\mathbf{q}, 0)|^2}. \quad (3.96)$$

Хопфилд показал, что точный учет электрон-электронного взаимодействия приводит к выражению (3.95), в котором, однако, нужно совершить замену

$$|\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle|^2 \rightarrow \frac{|\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W^0 | \mathbf{k} \rangle|^2}{|\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)|^2},$$

а не ту, которая определяется соотношением (3.96). Экранирование псевдопотенциала в этом случае дает тот же результат, как если бы псевдопотенциал осциллировал во времени с частотой света. Эта поправка к межзональному поглощению мала, так как диэлектрическая проницаемость в любом случае при интересующих нас q близка к единице (обычно в пределах 25%).

Уравнение (3.95) дает качественную картину вблизи края межзонного поглощения в щелочных металлах с ошибкой приблизительно в 4 раза. Использование нелокального псевдопотенциала уменьшает расхождение до 2 раз. Напомним, что ошибка может возникать из-за произвольности в выборе псевдопотенциала или из-за той неточности, которая возникает вследствие вычисления σ_{33} в наименьшем порядке по псевдопотенциалу. Как было показано в п. 1 § 5 гл. II, эти два источника ошибок эквивалентны.

Выражение (3.95) непосредственно применимо и к жидким металлам [25]. Сумму по всем векторам обратной решетки следует

заменить интегралом по всем волновым векторам q , а вместо $|\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle|^2$ нужно подставить

$$S^*(q) S(q) |\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | w | \mathbf{k} \rangle|^2.$$

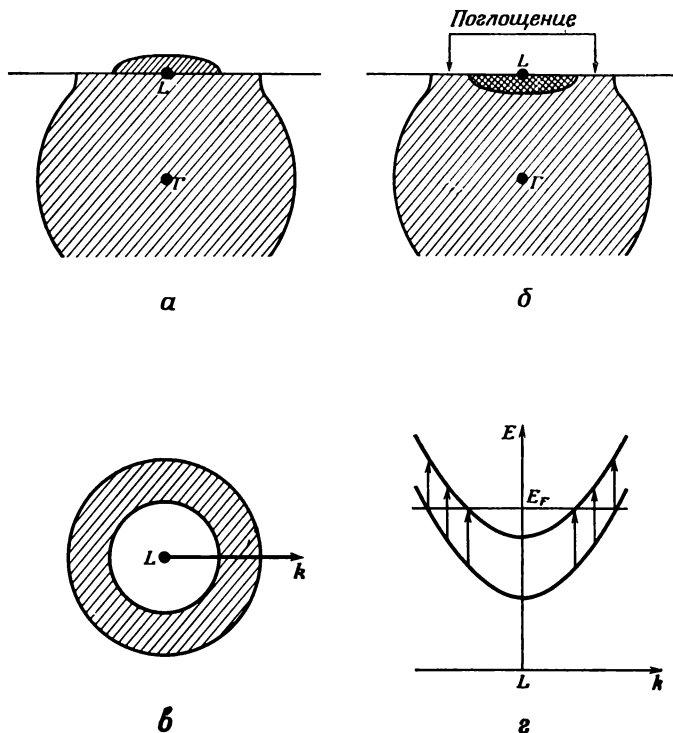
Аналог межзонного поглощения в твердом теле возникает здесь из-за характерных для жидкости пиков в $S^*(q) S(q)$. Кроме того, вычисление автоматически приводит и к выражению для проводимости Друде с временем рассеяния, обусловленным свойственным жидкости беспорядком.

В случае поливалентных металлов межзонное поглощение имеет совершенно другой вид. Переходы, идущие с тех граней зоны Бриллюэна, которые не пересекаются поверхностью Ферми, по-прежнему описываются соотношением (3.95). Для тех же переходов, которые происходят с граней зоны Бриллюэна, пересекаемых поверхностью Ферми, требуется специальное рассмотрение.

В этом случае поглощения в симметричных точках, как правило, не возникает. Анализ несколько усложняется из-за геометрии. Можно рассмотреть простейший случай, когда поверхность Ферми, найденная в приближении слабой связи, частично перекрывает грани зоны Бриллюэна, как это показано на фиг. 97. На фиг. 97, а изображена поверхность Ферми в схеме расширенных зон, а на фиг. 97, б — в схеме приведенной зоны Бриллюэна. Межзонное поглощение идет лишь тогда, когда в нижней зоне состояния заняты, а в верхней — свободны. Если в точке L обе зоны заняты, то поглощения в этой точке не происходит. Оно, однако, может возникнуть на грани зоны, в области, отмеченной на фиг. 97, б. Если смотреть прямо на грань зоны, то видно, что эта область имеет форму круговой ленты, лежащей на грани зоны. Поглощение может иметь место и дальше в зоне Бриллюэна. Однако здесь энергетические зоны быстро расходятся, и поэтому край поглощения определяется величиной запрещенной зоны при волновых векторах, лежащих в области этой ленты. Изучая зонную структуру простых металлов, мы видели, что запрещенная зона в этой области равна просто удвоенному значению соответствующего OPW формфактора (для простых металлов с одним атомом на элементарную ячейку). Поэтому край поглощения будет находиться при энергии, равной удвоенному формфактору для граней зоны Бриллюэна, пересекаемых поверхностью Ферми. Легко получить зависимость проводимости от частоты вблизи края поглощения [27]. Она имеет вид

$$\text{Im } \sigma_{33} = \frac{A}{(\hbar\omega - 2|\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle|)^{1/2}} \quad \text{для} \quad \hbar\omega > 2|\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle|,$$

где A — константа. В противоположность одновалентным металлам в данном случае положение края поглощения чувствительно к величине самого псевдопотенциала и поэтому вычисления менее надежны.



Фиг. 97. *a* — занятые состояния в поливалентном металле, где поверхность Ферми пересекает брэгговскую плоскость.

б — поверхность Ферми в схеме приведенной зоны.

Межзонное оптическое поглощение связано с электронным переходом между состояниями с одним и тем же волновым вектором в приведенной зоне и может происходить только в областях, где состояния в одной зоне заняты, а в другой пусты.

в — пересечение поверхности Ферми с брэгговской плоскостью, определяющее область минимума энергии поглощения.

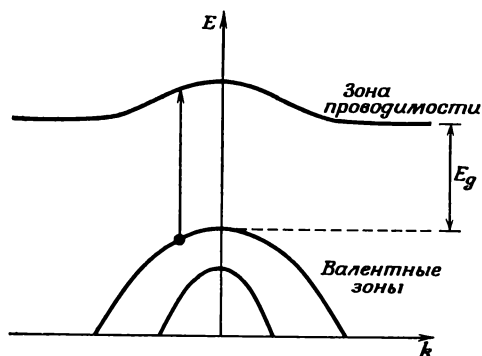
г — энергетические зоны в разрезе и разрешенные переходы.

Межзонное поглощение такого типа должно обычно иметь место в поливалентных металлах и давать метод прямых экспериментальных измерений ОРВ формфакторов. Похоже, что эта картина подтверждается оптическими свойствами алюминия, однако интерпретация оптического поглощения в других простых металлах еще не закончена¹⁾.

В полупроводнике с малым числом носителей (или в изоляторе) любая зона либо заполнена, либо пуста, и в этом случае возможно лишь межзонное поглощение. Представления, использованные нами при анализе межзонного поглощения в металлах, а также формула Кубо — Гринвуда остаются справедливыми и здесь.

¹⁾ См. в связи с этим работу [48]. — Прим. ред.

В этом случае энергетические зоны естественно описывать в схеме приведенных зон, причем из соображений симметрии следует, что переходы должны быть вертикальными, как это показано на фиг. 98. Тем не менее вычисления здесь оказываются гораздо



Ф и г. 98. Схематическое изображение энергетических зон в полупроводнике, поясняющее вертикальный переход.

Заметим, что все вертикальные переходы требуют энергии, большей, чем энергетическая щель E_g между этими зонами.

более сложными. Во-первых, мы теперь не имеем простой аналитической формы для зон, а во-вторых, не так-то просто вычислить силу осциллятора

$$\langle \psi_k^{(n)} | \nabla | \psi_k^{(m)} \rangle$$

для переходов между состояниями двух зон с номерами n и m . Хотя детальные вычисления и сложные, качественное поведение проводимости легко понять.

Если разность энергий между вершиной валентной зоны и дном зоны проводимости равна E_g , то никакого поглощения не может быть, пока частоты меньше $\omega_g = E_g/\hbar$. В этой области частот кристалл прозрачен. Если вычислить полную диэлектрическую проницаемость (а не мнимую ее часть, пропорциональную действительной части проводимости), то соответствующие виртуальные переходы приведут к действительной диэлектрической проницаемости, отличной от единицы, поэтому отличным от единицы окажется и коэффициент преломления. Мы обнаружим, что при таких низких частотах свет преломляется, но не поглощается.

Пусть теперь частоты превышают ω_g . Рассмотрим полупроводник, в котором минимум зоны проводимости и максимум валентной зоны находятся в различных точках зоны Бриллюэна. Этот случай показан на фиг. 98 и имеет место в германии и кремнии. При значениях $\hbar\omega$, лишь слегка превышающих E_g , мы по-прежнему не получим никакого оптического поглощения, обусловленного вертикальными переходами. Позднее мы вернемся к возможным механизмам неперпендикулярных переходов.

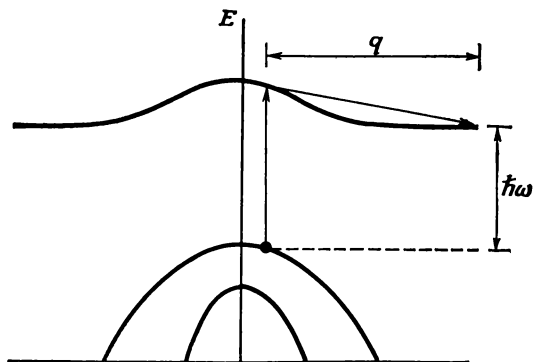
При еще более высоких частотах станут возможны прямые переходы, что приведет к поглощению с ярко выраженной структу-

рой. Можно, например, рассмотреть поглощение из-за вертикальных переходов в центре зоны. Заметим, что матричный элемент, фигурирующий в соотношении (3.87), т. е. сила осциллятора, имеет тот же вид, что и матричные элементы, входящие в теорию $k \cdot p$ возмущений. Зная симметрию волновых функций различных зон в точке Γ , можно определить, является ли соответствующий переход разрешенным или запрещенным. Если переход разрешен, можно ожидать, что при соответствующей энергии находится либо край поглощения, либо в поглощении возникает особенность какого-нибудь другого типа. Если, например, энергетическая щель уменьшается при удалении от точки Γ , то следует ожидать резкого падения поглощения при энергии, соответствующей ширине запрещенной зоны в точке Γ . Во всяком случае, следует ожидать особенностей в оптической проводимости, связанных с наличием запрещенной зоны в симметричных точках, так что изучение оптических свойств представляется идеальным методом исследования зонной структуры полупроводников. К сожалению, во многих случаях структура поглощения обусловлена не энергетическими зонами вблизи симметричных точек (см., например, [28]), а большими областями обратного пространства, где зоны почти параллельны. Так же обстояло дело в обсуждавшемся нами случае межзонного поглощения в поливалентных металлах, и тенденция к параллельности зон в полупроводниках, возможно, в конечном счете имеет ту же причину. Экспериментальное изучение оптического поглощения в полупроводниках, несомненно, дает информацию об энергетических зонах, но интерпретация этих результатов трудна и часто неоднозначна.

Обсуждая межзонное поглощение, мы считали переходы вертикальными, как того требует трансляционная симметрия. Это предположение следует отбросить, если электрон в процессе перехода вызывает колебания решетки. Такой переход называется *непрямым*, и его можно рассматривать как процесс второго порядка, в котором электрон совершает виртуальный вертикальный переход и затем испускает фонон (квант колебаний решетки) и переходит в конечное состояние. Этот процесс показан на фиг. 99. Энергия фонона обычно меньше 0,1 эВ, т. е. мала по сравнению с энергией фотона, так что основная роль фонона заключается в передаче импульса. Непрямые переходы разрешены при всех энергиях, превышающих величину щели E_g . Ввиду того что матричный элемент для процесса испускания (или поглощения) фонона зависит от температуры, интенсивность непрямого поглощения у края зависит от температуры и при низких температурах может стать очень малой.

Статические дефекты также могут забирать импульс и отчасти снимать требование вертикальности перехода. Действительно, именно такие переходы фактически учитываются в формуле Кубо — Гринвуда, когда мы выводим из нее выражение для проводимости

Друде (однако в этом случае речь шла о неперпендикулярных *внутризонных* переходах). Следует также отметить, что оптическое поглощение часто происходит вблизи поверхности кристалла, поэтому естественно ожидать, что и поверхность может забирать импульс



Ф и г. 99. Непрямой переход, показанный как виртуальный вертикальный переход с последующим излучением фонона.

$\hbar\omega$ — энергия поглощенного фотона (если мы пренебрегаем малой энергией фонона) и q — волновой вектор испущенного фонона.

в процессе перехода. Возможны также случаи, когда неперпендикулярные переходы происходят из-за электрон-электронных взаимодействий, что находится за пределами используемого нами одноэлектронного приближения. В любом из этих случаев, которые не включают колебания решетки, переходы называются *неперпендикулярными*. Несмотря на эти возможности, во многих случаях оказывается, что наблюдаемое межзонное оптическое поглощение хорошо согласуется с предположением о вертикальности переходов.

Межзонное поглощение возникает также в переходных и благородных металлах и обусловлено наличием в них *d*-зон. Во многих случаях эти зоны совершенно плоские и могут давать резкое поглощение. Из-за этого экспериментальные спектры можно с одинаковым успехом интерпретировать как на основе представлений о вертикальных, так и неперпендикулярных переходах. В благородных металлах имеется сильное поглощение, которое, как полагают, вызвано переходами из *d*-зоны в зону проводимости. Это поглощение в голубой части спектра ответственно за красноватый цвет как меди, так и золота.

5. Фотоэлектрическая эмиссия

Интерпретация спектров оптического поглощения представляется очень трудной задачей ввиду того, что не существует способа, который помог бы определить, какая часть зонного спектра ответственна за наблюдаемый край поглощения, если не считать тех случаев, когда зонная структура очень проста или известна полностью и с большой точностью. Изучение фотоэлектрической эмиссии сильно сужает круг различных возможностей ¹⁾.

¹⁾ См., например, статьи [29, 30].

Если энергия возбужденного электрона превышает энергию электрона, покоящегося в вакууме вне образца, то имеется конечная вероятность того, что этот электрон вылетит из образца. Этот эффект и называется фотоэлектрической эмиссией. Измеряя энергию такого электрона, кроме энергии перехода

$$\hbar\omega = \varepsilon_{k'} - \varepsilon_k$$

можно найти и энергию конечного состояния $\varepsilon_{k'}$. Это помогает связать край поглощения со специфическими чертами зонной структуры и, давая нам в руки вторую переменную $\varepsilon_{k'}$, позволяет получить гораздо более детальную информацию, чем та, которую нам дают одни лишь оптические свойства.

При анализе данных о фотоэмиссии возникает дополнительная неопределенность, связанная с необходимостью знать зависимость вероятности излучения возбужденного электрона от $\mathbf{k}$ и номера зоны. Даже если пренебречь этим осложнением, интерпретировать данные по электронной эмиссии без упрощающих предположений трудно. Наиболее сильное упрощение состоит в предположении о том, что сила осциллятора $\langle \psi_{k'} | \nabla | \psi_k \rangle$ совершенно не зависит от $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$. Это предположение среди прочих является основным для невертикальных переходов. Если это предположение сделано, то уравнение (3.87) для проводимости принимает вид

$$\text{Re } \sigma = \frac{A}{\omega} \sum_{k, k'} \delta(\varepsilon_{k'} - \varepsilon_k - \hbar\omega),$$

где A — константа. В связи с соотношением (3.87) уже говорилось, что процесс проводимости можно представлять себе как суперпозицию переходов или процессов поглощения. Поэтому мы можем определить парциальную проводимость $\sigma(\varepsilon', \omega)$ так, что $\sigma(\varepsilon', \omega) d\varepsilon'$ представляет собой вклад в проводимость (при заданной частоте ω) от возбуждения электронов в интервал энергий $d\varepsilon'$. Ясно, что

$$\sigma(\varepsilon', \omega) = \frac{A}{\omega} n(\varepsilon') \sum_k \delta(\varepsilon_{k'} - \varepsilon_k - \hbar\omega),$$

где $n(\varepsilon')$ — плотность состояний на единицу энергии в твердом теле. Но

$$\sum_k \delta(\varepsilon_{k'} - \varepsilon_k - \hbar\omega) = \int n(\varepsilon) \delta(\varepsilon - \varepsilon' + \hbar\omega) d\varepsilon = n(\varepsilon' - \hbar\omega).$$

Тогда

$$\sigma(\varepsilon', \omega) = \frac{A}{\omega} n(\varepsilon') n(\varepsilon' - \hbar\omega).$$

Для этого очень грубого приближения парциальная проводимость $\sigma(\varepsilon', \omega)$, которая пропорциональна числу электронов с энергией ε' , эмиттированных светом частоты ω , пропорциональна

произведению начальной и конечной плотностей состояний, т. е. $n(\epsilon')$ $n(\epsilon' - \hbar\omega)$. Экспериментально найденную вероятность эмиссии, представляющую собой функцию ϵ' и ω , можно использовать для раздельного определения как плотности занятых электронами состояний $[n(\epsilon' - \hbar\omega)]$, так и плотности незанятых состояний $[n(\epsilon')]$.

Однако предположение о том, что сила осциллятора — константа, настолько произвольно и маловероятно, что величину $n(\epsilon)$, определенную таким образом, обычно называют *оптической плотностью состояний*, как бы напоминая, что эта величина может иметь очень малое отношение к истинной плотности состояний.

6. Центры окраски и принцип Франка — Кондона

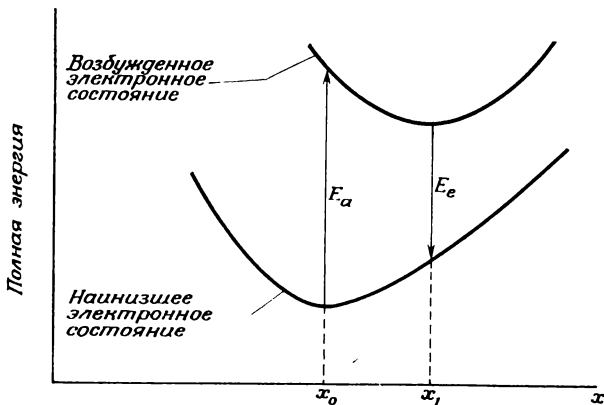
Наше обсуждение было в основном посвящено поглощению в идеальных кристаллах. В металлах эффекты, связанные с электронами проводимости, а в некоторых случаях и с электронами d -зоны, смазывают те эффекты, которые связаны с дефектами или примесями. В изоляторах же, которые прозрачны в определенных интервалах длин волн, присутствие примесей и дефектов становится весьма ощутимым.

Элементарная теория поглощения примесями в изоляторах очень проста. Электронные состояния, связанные с этими примесями, очень похожи на состояния свободных атомов, хотя здесь могут возникать их расщепления и сдвиги, обусловленные кристаллическим полем. Поэтому поглощение электронами в примесных состояниях следует рассматривать как соответствующее поглощение свободными атомами. Такие примеси, как золото в кристаллах, прозрачных в его отсутствие, приводят к резким линиям поглощения и яркой их окраске. Мы еще вернемся к рассмотрению примесных состояний, когда будем говорить о лазерах.

Оптическое поглощение, связанное с дефектами, такими, как вакансии в изоляторах, изучается весьма широко. Оно дало нам один из самых первых способов изучения кристаллических дефектов. Наиболее известными из таких дефектов являются F -центры в щелочно-галогидных кристаллах. Этот центр представляет собой вакансию в узле, который должен занимать атом галоида. Отсутствие отрицательного иона создает положительный потенциал, достаточный, чтобы связать электрон. Такая вакансия вместе со связанным электроном и образует F -центр. Первое возбужденное состояние F -центра находится на 1—2 эВ выше основного состояния и вызывает легко наблюдаемую полосу поглощения при этой энергии. Подобным образом дивакансии и другие дефекты вызывают возникновение полос характеристического поглощения. Изучение этих дефектов с помощью оптических измерений и других

методов представляет собой самостоятельную задачу¹⁾, но это не то, что нас будет интересовать в дальнейшем.

F -центры, однако, прекрасно иллюстрируют детали электрон-решеточного взаимодействия, столь важные для физики твердого тела, что нам следует их обсудить. Хотя поглощение F -центрами происходит при частотах около 2 эВ, частота следующего излучения отвечает уже только 1 эВ. Переизлучение при более низкой энергии называется *флюоресценцией*, а сдвиг частоты — *стоксовским*



Ф и г. 100. Зависимость полной энергии F -центра от локального искажения решетки x .

Если решетка релаксирует после поглощения энергии E_a , то энергия излучения E_e будет меньше E_a .

сдвигом. Этот эффект становится понятным, если учесть искажения решетки около центра. Сначала мы дадим качественное его рассмотрение, а затем изучим ситуацию более детально.

Будем характеризовать искажение решетки единственным параметром x , который может быть величиной радиального смещения. Некоторое время будем считать эту величину классической переменной. Можно полагать вычисленное значение энергии наиболее низколежащего состояния функцией параметра решеточного искажения x . Мы получим полную энергию (включая упругую энергию искажения) как функцию x в виде, показанном на фиг. 100. Основное состояние системы соответствует наиболее низколежащему электронному состоянию, причем величина x равна значению x_0 , при котором полная энергия имеет минимум. Подобным образом можно построить первое возбужденное электронное состояние, энергия которого также есть функция x . Из-за взаимодействия между электроном и окружением следует ожидать, что минимум энергии возбужденного состояния будет иметь место при другом значении $x = x_1$, что также показано на фиг. 100.

¹⁾ См., например, [31].

Поместим систему в основное состояние с $x = x_0$ и включим поле излучения. Суть принципа Франка — Кондона заключается в том, что электронные переходы, изображенные на фиг. 100, происходят вертикально. Основная причина этого следующая: электрон такой легкий и быстрый, что переход происходит до того, как ионы могут сдвинуться или изменить свою скорость. Таким образом, для перехода требуется энергия фотона E_a , показанная на фиг. 100. Однако, если возбужденное состояние является достаточно долгоживущим, можно ожидать, что решетка сдвинется так, что x станет равным x_1 до того, как произойдет излучение. Испускание снова будет вертикальным, и испущенный фотон будет обладать энергией E_e , которая, как легко видеть, всегда меньше E_a .

Это хорошо объясняет стоксовский сдвиг. Однако, как бы мы ни полагались на принцип Франка — Кондона и ни пытались защищать его, обязательно встает вопрос: *Насколько быстро происходит переход?* Этот же вопрос появляется в эффекте Мессбауэра, в туннелировании через поляризующуюся среду и во многих других явлениях. Однако поставленный вопрос не имеет смысла даже в принципе, до тех пор пока нет хорошо определенного экспериментального ответа. Он может быть хорошо определен с помощью эксперимента, и, конечно, таковым может служить оптическое поглощение. Таким образом, на вопрос о том, насколько быстро происходит переход, можно ответить, только решив сначала всю задачу.

Мы сделаем это, описав квантовомеханически электрон и решетку, когда вычислим вероятность перехода. Выберем простой, насколько это возможно, гамильтониан, который тем не менее содержит существенную для нашей задачи физику. Этот гамильтониан включает в себя H_{el} — кинетическую энергию электронов и их потенциальную энергию в невозмущенной решетке ($x = 0$). Кроме того, он включает решеточный гамильтониан H_{lat} , состоящий из упругой энергии, пропорциональной x^2 , и кинетической энергии решетки, пропорциональной $\dot{x}^2$. H_{lat} есть просто гамильтониан гармонического осциллятора с координатой x .

Теперь мы должны ввести связь между электроном и искажением, так как именно она является причиной стоксовского сдвига. Эта связь должна зависеть от x и от энергии (или состояния) электрона. Простейшим слагаемым такого типа служит $-\mu H_{el} x$, где μ — константа. Такой выбор является довольно произвольным, но, как будет видно в дальнейшем, ведет к кривым типа показанных на фиг. 100.

Наконец, введем гамильтониан H_g , связанный с электрическим полем возбуждающего света и зависящий от электронных координат (или импульсов), однако пренебрежем взаимодействием света с искажением решетки. (Действительно, такого взаимодействия

не будет, если рассматриваемое искажение имеет инверсионную симметрию.) Чтобы рассматривать задачу о скорости перехода корректно, мы должны ввести пакет по световым частотам, чтобы уничтожить фигурирующую в выражении для вероятности перехода дельта-функцию. Однако мы будем искать только поправочные множители и поэтому не должны беспокоиться об этом.

Постулированный таким образом гамильтониан есть

$$H = H_{el} + H_{lat} - \mu H_{el} x + H_g.$$

Сначала рассмотрим задачу без электрического поля, чтобы найти невозмущенные состояния, а затем введем H_g , как возмущение, чтобы вычислить вероятность переходов между уровнями. На первом этапе мы покажем, что невозмущенные уровни без электрического поля отвечают фиг. 100.

Волновые функции системы суть функции положения электрона $\mathbf{r}$ и параметра искажения x . Однако для простого гамильтониана их можно разделить:

$$\Psi(\mathbf{r}, x) = \psi(\mathbf{r}) \varphi(x); \quad (3.97)$$

так что, действуя на (3.97) гамильтонианом

$$H' = H - H_g,$$

получаем

$$H' \Psi(\mathbf{r}, x) = E_{el} \psi(\mathbf{r}) \varphi(x) + \psi(\mathbf{r}) H_{lat} \varphi(x) - \mu E_{el} \psi(\mathbf{r}) x \varphi(x), \quad (3.98)$$

где E_{el} — собственное значение энергии электрона, т. е.

$$H_{el} \psi(\mathbf{r}) = E_{el} \psi(\mathbf{r}).$$

В правой части уравнения (3.98) можно написать

$$(E_{el} + E_{lat}) \psi(\mathbf{r}) \varphi(x),$$

если

$$(H_{lat} - \mu E_{el} x) \varphi(x) = E_{lat} \varphi(x). \quad (3.99)$$

Уравнение (3.99), которое уже не содержит электронной координаты, решается просто. Гамильтониан H_{lat} — гамильтониан гармонического осциллятора, включающий потенциальную энергию, которую можно записать в виде $\kappa x^2/2$. Добавочное слагаемое $-\mu E_{el} x$ просто сдвигает начало координат в выражении для потенциальной энергии:

$$\frac{\kappa x^2}{2} - \mu E_{el} x = \frac{\kappa (x - \mu E_{el}/\kappa)^2}{2} - \frac{(\mu E_{el})^2}{2\kappa}. \quad (3.100)$$

Таким образом, собственные функции уравнения (3.99) представляют собой волновые функции гармонического осциллятора, централизованного около точки $x = \mu E_{el}/\kappa$, а собственные значения суть

$$\hbar \omega_{lat} \left(n + \frac{1}{2} \right) - \frac{(\mu E_{el})^2}{2\kappa},$$

где ω_{lat} — классическая частота гармонического осциллятора и n — квантовое число. Итак, мы нашли собственные состояния гамильтониана H' :

$$H'\psi(\mathbf{r})\varphi_n\left(x - \frac{\mu E_{\text{el}}}{\kappa}\right) = \\ = \left[E_{\text{el}} - \frac{(\mu E_{\text{el}})^2}{2\kappa} + \hbar\omega_{\text{lat}}\left(n + \frac{1}{2}\right)\right]\psi(\mathbf{r})\varphi_n\left(x - \frac{\mu E_{\text{el}}}{\kappa}\right).$$

Теперь можно привести наши результаты в соответствие с фиг. 100. Пусть два наименьших собственных значения E_{el} суть E_0 и E_1 . Из потенциала, который нам дает выражение (3.100), видно, что минимальные полные энергии для этих состояний находятся соответственно при $x_0 = \mu E_0/\kappa$ и $x_1 = \mu E_1/\kappa$. В квантовомеханическом рассмотрении мы вместо классической координаты x будем рассматривать зависящую от x волновую функцию. Система осталась той же самой, изменился лишь метод ее описания.

За оптическое поглощение ответственны переходы, в результате которых электрон из состояния ψ_0 попадает в состояние ψ_1 . Возьмем основное состояние системы $\psi_0(\mathbf{r})\varphi_0(x - x_0)$ в качестве начального и рассмотрим переходы во все возбужденные состояния $\psi_1(\mathbf{r})\varphi_n(x - x_1)$. Полезно провести сначала выкладки для случая, когда постоянная электрон-решеточной связи μ равна нулю. Тогда $x_0 = x_1$ и полные энергии равны

$$E_{\text{el}} + \hbar\omega_{\text{lat}}\left(n + \frac{1}{2}\right).$$

Матричный элемент перехода есть

$$\langle\psi_1(\mathbf{r})\varphi_n(x)|H_{\mathcal{G}}|\psi_0(\mathbf{r})\varphi_0(x)\rangle.$$

Так как $H_{\mathcal{G}}$ действует только на электронные координаты, мы можем выполнить интегрирование по x непосредственно, и так как из-за ортонормированности волновых функций гармонического осциллятора

$$\langle\varphi_n(x)|\varphi_0(x)\rangle = \delta_{n0},$$

переходы идут лишь в те состояния, в которых решетка находится в основном состоянии. Конечно, все будет совсем не так, если $H_{\mathcal{G}}$ зависит от x . Тогда станет возможным поглощение света непосредственно самой решеткой. Однако, так как мы не интересуемся в настоящий момент вкладом решетки в поглощение, соответствующее слагаемое в гамильтониане можно опустить. Таким образом, остается матричный элемент

$$\langle\psi_1(\mathbf{r})|H_{\mathcal{G}}|\psi_0(\mathbf{r})\rangle,$$

как раз такой, который определял бы поглощение, если бы искажения решетки были бы невозможны. Кроме того, энергетическая

дельта-функция принимает вид

$$\delta(E_1 - E_0 - \hbar\omega).$$

Этот результат был получен в отсутствие связи. Теперь мы займемся изменениями, вносимыми взаимодействием электрона с деформацией.

Снова в качестве начального состояния выберем основное состояние, волновая функция которого имеет вид

$$\psi_0(\mathbf{r}) \varphi_0(x - x_0),$$

а в качестве волновой функции конечного состояния возьмем

$$\psi_1(\mathbf{r}) \varphi_n(x - x_1).$$

Мы можем снова вычислить матричный элемент, проделав сначала интегрирование по x :

$$\begin{aligned} & \langle \psi_1(\mathbf{r}) \varphi_n(x - x_1) | H_{\mathcal{G}} | \psi_0(\mathbf{r}) \varphi_0(x - x_0) \rangle = \\ & = \langle \psi_1(\mathbf{r}) | H_{\mathcal{G}} | \psi_0(\mathbf{r}) \rangle \langle \varphi_n(x - x_1) | \varphi_0(x - x_0) \rangle. \end{aligned}$$

Первый сомножитель тот же, что и раньше, но теперь интегрирование по x не приводит к δ_{n0} . Переходы возможны в такие конечные состояния, в которых решетка находится на любом колебательном уровне. Энергетическая дельта-функция принимает вид

$$\delta(E'_1 - E'_0 - \hbar\omega + \hbar\omega_{\text{lat}}n),$$

где E'_0 и E'_1 — электронные энергии, сдвинутые на величину, подобную сдвигу энергии полярона:

$$E'_i = E_i - \frac{(\mu E_i)^2}{2\kappa}.$$

Если мы вычислим поглощение как функцию частоты приложенного электрического поля, то увидим, что пики поглощения имеются как при «бесфононной» энергии

$$\hbar\omega = E'_1 - E'_0,$$

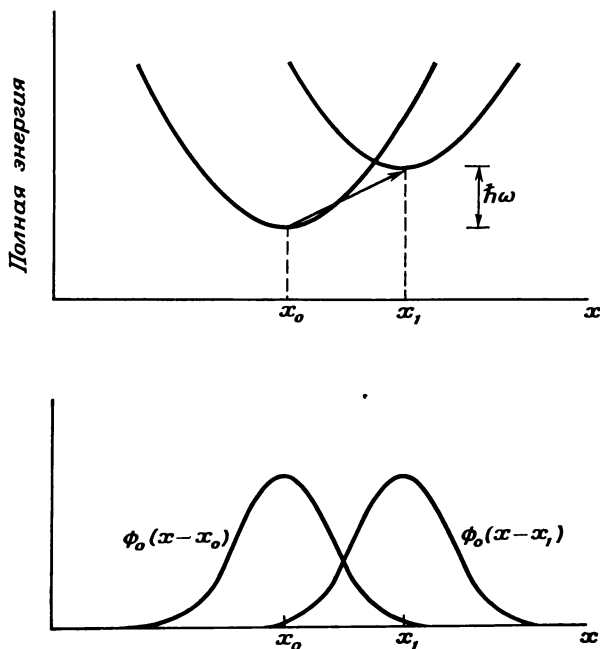
так и при энергиях, больших этой на $n\hbar\omega_{\text{lat}}$. Относительная амплитуда каждого пика дается величиной

$$|\langle \varphi_n(x - x_1) | \varphi_0(x - x_0) \rangle|^2.$$

Чтобы провести связь с данной раньше качественной картиной, мы должны рассмотреть эти относительные амплитуды.

Рассмотрим сначала переход с $n = 0$. Это переход из основного состояния в наинизшее возбужденное состояние, и он соответствует

классической картине перехода, отмеченного стрелкой на фиг. 101. Такой переход, который мы исключали раньше, теперь разрешен, но его вероятность уменьшена на множитель, равный квадрату интеграла перекрытия сдвинутых волновых функций гармонического осциллятора. Физическая интерпретация этого уменьшения



Ф и г. 101. Зависимость классической энергии от искажения решетки показана на верхней части фигуры вместе со схематическим представлением перехода с $n = 0$.

Соответствующие волновые функции гармонического осциллятора показаны на нижней части фигуры.

Для выбранных здесь параметров квадрат интеграла перекрытия равен
 $|\langle \varphi_0(x - x_0) | \varphi_0(x - x_1) \rangle|^2 = 0,2$,

так что искажение уменьшает вероятность соответствующего перехода в 5 раз.

совершенно ясна. Протяженность волновой функции гармонического осциллятора порядка амплитуды нулевых колебаний решетки. Переход может произойти, только если эти нулевые колебания обеспечат деформацию, необходимую, чтобы создать конечное состояние с характерным для него искажением решетки. Если это искажение мало или велика амплитуда нулевых колебаний, вероятность перехода будет близка к той, которая имеется в системе без вызванного электроном искажения решетки. Соответственно вероятность перехода в состояние с $n \neq 0$ будет мала из-за того, что волновые функции соответствующих осцилляторных состояний

почти ортогональны. В терминах медленных и быстрых переходов, обсуждавшихся ранее, нам следует сказать, что этот переход медленный.

Интересно отметить, что в самом общем случае сумма квадратов сил осциллятора по всем конечным состояниям не изменяется при изменении формы конечных состояний, так как они вместе с начальным состоянием образуют полную систему. Это легко показать, просуммировав квадрат силы осциллятора по всем возможным конечным состояниям Ψ_f , отличным от начального состояния Ψ_0 :

$$\sum_f' \langle \Psi_0 | H_{\mathcal{E}} | \Psi_f \rangle \langle \Psi_f | H_{\mathcal{E}} | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | H_{\mathcal{E}} H_{\mathcal{E}} | \Psi_0 \rangle - \\ - \langle \Psi_0 | H_{\mathcal{E}} | \Psi_0 \rangle \langle \Psi_0 | H_{\mathcal{E}} | \Psi_0 \rangle.$$

Здесь мы воспользовались соотношением полноты

$$\sum_f | \Psi_f \rangle \langle \Psi_f | = 1.$$

В нашем случае

$$\langle \Psi_0 | H_{\mathcal{E}} | \Psi_0 \rangle = 0$$

и

$$\langle \Psi_0 | H_{\mathcal{E}}^2 | \Psi_0 \rangle$$

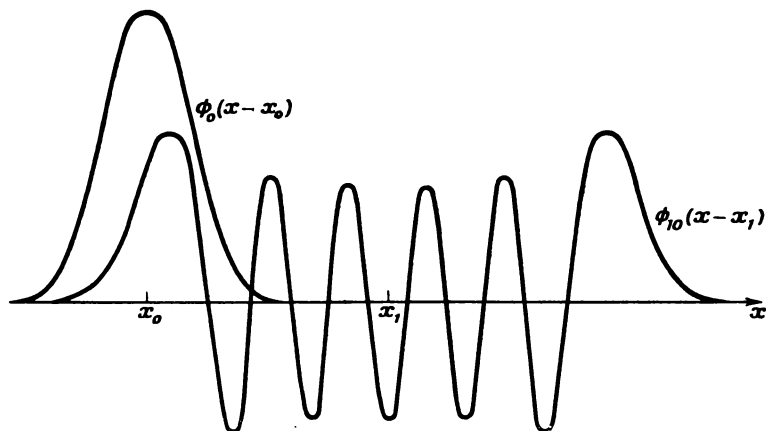
не зависит от константы связи. Это правило сумм может оказаться очень полезным и содержательным. Сразу видно, что если вероятность перехода с $n = 0$ очень близка к той, которая была бы в отсутствие связи, то правило сумм «исчерпывается» слагаемым с $n = 0$, и на долю переходов с $n \neq 0$ остаются очень малые силы осциллятора.

Можно рассмотреть также другой предельный случай, когда разница в искажении $x_1 - x_0$ так велика, что необходимая для этого амплитуда нулевых колебаний оказывается крайне маловероятной. Такая ситуация имеет большее отношение к задаче о F -центрах. Переход с $n = 0$ становится совсем маловероятным и правило сумм требует, чтобы шли переходы с $n \neq 0$. Если величина $x_1 - x_0$ велика, то ясно, что интеграл перекрытия

$$\langle \varphi_n(x - x_1) | \varphi_0(x - x_0) \rangle$$

мал не только при $n = 0$, но и вообще для малых n . Следовательно, должны идти переходы с большими n . Это наводит на мысль, что здесь мы получим указанный ранее классический предел, т. е. электронные переходы будут «быстрыми» по сравнению с движением решетки. Можно подробно убедиться в этом, рассматривая интегралы перекрытия. Для больших n огибающая волновых функций гармонического осциллятора задается квадратным корнем из классического распределения вероятности для осциллятора с данной энергией. Мы видим, что перекрытие окажется большим только

для n , соответствующих классической амплитуде, равной $x_1 - x_0$. Это показано на фиг. 102. Такие состояния имеют энергию, соответствующую вертикальному переходу E_a на фиг. 100. Как и следовало ожидать, мы вернулись к классической картине, представленной на фиг. 100, и к переходам, которые, говоря об оптическом поглощении, можно считать быстрыми. Критерием этого



Ф и г. 102. Волновые функции гармонического осциллятора, которые дают заметный интеграл перекрытия, когда разность равновесных искажений становится большой по сравнению с амплитудой нулевых колебаний.

Соответствующий электронный переход возбудит в решетке 10 колебательных квантов

служит малость амплитуды нулевых колебаний по сравнению с требуемыми искажениями. Говоря физически, переход происходит до того, как ионы могут начать двигаться, и они остаются неподвижными и после перехода.

Альтернативную формулировку критерия быстрых или медленных переходов можно дать на языке энергий или времен. Мы получили классический результат, т. е. быстрые переходы для конечных состояний с большими n , причем $n\hbar\omega_{\text{lat}}$ было равно упругой энергии

$$\Delta = \frac{\kappa(x_1 - x_0)^2}{2}.$$

Таким образом, критерием для быстрых переходов служит утверждение, что Δ много больше, чем квант энергии колебаний $\hbar\omega_{\text{lat}}$. Если мы назовем $1/\omega_{\text{lat}}$ временем движения иона, то утверждение, что переход быстрый, означает малость характерного времени $\hbar/\Delta$ по сравнению с временем движения иона. С другой стороны, критерий для медленного перехода, заключавшийся в том, что амплитуда нулевых колебаний велика по сравнению с разностью равновесных

смещений, есть условие того, что характерное время $\hbar/\Delta$ велико по сравнению с временем движения иона. Таким образом, если мы должны определить время перехода на основе поляризационных экспериментов, то обнаружим, что время перехода есть $\hbar/\Delta$. Тот же результат получается, конечно, и для излучения. Интересно, что «время, требуемое для того, чтобы совершился переход», не имеет ничего общего со скоростью перехода (которая пропорциональна $\sigma(\omega)$ и квадрату электрического поля).

Если рассматривать поляризующуюся среду как средство измерения времен перехода, мы обнаружим, что результат непосредственно зависит от измеряющего прибора. В случае F -центра переходы быстрые и применим принцип Франка — Кондона.

7. Рентгеновская спектроскопия

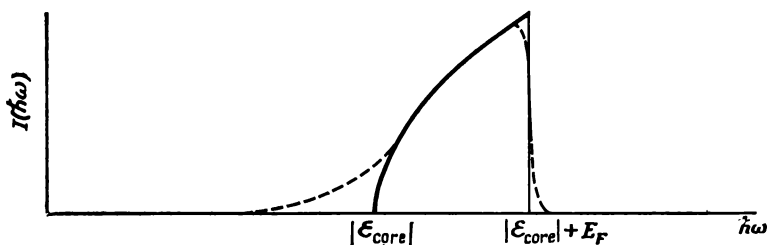
Наше обсуждение межзонных переходов было ограничено электронными переходами между валентной зоной и зоной проводимости твердых тел. Конечно, возможны также переходы между этими зонами и глубоколежащими уровнями, отвечающими внутренним оболочкам, которые либо можно, либо нельзя описывать как энергетические зоны. Из-за того, что эти уровни лежат очень глубоко, часто на 100 эВ ниже валентных зон, «свет», поглощенный в таком переходе, представляет собой рентгеновское излучение. Это мягкое рентгеновское излучение имеет, однако, длину волны порядка 100 Å, так что предположение о том, что длина волны велика в атомном масштабе, по-прежнему остается в силе, и мы можем снова пользоваться выражением (3.87) для оптической проводимости.

В случае рентгеновского излучения выражение для оптической проводимости можно упростить, воспользовавшись тем, что мы знаем волновые функции внутренних оболочек. Рассмотрим отдельное состояние внутренних оболочек с известной волновой функцией ψ_{core} , которая совпадает с волновой функцией свободного атома. (Можно было бы, например, написать линейную комбинацию таких волновых функций, отвечающую приближению сильной связи, но это не повлияет на результаты, и, вероятно, проще рассуждать на языке собственных состояний внутренних оболочек, локализованных на отдельном атоме.) Мы занялись изучением рентгеновского излучения потому, что оно дает информацию о занятых валентных состояниях, а часто с его помощью можно получить и еще более интересные сведения. Так, можно представить себе ситуацию, в которой в начальном состоянии системы внутренние оболочки пусты (например, из-за предварительного облучения рентгеновским излучением), и рассмотреть последующее излучение. Следовательно, конечным одноэлектронным состоянием будет ψ_{core} ,

и мы должны просуммировать по всем занятым начальным состояниям, которые опустошаются в процессе перехода. Интенсивность испущенного рентгеновского излучения пропорциональна соответствующей оптической проводимости, и мы можем переписать соотношение (3.87), выразив через него эту интенсивность:

$$I_i(\hbar\omega) = A \sum_k |\langle \psi_{\text{core}} | \nabla | \psi_k \rangle|^2 \delta(\epsilon_{\text{core}} + \hbar\omega - \epsilon_k). \quad (3.101)$$

Здесь A — медленно меняющаяся функция ω , и если мы будем интересоваться областью частот всего лишь в несколько электрон-вольт, в то время как сама частота ω порядка 100 эВ, ее можно считать константой. Выражение (3.101) вполне применимо как к полупроводникам и изоляторам, так и к металлам. Мы используем его только для детального обсуждения случая простых металлов,



Ф и г. 103. Интенсивность рентгеновского излучения в простом металле. Силы осцилляторов считаются равными константе. Пунктирная линия схематически представляет соответствующую экспериментально измеренную полосу испускания.

где вычисления просты, однако после этого можно легко сделать качественные выводы относительно испускания мягкого рентгеновского излучения и неметаллами.

Рассмотрим сначала распределение интенсивности, которое можно ожидать из уравнения (3.101), если воспользоваться очень грубым приближением, состоящим в том, что сила осциллятора — константа. Это предположение мы уже обсуждали в связи с фотоэлектрической эмиссией. Тогда интенсивность при данной энергии $\hbar\omega$ просто равна плотности занятых состояний при энергии $\hbar\omega$, превышающей ϵ_{core} . Получаемая таким образом зависимость интенсивности от частоты показана на фиг. 103. Если имеется более чем одно состояние внутренних оболочек, то от каждого из этих состояний возникнут подобные полосы. В реальных экспериментах частотные зависимости интенсивности на обоих краях смазываются. В частности, имеется ярко выраженный низкочастотный хвост полосы поглощения, возникающий из-за процессов, в которых при переходе электрона проводимости в состояние внутренних оболочек возбуждается второй электрон. Эти хвосты

называются *хвостами Оже*, а сам механизм есть аналог процессов Оже в атомах.

Следует также добавить, что имеются важные изменения формы полосы излучения из-за частотной зависимости силы осциллятора. Легко увидеть природу этих искажений в рамках теории псевдопотенциала, если последовательно учесть его влияние во все более высоких порядках.

В нулевом порядке псевдоволновые функции суть просто плоские волны, но волновая функция, входящая в матричный элемент из (3.101), есть, конечно, не просто плоская, а ортогонализованная плоская волна. В рамках нашего обсуждения межзонных оптических переходов это эффект первого порядка, и мы включаем его в первое приближение. Можно переписать интересующий нас матричный элемент в виде

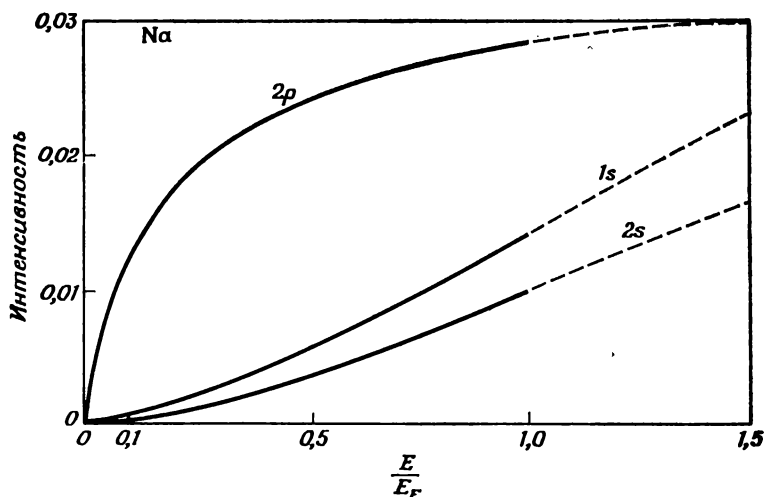
$$\begin{aligned} \langle \psi_{\text{core}} | \nabla | (1-P) | k \rangle &= \langle \psi_{\text{core}} | \nabla | k \rangle - \sum_{t,j} \langle \psi_{\text{core}} | \nabla | t, j \rangle \langle t, j | k \rangle = \\ &= ik \langle \psi_{\text{core}} | k \rangle - \sum_t \langle \psi_{\text{core}} | \nabla | t \rangle \langle t | k \rangle. \end{aligned} \quad (3.102)$$

В последнем выражении мы пренебрегли перекрытием волновых функций внутренних оболочек различных атомов.

Сейчас полезно остановиться на различии в вероятности излучения при переходе в *s*- и *p*-состояния внутренних оболочек. Для *s*-состояний матричный элемент $\langle \psi_{\text{core}} | k \rangle$ очень слабо зависит от *k*. Кроме того, легко видеть, что второе слагаемое в (3.102) изменяется как нечетная степень *k*. Таким образом, сила осциллятора в этом случае, так же как плотность состояний на единицу энергии, пропорциональна *k*. Поэтому интенсивность, задаваемая выражением (3.101), изменяется как k^3 или $E^{3/2}$, а не как $E^{1/2}$, что показано на фиг. 103. (Здесь $E = \hbar^2 k^2 / 2m = \hbar \omega - |\epsilon_{\text{core}}|$.) Этот результат был получен уже ранее, когда волновые функции валентной зоны были представлены в виде блоховских функций с периодическим множителем, не зависящим от *k*. Детальные численные расчеты, основывающиеся на соотношении (3.102), дают следующий результат: хотя показатель степени и меньше $3/2$, но отличается от этой величины незначительно. Такие кривые для натрия, вычисленные с помощью соответствующего суммирования по состояниям, показаны на фиг. 104.

Если речь идет о состоянии внутренней оболочки *p*-типа, то величина $\langle \psi_{\text{core}} | k \rangle$ пропорциональна *k*, и первое слагаемое в силе осциллятора изменяется как k^2 . Если мы пренебрежем слагаемым, возникшим из-за ортогонализации, то получим, что интенсивность изменяется как энергия в степени $5/2$. Однако если внутренние оболочки содержат *p*-состояние, в которое могут попасть электроны, эти оболочки всегда имеют и *s*-состояние. Поэтому соответствующий ему вклад во второе слагаемое (3.102) окажется не зависящим от *k*.

Таким образом, при малых волновых векторах (в этом смысле и фермиевский волновой вектор в простых металлах мал) интенсивность, согласно соотношению (3.101), растет в основном как $E^{1/2}$, что и показано на фиг. 103. Результат более точных вычислений

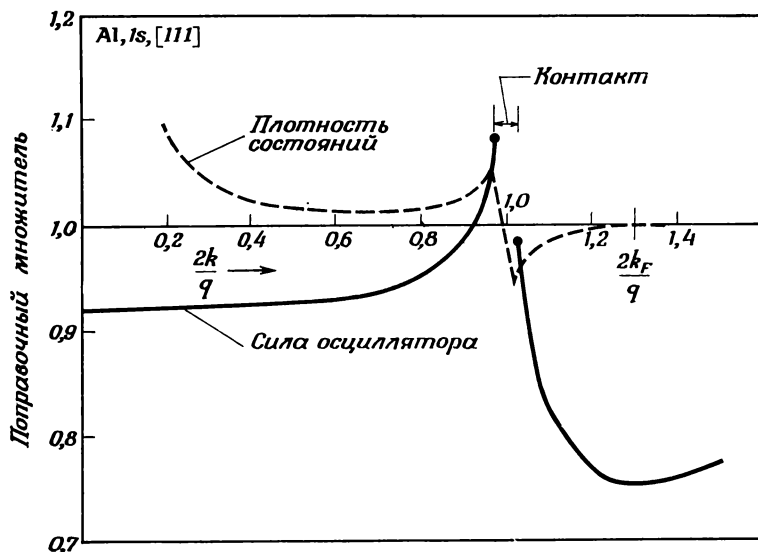


Ф и г. 104. Вычисленная для натрия интенсивность рентгеновского излучения (в произвольных единицах) при условии, что состояния зоны проводимости описываются единственной ортогонализованной плоской волной. E измеряется от края излучения для каждого типа переходов, хотя энергия фотона на краю для разных переходов различна. Кривые для энергий E , превышающих E_F , наблюдаются только при поглощении рентгеновских лучей.

для натрия показан на фиг. 104. Если бы мы попытались интерпретировать результаты измерений мягкого рентгеновского излучения в модели, где сила осциллятора — константа, то из измерений интенсивностей, отвечающих переходам в s - и p -состояния, мы получили бы отличающиеся друг от друга плотности состояний.

Займемся теперь поправками первого порядка к интенсивности (3.101), возникающими из-за использования вместо плоских волн псевдоволновых функций первого порядка. При их оценке можно опять, как и при вычислении оптических свойств, использовать псевдоволновую функцию непосредственно для вычисления матричных элементов. В соответствии с теорией возмущений следует просуммировать вклады от каждой грани зоны Бриллюэна. Каждую из этих поправок можно вычислить с помощью соответствующего усреднения по углам. Получающиеся поправочные множители имеют расходимость, возникающую вследствие обращения в нуль энергетических знаменателей. Поэтому такие поправки имеют смысл лишь вдали от особенностей. На фиг. 105 показан результат

вычислений для плоскостей зоны Бриллюэна [111] в алюминии в предположении, что псевдопотенциальный формфактор не зависит от k . Поправки для каждой грани зоны Бриллюэна оказались достаточно малыми (около 3% для каждой плоскости), и использование теории возмущений можно считать оправданным. Однако,



Ф и г. 105. Поправочные множители первого и второго порядков к интенсивности I_s -поглощения в алюминии, возникающие из-за восьми [111] граней зоны Бриллюэна.

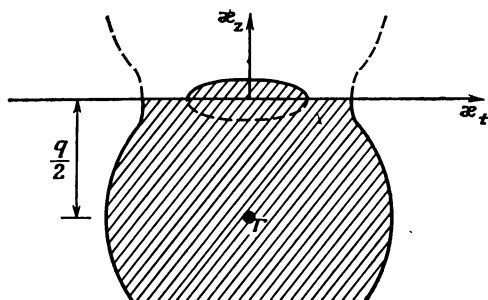
Сплошная кривая — поправка первого порядка, ее можно приписать изменениям силы осциллятора. Пунктирная кривая — поправка второго порядка, она может быть связана с изменениями плотности состояний. Энергия $\hbar^2 k^2 / 2m$, отсчитанная от минимума зоны, возрастает направо; q — вектор обратной решетки в направлении [111].

когда учитываются эффекты для всех восьми плоскостей, они становятся довольно заметными.

Имеется и зависящая от энергии поправка первого порядка к плотности состояний, обязанная своим появлением поправке первого порядка к энергии $\langle k | \psi | k \rangle$. Она, однако, довольно мала и не приводит к возникновению характерной структуры линии. Таким образом, в первом порядке по псевдопотенциалу характерная структура возникает только благодаря изменению силы осциллятора.

Характерная структура в плотности состояний появляется только во втором порядке теории возмущений по псевдопотенциалу. Мы опять можем сложить изменения плотности состояний, возникающие из-за каждой плоскости зоны Бриллюэна. Это следует делать, используя соотношение (2.31), выражающее компоненту

волнового вектора κ_t , перпендикулярную вектору обратной решетки, через компоненту κ_z , параллельную вектору обратной решетки



Фиг. 106. Система координат, используемая при изучении поверхностей постоянной энергии около грани зоны Бриллюэна.

Сплошные кривые представляют поверхности, которые используются при вычислении объема.

при данной энергии (фиг. 106). Это выражение, в котором были использованы атомные единицы, можно переписать в форме

$$\kappa_t^2 = 2E - \left(\frac{q}{2}\right)^2 - \kappa_z^2 \mp \sqrt{(q\kappa_z)^2 + 4w^2}. \quad (3.103)$$

Знаки «минус» или «плюс» соответствуют двум решениям для одних и тех же κ_z . Полный объем, ограниченный поверхностью постоянной энергии при заданном E , равен интегралу

$$\Omega(E) = \pi \int d\kappa_z \kappa_t^2. \quad (3.104)$$

Этот интеграл довольно громоздкий, но его производная по E весьма проста.

Рассмотрим сначала интеграл (3.104) для достаточно малых энергий, таких, при которых поверхность Ферми не достигает границы зоны. Тогда всей области энергий отвечает знак «плюс» в выражении (3.103). Нижний и верхний пределы по κ_z в (3.104) обозначены соответственно как κ_z^- и κ_z^+ и получены из выражения (3.103) согласно условию $\kappa_t = 0$. Дифференцируя выражение для $\Omega(E)$ по энергии, мы получаем производные пределов по энергии, но так как подынтегральное выражение на обоих пределах обращается в нуль, они вклада не дают. Кроме того, необходимо продифференцировать по энергии подынтегральное выражение, причем вклад даст только первое слагаемое выражения (3.103). Таким образом,

$$\frac{d\Omega(E)}{dE} = 2\pi (\kappa_z^+ - \kappa_z^-).$$

Этот простой результат получается также, когда изоэнергетическая поверхность уже касается, но еще не перекрывает грани зоны. Тогда верхний предел становится равным $q/2$ и совершенно не зависит от энергии. Наконец, следует рассмотреть случай перекрытия изоэнергетической поверхностью грани зоны Бриллюэна.

Здесь нужно быть внимательными при вычислении пределов и правильно выбрать знак в выражении (3.103) (см. фиг. 106). Используя точные выражения для χ_i^2 (для одной брэгговской плоскости и псевдопотенциала, не зависящего от энергии), мы избегаем расходимости вблизи грани зоны и можем построить всю кривую $\Omega(E)$, что и показано на фиг. 105. Как и можно было ожидать, характерная структура оказывается выраженной несколько слабее, чем та, которая возникает из-за поправок к силе осцилляторов, поскольку появляется она в более высоком порядке теории возмущений. Конечно, особенности в интенсивности как функции от энергии, возникающие из-за поправок к плотности состояний, реально существуют. Обстоятельство, которое мы хотели здесь подчеркнуть, заключается в том, что соответствующие эффекты, возникающие из-за поправок к силе осциллятора, больше.

Имеется второе важное отличие между поправками первого и второго порядка. Матричный элемент псевдопотенциала, соответствующий отдельной грани зоны Бриллюэна, может быть как положительным, так и отрицательным в зависимости от того, оказывается ли наименьшее по энергии состояние на грани зоны Бриллюэна четным или нечетным. Вильсон [2], имея в виду матричные элементы истинного потенциала, естественно полагал, что s -состояние лежит всегда ниже, и рассматривал только отрицательные матричные элементы. В наиболее простых металлах матричные элементы псевдопотенциала оказались на самом деле положительными. Поправки к силе осциллятора, будучи пропорциональными матричным элементам псевдопотенциала, меняют знак с изменением знака псевдопотенциала. Напротив, поправки к плотности состояний, будучи пропорциональными квадратам матричных элементов псевдопотенциала, не зависят от знака самих матричных элементов.

Эти результаты для простых металлов усиливают опасение, что мы могли ошибиться, считая силу осциллятора константой и интерпретируя эксперименты на языке плотности состояний. Кроме того, оказывается, что тонкая структура спектра вполне может возникнуть благодаря чисто многочастичным эффектам (см. п. 8 настоящего параграфа), так что при попытках сделать выводы об электронной структуре, исходя из экспериментальных данных, требуется особая осторожность.

Несмотря на трудности в интерпретации рентгеновских спектров, так же как и любых других оптических свойств, они представляют собой важный инструмент для изучения электронной структуры: во-первых, из-за того, что они дают информацию о состояниях, далеких от энергии Ферми, и, во-вторых, потому, что они применимы к сплавам, в которых малая средняя длина свободного пробега мешает использованию других методов изучения поверхности Ферми.

В сплавах мягкое рентгеновское излучение возникает в результате переходов электронов в состояния внутренних оболочек обеих компонент. Можно весьма далеко продвинуться в теоретическом анализе разбавленных сплавов, если воспользоваться представлениями, развитыми нами в связи с рассмотрением примесных состояний¹⁾. Удивительно, что эксперименты в большинстве случаев дают результаты, очень похожие на те, которые получились бы для системы из двух чистых компонент. Такой результат можно было бы понять в случае благородных и переходных металлов, но трудно объяснить для простых металлов. Возможно, это следствие того факта, что эксперименты неизбежно ведутся с концентрированными сплавами.

8. Многочастичные эффекты

Данный нами анализ оптических свойств с самого начала базировался на приближении самосогласованного поля. Мы заметили, однако, что прямое использование формулы Кубо — Гринвуда с моделью невзаимодействующих электронов ведет к ошибке (даже если включить статическое экранирование псевдопотенциала). Если вычислять вместо этого отклик системы в присутствии трех возмущений (света, неэкранированного псевдопотенциала и электрон-электронного взаимодействия), то мы придем к замене статической диэлектрической проницаемости диэлектрической проницаемостью, зависящей от частоты. Если говорить на языке процессов, происходящих во время поглощения (или на языке теории возмущений), то более точные вычисления соответствуют учету вкладов от процессов, в которых, например, электрон поглощает фотон, сталкивается со вторым электроном, рассеивается решеткой и снова сталкивается со вторым электроном. Обескураживает, что этот более сложный процесс, который соответствует высшему порядку теории возмущений, ведет тем не менее к поправкам псевдопотенциала того же порядка, что и для невзаимодействующих электронов. В этом случае эффект оказывается малым, но нельзя быть уверенным, что дело будет обстоять так же и для всех других возможных процессов. Эта проблема была недавно частично решена, по крайней мере для мягких рентгеновских спектров, работами Нозьера и др. [33, 34]. Хотя они основаны на технике теории многих тел, которую мы здесь не обсуждаем, центральные результаты можно понять и на основе развитых в этой книге представлений. Более обширная дискуссия с точки зрения, подобной нашей, была дана Фриделем [36].

Одна ошибка, повлекшая за собой пренебрежение электрон-электронным взаимодействием при рассмотрении поглощения мягких рентгеновских лучей, была описана много лет назад Фриделем

¹⁾ Этому вопросу посвящен обзор [32].

[37] на языке *проекций на ферми-газ*. При вычислении поглощения с помощью формулы (3.87) мы использовали матричный элемент от ∇ между одноэлектронными состояниями. В действительности, конечно, даже в приближении самосогласованного поля следовало бы использовать многоэлектронные состояния, представляющие собой произведения волновых функций или детерминанты Слэтера. Предположение, позволяющее исходить из одноэлектронного выражения (3.87), заключается в том, что все остальные занятые состояния (кроме состояний зоны проводимости, которые в процессе перехода опустошаются, и состояний внутренних оболочек, которые при этом заполняются) одни и те же как до, так и после перехода, и интеграл перекрытия между этими состояниями (проекция на ферми-газ) равен просто единице.

Так как вследствие перехода локализованное внутреннее состояние заполняется, возникают некоторые изменения и в остальных состояниях. В частности, присутствие дырки во внутренней оболочке приводит к существованию ненулевой фазы в волновых функциях зоны проводимости, в то время как после перехода эта фаза равна нулю. Если не возникает связанного состояния, то можно показать, что перекрытие волновых функций каждого состояния зоны проводимости до и после перехода отличается от единицы на величину порядка обратной величины числа атомов $1/N$. Однако в интеграл перекрытия входит произведение N таких отдельных интегралов перекрытий и не ясно, окажется ли результат близким к единице или нет. Фридель предположил, что реализуется последняя возможность, однако не смог точно вычислить интеграл перекрытия. Совсем недавно Андерсон [38] в связи с другой задачей нашел, что полный интеграл перекрытия дается приближенно следующим выражением ¹⁾:

$$\frac{1}{N^{\pi-2} \sum_l (2l+1) \delta_l^2} \cdot$$

Величины δ_l представляют собой фазы для различных квантовых чисел момента.

Это очень интересный результат. Ясно, что показатель степени положителен и отличен от нуля. Таким образом, проекция на ферми-газ порядка единицы, деленной на число имеющихся в ненулевой степени атомов. В пределе большого числа частиц, который мы обычно и рассматриваем в физике твердого тела, это выражение стремится к нулю. Следовательно, можно сделать вывод, что эти интегралы перекрытия сильно видоизменяют вероятности пере-

¹⁾ Anderson P. W., частное сообщение. Выражение, приведенное в работе [38], ошибочное. Заметьте, что в правильном выражении множитель $N^{-1/2}$ вводится для каждого образованного связанного состояния (фаза равна π), т. е. мы имеем $(N^{-1/2})^{2(2l+1)}$.

ходов. Конечно, результат полных вычислений интенсивности для больших систем не зависит от размера системы. Все, что говорилось выше, просто отражает неприменимость одноэлектронного приближения.

Интересно отметить аналогию между проекциями на ферми-газ и влиянием деформаций решетки на электронные переходы, которые мы обсуждали в п. 6 настоящего параграфа. В обоих случаях одноэлектронный матричный элемент уменьшается из-за множителя, связанного с перекрытием начальной и конечной волновых функций остальной части системы. Здесь, как и в случае искажения решетки, справедливо правило сумм для сил осциллятора, которое требует, чтобы любое запрещение прямого перехода компенсировалось матричными элементами перехода в другие возбужденные состояния системы. Здесь речь идет об электронных возбужденных состояниях. Поэтому существует много возможностей для оптических переходов, в которых дополнительные электроны возбуждаются из своих невозмущенных состояний. Это именно те дополнительные возбуждения (Фридель назвал их *встряхируемыми* электронами), которые приводят к хвосту Оже в низкоэнергетическом крае спектра излучения, и недавние работы продемонстрировали, что такие возбуждения могут вызывать важные изменения вблизи порогов как спектров испускания, так и поглощения, т. е. при энергиях рентгеновских лучей, близких к $|\epsilon_{\text{core}}| + E_F$ (см. фиг. 103).

Вероятность отдельных возбуждений типа встряхивания можно в принципе вычислить точно так же, как и в п. 6 настоящего параграфа мы вычисляли вероятность колебательных возбуждений. Рассмотрим состояния с данным моментом количества движения. Как только электрон с волновым вектором $\mathbf{k}_0$ попадает в состояние внутренних оболочек, электроны всех других занятых состояний $\mathbf{k}_i$ могут перейти в соответствующие состояния $\mathbf{k}'_i$. (Состояния со штрихом имеют то же число узлов, что и состояния без штриха с тем же индексом, однако последние сдвинуты по фазе по отношению к первым.) Как уже говорилось выше, интенсивность уменьшается из-за интегралов перекрытия на множитель, который схематически мы обозначаем как $\prod_i \langle \mathbf{k}_i | \mathbf{k}'_i \rangle^2$. Одно из занятых состоя-

ний $\mathbf{k}_1$ может в результате перехода стать незанятым, а другое состояние $\mathbf{k}'_2$ может оказаться занятым. Вероятность того, что это произойдет, мала и примерно в $\langle \mathbf{k}_1 | \mathbf{k}'_2 \rangle^2 \sim N^{-1}$ раз меньше вероятности процесса без встряхивания электрона; здесь снова N — большое число, стремящееся к бесконечности, когда система становится бесконечной (но для данного момента количества движения N пропорционально кубическому корню из числа атомов). Однако для вычисления вероятности перехода, в котором опустошается данное состояние и испускается рентгеновский квант с данной

энергией, мы должны просуммировать по всем возможным встраиваниям от k_1 до k'_2 с одним и тем же изменением энергии, что и компенсирует множитель $1/N$. К тому же интеграл перекрытия $\langle k_1 | k'_2 \rangle$ расходится как $(k_1 - k_2)^{-1}$, когда k_2 приближается к k_1 , что приводит к особенности в кривой интенсивности у порога. Нозьер нашел, что интенсивность как функция от энергии ϵ , измеряемой от пороговой точки, ведет себя как ϵ^β , где показатель β зависит от фазы и может быть любого знака. Таким образом, рассматриваемые эффекты могут либо уменьшать интенсивность у порога, либо приводить к возникновению пиков.

Эти вычисления относятся лишь к непосредственной окрестности порога и не дают правильных количественных результатов для реальных систем. Тем не менее представляется вероятным, что именно такие эффекты ответственны за большинство наблюдаемых структур в спектрах мягких рентгеновских лучей в металлах, которые раньше интерпретировались на языке плотности состояний. Можно ожидать дальнейших исследований в этом направлении в будущем.

9. Лазеры

Переходы между примесными уровнями в изоляторах приобрели в последнее время особое значение в связи с созданием лазеров. Возможность менять как основной материал, так и примесные атомы обуславливает большое разнообразие твердотельных лазеров. Теория их в основном та же, как и газовых лазеров и мазеров. Однако это столь важная твердотельная система, что мы уделим некоторое время ее описанию.

Для получения лазерного эффекта мы должны организовать систему электронных уровней и внешнего излучения таким образом, чтобы для некоторой пары уровней уровень с высшей энергией имел большую вероятность заполнения, чем уровень с меньшей энергией. Представим себе, что такую систему можно создать, растворив редкоземельный атом в изоляторе. Основное состояние примеси будет включать электроны в f -состояниях ($l = 3$). Обозначим основное состояние F_0 . Существуют и возбужденные состояния, которые включают в себя снова f -состояния, но с другим главным квантовым числом. Обозначим два из этих возбужденных состояний F_1 и F_2 (в порядке возрастания энергии). Наконец, существуют также возбужденные конфигурации, соответствующие, например, электрону, перешедшему из f -состояния в d -состояние. Мы обозначим такие состояния D и будем считать, что их энергия больше, чем у F_2 . Имея эти четыре уровня, мы сможем понять действие лазера.

При любой заданной температуре заселение четырех перечисленных уровней определяется равновесной функцией распределения.

Например, вероятность того, что состояние D любой примеси занято, равна

$$f_D \approx e^{-E_D/KT},$$

где E_D — энергия состояния D , отсчитанная от основного состояния. Введем теперь внешнее излучение с частотой $\hbar\omega_p = E_D$. В соответствии с полуклассическим выражением (3.87) переходы будут происходить с F_0 на D с вероятностью, пропорциональной интенсивности света и множителю $f(F_0) [1 - f(D)]$. Подобным образом любой атом из состояния D будет стремиться перейти в состояние F_0 с вероятностью, пропорциональной

$$f(D) [1 - f(F_0)].$$

Этих выражений достаточно для обсуждения как поглощения, так и испускания света нашей системой, коль скоро велики квантовые числа поля излучения и возможно его классическое описание. Тем не менее они дали бы неправильные ответы, если бы их применили к тепловому излучению, где квантовые числа малы. Поэтому имеет смысл сразу же перейти к выражениям, основанным на квантовании поля. Тогда, конечно, интенсивность света заменяется числом фотонов n_p с энергией $\hbar\omega_p$; вероятность поглощения фотона оказывается пропорциональной n_p , а вероятность излучения — пропорциональной $n_p + 1$. (Добавленная к n_p единица обуславливает спонтанное излучение.) Поэтому *полная* вероятность переходов в единицу времени из F_0 в D дается выражением

$$\begin{aligned} R_{F_0D} &\sim f(F_0)[1 - f(D)] n_p - f(D) [1 - f(F_0)] (n_p + 1) = \\ &= [f(F_0) - f(D)] n_p - f(D) [1 - f(F_0)]. \end{aligned}$$

Если n_p соответствует тепловому излучению, то

$$n_p = [e^{\hbar\omega_p/KT} - 1]^{-1}$$

и система будет находиться в равновесии. Подставляя это n_p и распределение Ферми для f , получаем, что

$$R_{F_0D} = 0.$$

Если же n_p задано извне, то можно найти стационарное состояние, полагая $R_{F_0D} = 0$ и решая это уравнение относительно $f(D)$. Мы получим

$$f(D) = \frac{n_p f(F_0)}{1 - f(F_0) + n_p}.$$

Таким образом, как можно было ожидать, при достаточно больших интенсивностях (n_p достаточно велико) вероятности заселения этих двух состояний почти сравниваются. Про поглощение на этой частоте говорят, что оно отвечает *насыщению*. Это условие было

получено только из требования, чтобы

$$R_{F_0 D} = 0,$$

и оно остается в силе, даже если в системе имеют место и другие переходы. Заметим, что использование полуклассических выражений соответствует бесконечным n_p и, следовательно, полному насыщению.

Учтем теперь возможность переходов между D и F_2 . Эти переходы могут быть как чисто излучательными, так и связанными с поглощением и испусканием фононов — колебательных квантов. В любом случае, если мы не ввели квантов извне, соответствующая плотность квантов будет определяться температурой решетки. Решая так же, как и выше, стационарные уравнения для этих переходов, мы найдем, что $f(F_2)$ и $f(D)$ связаны условием равновесия при данной температуре решетки:

$$f(F_2) = \frac{f_0(F_2) f(D)}{f_0(D)},$$

где f_0 — равновесные функции распределения. Вероятность заполнения состояния F_2 больше, чем D , так как состояние F_2 обладает меньшей энергией. Подобным образом, если ввести переходы между F_0 и F_1 , мы найдем, что $f(F_1) < f(F_0)$, так как состояние F_1 обладает большей энергией.

Облучение такой системы светом с частотой ω_p создает *инверсную заселенность* уровня F_2 по отношению к F_1 :

$$f(F_2) > f(D) \approx f(F_0) > f(F_1).$$

Заселенность F_2 выше F_1 , хотя энергия этого уровня и больше. Свет *накачал* электроны из F_1 в F_2 . Инверсная заселенность и составляет основу действия лазера.

Конечно, переходы возможны между любыми парами состояний, и не только для выбранных здесь отдельных пар. Однако если рассмотренные переходы обладают наибольшей вероятностью, то возникнет инверсная заселенность.

Теперь разрешим слабый излучательный переход между F_2 и F_1 — он должен быть достаточно слабым, чтобы не разрушить инверсную заселенность. Если в этом случае фотон с энергией

$$\hbar\omega_l = E_{F_2} - E_{F_1}$$

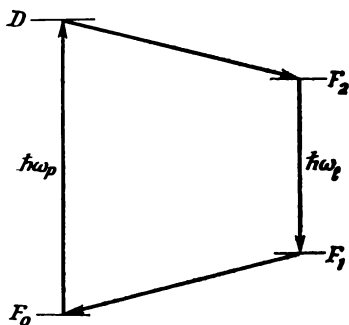
попадает в систему, он поглощается с вероятностью, пропорциональной

$$f(F_1) [1 - f(F_2)],$$

но он одновременно будет стимулировать излучение другого фотона с вероятностью, пропорциональной

$$f(F_2) [1 - f(F_1)].$$

Так как $f(F_2) > f(F_1)$, то излучение более вероятно. Свет частоты ω_1 такой средой будет усиливаться, а не поглощаться. Это усиление переведет, конечно, электроны из F_2 в F_1 , но тогда они вернуться в основное состояние и будут снова накачаны в D , а затем в F_2 .



Ф и г. 107. Диаграмма уровней для четырехуровневого лазера.

Электроны накачиваются внешним источником света из основного состояния F_0 в возбужденное состояние D . Затем они переходят на метастабильный уровень F_2 , излучают фотоны с энергией $\hbar\omega_l$ и возвращаются в основное состояние через F_1 .

Такая перекачка электронов по кругу показана на диаграмме энергетических уровней на фиг. 107. Этот прибор просто превращает энергию излучения накачки частоты ω_p в энергию света с частотой лазера ω_l .

Важным свойством лазера является то, что стимулированное излучение отвечает точно той же моде, что и излучение стимулирующее. Таким образом, инверсные заселенности дают большие квантовые числа в очень малом числе мод, что соответствует очень интенсивному *когерентному* свету. В противоположность этому, если большое число примесей спонтанно излучает фотоны, то свет будет распространяться во всех направлениях и его спектр будет захватывать конечную область частот. Усиление света за счет стимулированного испускания излучения (light amplification by stimulated emission of radiation) представляет собой основу действия лазера.

Торцы лазера изготавливают в виде параллельных отражающих поверхностей, которые «настраивают» его на желаемую моду. Лазер испускает очень интенсивный параллельный пучок света через одно частично пропускающее зеркало. Лазер, описанный выше, работает в непрерывном режиме. Во многих случаях накачка излучения производится импульсами и тогда импульсами же лазер испускает свет с частотой, меньшей частоты накачки. Ясно, что для того, чтобы прибор мог работать, необходимо должным образом подобрать скорость переходов и другие параметры. Ясно также, что имеется значительная свобода для изменения системы. Можно, например, заменить уровни F_0 и F_1 одним, сделав тем самым трехуровневый лазер. Наиболее изученная лазерная система предста-

вляет собой кристалл Al_2O_3 с примесью хрома — рубиновый лазер. Во многих случаях в качестве примесей используют редкоземельные элементы; это мы и рассматривали в обсуждавшемся выше примере.

§ 6. ТЕОРИЯ ФЕРМИ-ЖИДКОСТИ ЛАНДАУ [39]

Прежде чем оставить вопрос о роли электрон-электронного взаимодействия, следует кратко остановиться на теории ферми-жидкости Ландау, позволившей глубоко заглянуть в суть проблемы. Следует заметить, что эта теория была построена для объяснения свойств жидкого гелия-три. В равной мере она применима и к электронному газу. Теория демонстрирует всю мощь феноменологии. В противоположность микроскопической теории, такой, как многочастичная теория возмущений, в ней фигурируют параметры системы, которые следует постулировать и которые нельзя определить в ее рамках. В этом случае, однако, оказалось, что микроскопическая теория не в состоянии дать достоверные значения таких параметров, и поэтому для их определения в конечном счете требуется провести эксперимент.

Мы будем говорить о газе электронов на однородном положительном заряженном фоне и пренебрегать эффектами, связанными с электронным спином. Теория основана на трех предположениях, которые Ландау считал самоочевидными. Мы начнем с их перечисления.

1. Имеется взаимно однозначное соответствие между состояниями системы с взаимодействием и системы без взаимодействия. Волновые функции, отвечающие состояниям последней, представляют собой, конечно, плоские волны, о чем уже шла речь в связи с приближением самосогласованного поля. Системе с взаимодействием отвечают так называемые *квазичастичные состояния*. Существует, в частности, низколежащее квазичастичное состояние, соответствующее каждому из низколежащих возбуждений идеального ферми-газа.

2. Состояние системы полностью описывается зависящей от импульса $\mathbf{p}$ и координаты $\mathbf{x}$ функцией распределения $n(\mathbf{p}, \mathbf{x})$, такой, что величина

$$n(\mathbf{p}, \mathbf{x}) \frac{d^3 p d^3 x}{h^3}$$

равна числу квазичастиц в бесконечно малом объеме пространства импульсов и координат. Мы использовали обозначение Ландау. Эта функция $n(\mathbf{p}, \mathbf{x})$ соответствует функции распределения f , которая использовалась в наших вычислениях кинетических свойств. Заметим, что такой подход отвечает квазиклассическому приближению. Однако для очень широкого круга проблем он слу-

жит очень хорошим приближением. В случае же однородного электронного газа он вообще не связан с каким-либо приближением.

3. Так как электроны имеют заряд $-e$, то и квазичастицы будут вести себя в поле, как частицы, обладающие зарядом $-e$.

Удивительно, как богаты следствиями эти предположения. Так как состоянием системы полностью описывается с помощью n , то, следовательно, полная энергия системы должна быть *функционалом* от n ($\mathbf{p}$, $\mathbf{x}$). Подчеркнем отличие этого предположения от утверждения, что полная энергия есть функция только величины n ; оно справедливо для газа без взаимодействия. В случае системы с взаимодействием энергия, связанная с данной квазичастицей, будет зависеть от заселенности других квазичастичных состояний.

Пусть возникла малая вариация δn ($\mathbf{p}$, $\mathbf{x}$) упомянутой функции распределения n ($\mathbf{p}$, $\mathbf{x}$), которая может быть, а может и не быть равновесной функцией распределения. Тогда соответствующее изменение энергии запишется в виде

$$\delta E = \frac{1}{h^3} \int E[\mathbf{p}, \mathbf{x}; n(\mathbf{p}, \mathbf{x})] \delta n(\mathbf{p}, \mathbf{x}) d^3p d^3x,$$

где $E(\mathbf{p}, \mathbf{x}; n)$ — функциональная производная полной энергии по n ($\mathbf{p}$, $\mathbf{x}$). Эта добавка к энергии возникает благодаря увеличению числа квазичастиц в точке $\mathbf{x}$ с импульсом $\mathbf{p}$ в системе, которая имеет распределение n ($\mathbf{p}$, $\mathbf{x}$).

Величину $E(\mathbf{p}, \mathbf{x}; n)$ называют *энергией квазичастицы*. Эту величину можно рассматривать как гамильтониан дополнительной частицы и поэтому скорость последней равна $\partial E(\mathbf{p}, \mathbf{x}; n) / \partial \mathbf{p}$. Утверждение это не есть дополнительное предположение. Таким образом, плотность тока дается выражением

$$\mathbf{j}(\mathbf{x}) = \frac{1}{h^3} \int (-e) n(\mathbf{p}, \mathbf{x}) \frac{\partial E(\mathbf{p}, \mathbf{x}; n)}{\partial \mathbf{p}} d^3p. \quad (3.105)$$

Поскольку квазичастицы ведут себя в поле подобно частице с зарядом $-e$, электромагнитные поля можно учесть в теории путем следующего изменения гамильтониана добавочных квазичастиц:

$$E(\mathbf{p}, \mathbf{x}; n) \rightarrow E\left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A}, \mathbf{x}; n\right) - e\phi,$$

где $\mathbf{A}$ и ϕ — векторный и скалярный потенциалы соответственно.

Кроме того, отсюда следует, что число квазичастиц должно сохраняться, так как должен сохраняться заряд. Тогда $n(\mathbf{p}, \mathbf{x})$ удовлетворяет уравнению непрерывности и, как в классическом случае, можно получить уравнение Больцмана

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial n}{\partial \mathbf{x}} \cdot \frac{\partial E}{\partial \mathbf{p}} - \frac{\partial n}{\partial \mathbf{p}} \frac{\partial E}{\partial \mathbf{x}} + \frac{\partial n}{\partial t} \Big|_{\text{collisions}} = 0.$$

Величина $E(\mathbf{p}, \mathbf{x}; n)$ входит в теорию во многом подобно обычному гамильтониану. Однако следует отметить, что вычислить полную энергию через величины $E(\mathbf{p}, \mathbf{x}; n)$ так, как это делается для невзаимодействующих частиц, невозможно. Другими словами,

$$E_{\text{tot}} \neq \frac{1}{h^3} \int E(\mathbf{p}, \mathbf{x}; n) n(\mathbf{p}, \mathbf{x}) d^3p d^3x.$$

Однако мы можем вычислить энергию, которая требуется для того, чтобы добавить одну частицу. А это все, что нам нужно, поскольку нас обычно, как и при решении уравнения Больцмана, интересуют поправки к функции распределения первого порядка, а для этих малых поправок функциональная производная вычисляется из равновесного распределения.

Можно сразу же найти саму равновесную функцию распределения, которая определяется с помощью обычного для статистической механики вариационного метода. При этом мы производим вариации относительно равновесного распределения и энергия $E(\mathbf{p}, \mathbf{x}; n)$, которая входит в распределение Ферми, вычисляется при равновесии. Единственное использованное здесь предположение опять-таки состоит в том, что функция $n(\mathbf{p}, \mathbf{x})$ полностью описывает систему.

Во многих случаях оказывается необходимым найти поправку первого порядка к $E(\mathbf{p}, \mathbf{x}; n)$, возникающую из-за изменения функций распределения в первом порядке. Эта величина должна, например, войти в изменение полной энергии второго порядка, возникающее из-за поправок первого порядка к функции распределения. Результат можно сразу же написать в виде

$$\delta E(\mathbf{p}, \mathbf{x}; n) = \frac{1}{h^3} \int f(\mathbf{p}, \mathbf{p}', \mathbf{x}, \mathbf{x}'; n) \delta n(\mathbf{p}', \mathbf{x}') d^3p' d^3x',$$

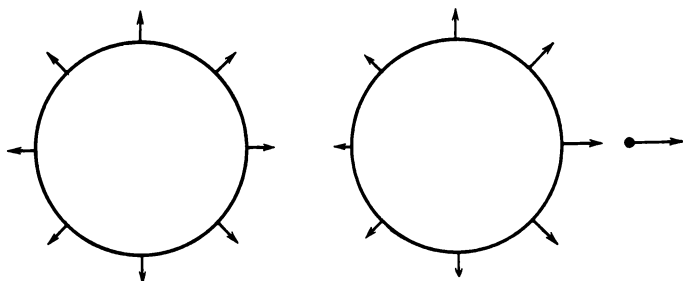
где $f(\mathbf{p}, \mathbf{p}', \mathbf{x}, \mathbf{x}'; n)$ — функциональная производная $E(\mathbf{p}, \mathbf{x}; n)$ по $n(\mathbf{p}, \mathbf{x})$. [Заметим, что это вторая функциональная производная полной энергии по $n(\mathbf{p}, \mathbf{x})$, взятая в точке функционального пространства $n(\mathbf{p}, \mathbf{x})$.] Величина f называется *квазичастичным взаимодействием*, так как она представляет собой изменение энергии частицы с импульсом и координатой $(\mathbf{p}, \mathbf{x})$, возникающее при добавлении частицы $(\mathbf{p}', \mathbf{x}')$. Эта величина есть, конечно, функционал от $n(\mathbf{p}, \mathbf{x})$. Величины

$$E(\mathbf{p}, \mathbf{x}; n_0) \text{ и } f(\mathbf{p}, \mathbf{p}', \mathbf{x}, \mathbf{x}'; n_0)$$

суть две феноменологические функции, которые входят в теорию и на которых основано вычисление свойств системы; заметим, что обе они вычисляются при равновесном распределении.

Здесь можно было бы упасть в опасную ошибку и воспринять все вышеизложенное как оправдание одноэлектронного приближения. Представляется вполне разумным утверждение, что многочастичные эффекты приводят просто к перенормировке энергии $E(\mathbf{p})$ (которую мы нашли бы из зонных вычислений, пренебрегая

взаимодействием между квазичастицами), а далее следует продолжать в том же духе, как и раньше. Можно, однако, на примере вычисления плотности тока, задаваемой соотношением (3.105), убедиться в том, какими неприятностями чревато такое предположение. Запишем функцию распределения в виде суммы равновесного слагаемого и поправки первого порядка и найдем плотность тока в первом порядке. В классическом рассмотрении нам следовало бы просто подставить в (3.105) поправку к функции распределения первого порядка и использовать скорость $\partial E/\partial \mathbf{p}$ в нулевом



Ф и г. 108. Схематическое представление различных составляющих тока в газе взаимодействующих электронов.

На фигуре слева — ферми-сфера в основном состоянии. Вклад в ток от квазичастиц с противоположными волновыми векторами взаимно уничтожается. На фигуре справа добавлено квазичастичное возбуждение, дающее нескомпенсированный вклад в ток. Кроме того, скорости всех других квазичастиц изменяются возбуждением так, что и они дают вклад в ток.

порядке, так как в нулевом порядке тока нет. В теории ферми-жидкостей, однако, мы видим, что имеется поправка первого порядка и к энергии $E(\mathbf{p}, \mathbf{x}; n)$, пропорциональная поправке первого порядка к функции распределения. Она также дает вклад первого порядка в ток. Это второе слагаемое прямо пропорционально квазичастичному взаимодействию. В результате простых вычислений находим

$$j = -\frac{e}{h^3} \int \delta n(\mathbf{p}, \mathbf{x}) \left[\frac{\partial E(\mathbf{p}, \mathbf{x}; n_0)}{\partial \mathbf{p}} - \frac{1}{h^3} \int \frac{\partial n_0(\mathbf{p}', \mathbf{x}')}{\partial \mathbf{p}'} f(\mathbf{p}', \mathbf{p}, \mathbf{x}', \mathbf{x}; n_0) d^3 p' d^3 x' \right] d^3 p,$$

где индекс нуль показывает, что соответствующие величины берутся в равновесии. (При этом выводе мы провели интегрирование по частям по $\mathbf{p}$ и поменяли переменные интегрирования.) Таким образом, можно заключить, что возбуждение одной квазичастицы изменяет скорость других и приводит к появлению дополнительного вклада в ток. Это показано на фиг. 108.

Мы видим, что изменение тока, связанное с возбуждением квазичастицы, отличается от соответствующей величины в отсутствие взаимодействия как из-за перенормировки скорости квази-

частицы, так и непосредственно из-за взаимодействия квазичастиц. Относительная величина этих двух слагаемых зависит от рассматриваемых обстоятельств. В частности, можно заметить, что, если просто сдвинуть полное равновесное распределение на фиксированную дрейфовую скорость, полный текущий ток должен просто равняться заряду $-e$, умноженному на плотность имеющих частиц и на их дрейфовую скорость. Это следует из галилеевой инвариантности: сдвиг скорости эквивалентен переходу в движущуюся систему координат. Можно также вычислять ток и в лабораторной системе координат. Тогда в токе появятся добавки, как обязанные своим происхождением возбуждению квазичастицы, так и возникшие из-за тока, внесенного другими квазичастицами. Таким образом, в этом случае многочастичные эффекты должны полностью друг друга компенсировать. Можно формально провести вычисления и найти таким образом связь между скоростью квазичастицы и квазичастичным взаимодействием (см. задачу 14 настоящей главы).

Так же, как это было сделано выше, можно показать, что если ток задается однородным дрейфом и приложено магнитное поле, перпендикулярное ему, ток будет вращаться с циклотронной частотой ω_c , отвечающей невзаимодействующим электронам. Если, с другой стороны, ток обусловлен возбуждением нескольких квазичастиц над равновесным распределением и снова приложено магнитное поле, мы найдем, что ток будет вращаться с циклотронной частотой, соответствующей фермиевской скорости $\partial E(\mathbf{p}, \mathbf{x}; n_0)/\partial \mathbf{p}$. Оказывается, что резонанс Азбеля — Канера очень тесно связан именно с таким типом возбуждения. Поэтому для правильной интерпретации каждого эксперимента нужно обязательно провести соответствующие вычисления.

Можно найти и электронную удельную теплоемкость, связанную с возбуждением квазичастиц. Мы обнаружим, что результат эквивалентен полученному для невзаимодействующих частиц, но с плотностью состояний, определяемой энергией $E(\mathbf{p}, \mathbf{x}; n_0)$. С другой стороны, если вычислить парамагнитную восприимчивость Паули, которая в отсутствие взаимодействия прямо пропорциональна плотности состояний при энергии Ферми, мы обнаружим, что соответствующая плотность состояний дается не квазичастичной плотностью состояний, а величиной, соответствующей невзаимодействующим частицам.

Измерения любых свойств, зависящих от квазичастичных параметров, дают о них информацию. Так, например, массы, отвечающие удельной теплоемкости, введенные в п. 6 § 5 гл. II, служат мерой средней квазичастичной скорости. Представляется, однако, что их отклонения от величин, полученных из вычислений энергетических зон, обусловлены главным образом электрон-фононным, а не электрон-электронным взаимодействием. Недавно удалось

добиться успеха и в получении информации о квазичастичном взаимодействии из экспериментов по распространению высокочастотных электромагнитных волн в металлах [40].

Теория ферми-жидкости в состоянии дать однозначный ответ на вопрос: какие свойства связаны с взаимодействием между электронами, а какие нет? С ее помощью можно установить, как соотносятся друг с другом одноэлектронные характеристики, определяющие различные свойства системы. В то же время значительно более объемистая теоретико-полевая техника, применяемая в теории многих тел, едва ли способна дать нам большую информацию.

§ 7. АМОРФНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ [41]

Вернемся к рассмотрению аморфных полупроводников, о которых уже кратко упоминалось в п. 2 § 10 гл. II. Мы опишем модель их электронной структуры и увидим, как с помощью этой модели можно понять кинетические и оптические свойства этих веществ.

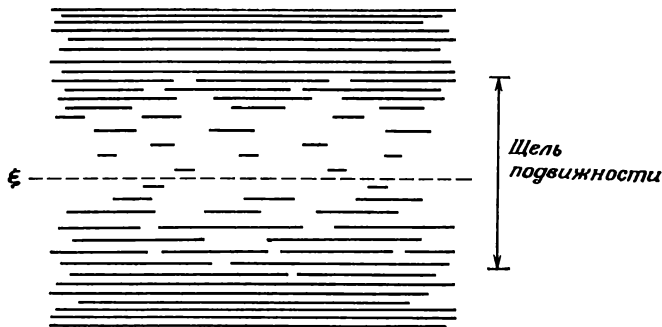
Представим себе сначала кристаллический полупроводник, в котором каждый атом окружен четырьмя соседями, расположенными в вершинах тетраэдра. Начнем затем вносить некоторое разупорядочение, оставляя, однако, в основном тетраэдрическую координацию.

С беспорядком неизбежно появятся атомы без тетраэдрического окружения, и можно представить себе, что у них останутся пустые или «болтающиеся» связи, которые приводят к возникновению ловушек в запрещенной зоне. Весьма вероятно, что такие ошибки в расположении могут вызывать появление локализованных состояний в запрещенной зоне, отщепляющихся от валентной зоны. Энергии этих состояний будут зависеть от деталей локальной структуры, и поэтому эти состояния будут распределены по всей запрещенной зоне, хотя в основном они будут сосредоточены по соседству с краями валентной зоны и зоны проводимости. Ясно, что состояния, которые ближе всех лежат к центру запрещенной зоны, должны быть наиболее локализованными; те же состояния, которые лежат вблизи краев зоны, должны быть более протяженными. Можно ожидать, что при увеличении беспорядка в конечном счете возникнет система, подобная той, которая схематически показана на фиг. 109.

Резонно полагать, что имеется достаточно электронов для того, чтобы заполнить все состояния с энергиями, лежащими вплоть до середины бывшей запрещенной зоны. Здесь плотность уровней — а эти уровни хорошо локализованы — может быть довольно низкой, но отличной от нуля. Таким образом, даже если в такой материал добавлены примеси, уровень Ферми лишь слегка сместится, оставаясь в той области энергий, где все состояния локализованные.

Это связано с тем фактом, что аморфные полупроводники оказываются собственными, даже если они легированы.

Каким образом осуществляется проводимость такой системы, можно понять из следующих соображений. Вклад в проводимость дают только те электроны, которые находятся в нелокализованных состояниях, расположенных над энергией Ферми, равно как и дырки, расположенные под энергией Ферми. Заселенность этих уровней определяется функцией Ферми так же, как это было бы



Ф и г. 109. Схематическая диаграмма энергетических уровней аморфного полупроводника.

Энергетическая щель в кристаллическом полупроводнике заменяется энергетической областью, в которой уровни имеют малую плотность и соответствующие им состояния локализованы; большой локализации отвечают более короткие линии. При низких температурах состояния ниже энергии Ферми ξ заняты, а состояния выше энергии Ферми пусты. Вклад в проводимость могут давать лишь те электроны или дырки, которые термически возбуждаются на уровни, соответствующие распространяющимся электронам, т. е. на те уровни, которые лежат над щелью подвижности.

в отсутствие большого числа локализованных ловушек, и проводимость поэтому близка к проводимости собственного кристаллического полупроводника с энергетической щелью, равной щели подвижности, т. е. щели, отделяющей распространяющиеся состояния от локализованных (показана на фиг. 109). При обычных температурах эта проводимость очень мала.

Хотя мы видели, что поднять проводимость с помощью легирования невозможно, этого можно достичь путем инжектирования большого числа электронов (или дырок), приложив, например, большое напряжение к металлическим контактам на аморфном полупроводнике. Если напряжение затем уменьшить, электроны упадут с проводящих состояний в вышележащие ловушки, и впоследствии их легко будет возбудить снова в проводящие состояния. Эта неравновесная ситуация может привести к такому же сильному заселению состояний вблизи верхнего края щели подвижности, как если бы уровень Ферми поднялся в эту область. Данные соображения есть, по сути дела, интерпретация *эффекта Овшинского*, представляющего собой увеличение проводимости аморфных полупроводников после приложения к ним импульса напряжения.

Можно рассмотреть еще одно свойство аморфных полупроводников — их оптическое поглощение. Ввиду того что уровни распределены по всем энергиям, нельзя ожидать ни прозрачности при низких частотах, ни края поглощения, характерного для кристаллических полупроводников. Однако экспериментально найдено, что оптические свойства аморфных полупроводников очень близки к свойствам кристаллических полупроводников. Это обстоятельство также можно понять в рамках построенной нами модели. Заметим, что, хотя сразу же под энергией Ферми и есть занятые, а чуть выше ее — свободные состояния, и те и другие сильно локализованы и обычно в кристалле их волновые функции не перекрываются. Таким образом, сила осциллятора для поглощения между такими уровнями будет равна нулю просто из-за отсутствия перекрытия начальной и конечной волновых функций. Поэтому очень маловероятно найти незанятые состояния, перекрывающиеся с данным локализованным состоянием чуть ниже уровня Ферми, за исключением незанятых состояний с достаточно высокой энергией и, следовательно, делокализованных, т. е. лежащих вблизи верхнего края щели подвижности. Подобным же образом весьма маловероятно возбуждение электронов на локализованные незанятые состояния с заполненных состояний, не лежащих вблизи нижнего края щели подвижности. Таким образом, в обоих случаях можно говорить об очень маленьком поглощении, за исключением области частот, больших или равных половине щели подвижности. Тот факт, что наблюдаемый край поглощения очень резкий, наводит на мысль, что очень резкий и переход по энергиям от локализованных состояний к делокализованным состояниям как у верхнего, так и у нижнего края щели подвижности.

Эта картина электронной структуры аморфных полупроводников кажется весьма правдоподобной. Она очень сильно отличается от электронной структуры кристаллических полупроводников. Удивительно, что, несмотря на столь большое их отличие, свойства этих систем очень схожи. Большое внимание, уделяемое в настоящее время проблеме аморфных полупроводников, связано с возможностью использовать эффект Овшинского для построения переключающих устройств.

ЗАДАЧИ

1. а. Рассмотрите полупроводник с шириной запрещенной зоны, равной Δ , и параболическими электронной и дырочной зонами с эффективными массами m_e и m_h соответственно. Разложив должным образом функцию распределения Ферми, получите энергию Ферми как функцию температуры. Обратите внимание на направление сдвига энергии Ферми с изменением T , если $m_h > m_e$.

б. Пусть в полупроводник добавлены донорные атомы малой концентрации. Получите энергию Ферми в пределе сначала низких, а затем высоких температур ($m_e = m_h$). (Возбужденные донорные состояния можно не рассматривать.) Вероятно, что вам удастся предсказать результат без вычислений.

2. Эффективная масса электрона в антимониде индия составляет примерно $0,01m$. Принимая, что концентрация доноров равна 10^{18} см^{-3} , а глубина залегания донорного уровня составляет $0,01 \text{ эВ}$, найдите положение уровня Ферми по отношению к краю зоны проводимости при комнатной температуре.

3. а. Рассмотрите электронный газ, находящийся в равновесии при $t < 0$. В момент времени $t = 0$ введем однородное электрическое поле и будем в дальнейшем поддерживать его постоянным. Используя линеаризованное уравнение Больцмана в приближении времени столкновений, определите ток при всех $t > 0$. Обратите внимание на величину производной dj/dt при $t = 0$.

б. Используя то же приближение, найдите ток как функцию времени в присутствии пространственно однородного, но изменяющегося во времени поля $\mathcal{E} \cos \omega t$.

в. Так как ток пропорционален $\mathcal{E}$, мы можем найти комплексный ток, созданный полем $\mathcal{E}e^{-i\omega t}$, и комплексную константу пропорциональности $\sigma(\omega)$. Какой смысл имеет фаза $\sigma(\omega)$? Чему равны высокочастотный и низкочастотный пределы?

4. Покажите, исходя из стационарного уравнения Больцмана в приближении времени столкновения для однородной системы, что

а)

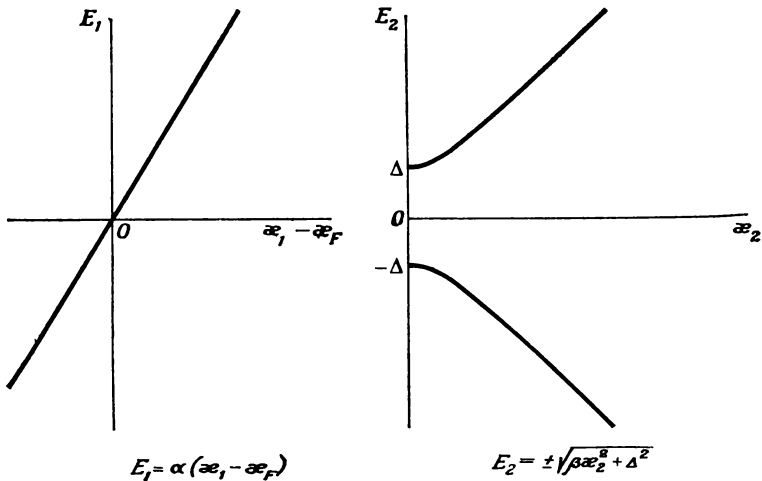
$$j = \frac{Ne^2\tau}{m} \mathcal{E}, \text{ если } E = \frac{p^2}{2m}$$

или б) записав функцию распределения в виде разложения

$$f = f_0 + f_1 + f_2 + f_3 + \dots$$

по возрастающим степеням $\mathcal{E}$, вычислите f_0 , f_1 , f_2 и f_3 и покажите, что только f_1 вносит вклад в ток.

5. Представим себе два одномерных твердых тела. Рассмотрим волновые функции с нулевыми граничными условиями на поверхности, так что волновые функции суть синусоиды, а не комплексные экспоненты, причем число состояний, приходящихся на область волновых векторов dk , равно $(2L/\pi) dk$, где множитель 2 возник из-за спина, L — длина каждого тела и величина π всегда положительна. Будем считать, что зоны, отсчитанные от энергии Ферми, имеют вид, показанный ниже:



Вычислите туннельный ток между двумя телами как функцию приложенного напряжения:

$$J = \sum_{\kappa_1} e P_{1,2}(\kappa_1) [\tilde{f}(\kappa_1) - \tilde{f}(\kappa_2)],$$

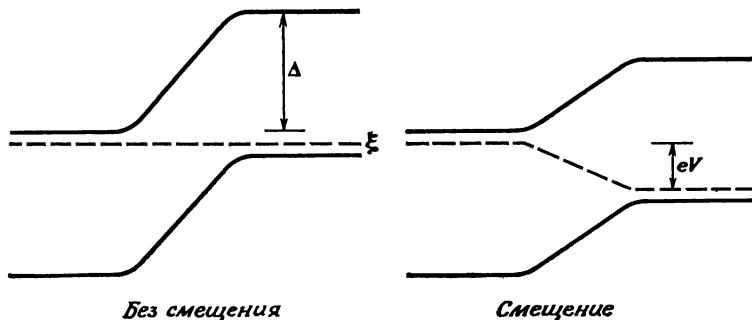
где $\tilde{f}(\kappa)$ — функция распределения Ферми при $T = 0$. Положите при этом, что туннельный матричный элемент T_{κ_1, κ_2} постоянен для электронов с одинаковым спином. Постройте график зависимости тока от напряжения.

6. Рассмотрим два идентичных одномерных металла с параболическими зонами при нулевой температуре.

а. Вычислите туннельный ток при всех напряжениях, полагая, что коэффициент перехода P не зависит от энергии.

б. Обратив внимание на пределы малых и больших напряжений, постройте график зависимости туннельного тока от напряжения в случае, когда туннельный матричный элемент считается не зависящим от энергии. (Множители типа 2 ненадежны, и их можно отбросить в данной задаче.)

7. Рассмотрим p — n -переход, показанный ниже:



Поля изменяются только в направлении x , хотя система трехмерная. Энергии с каждой стороны даются выражением

$$E = \frac{p^2}{2m} + \text{минимум зоны}.$$

Рассмотрим только электроны (без дырок). Если плотность электронов слева равна

$$n_0 = \frac{2}{h^3} \iiint A e^{-p^2/2mKT} dp_x dp_y dp_z,$$

то

а. Чему равна плотность справа?

б. Вычислите ток как функцию V . Учтите, что направо смогут прийти лишь те электроны, для которых $p_x^2/2m > \Delta - eV$.

в. Постройте график результата и вычислите отношение тока при $V = 0,1$ эВ к току при $V = -0,1$ эВ при комнатной температуре.

8. Рассмотрите металл с плотностью ионов $n_0 - \delta n_0$ при $x < 0$ и $n_0 + \delta n_0$ при $x > 0$ ($n_0 + \delta n_0$ и $n_0 - \delta n_0$ — константы). Используя линейризованное (около n_0 в первом порядке по δn_0) приближение Томаса — Ферми, найдите самосогласованный потенциал при всех x и сопроводите полученный результат графиком. Считайте, что при $x = 0$ поверхностный заряд не возникает, так что V и dV/dx непрерывны.

Этот результат соответствует зарядовой нейтральности на больших расстояниях от $x = 0$, но отличному от нуля локальному полю. Он качественно

описывает поверхностный потенциал на границе металл — вакуум, но количественное совпадение плохое, так как соответствующая величина δn_0 не мала по сравнению с n_0 .

9. а. Рассмотрите проводник в однородном магнитном поле H_A , направленном вдоль оси z . Для электрического поля низкой частоты и большой длины волны электронный ток и поле связаны соотношением:

$$\mathcal{E} = \frac{1}{\sigma} j_1 - R j_1 \times H,$$

где $\mathcal{E}$, H и j_1 — функции g и t .

Рассмотрим приложенное поперечное циркулярно-поляризованное поле, распространяющееся вдоль H_A :

$$\mathcal{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial A}{\partial t}, \quad A = \frac{(\hat{x} + i\hat{y})}{\sqrt{2}} A_0 e^{i(qz - \omega t)}.$$

Это означает, что должен иметься некоторый внешний ток j_0 (скажем, ионный ток, связанный со звуковой волной), так как уравнения Максвелла требуют, чтобы

$$-\nabla^2 A + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} A = \frac{4\pi j}{c}$$

(если $\nabla \cdot A = 0$, как это имеет место здесь, и нет накопления заряда).

Приложенное поле вызывает появление тока j_1 , который, как следует из уравнений Максвелла, приводит к появлению добавочных электрических полей. Решив задачу самосогласованно, получите поперечную диэлектрическую проницаемость $\epsilon(q, \omega, H_A)$, которая определяется как отношение приложенного поля к полному. Решайте эту задачу только в пределе $\sigma \rightarrow \infty$.

б. Найдите низкочастотные решения ($\omega \ll qc$) уравнения $\epsilon = 0$, соответствующие бесконечно большому отклику и, следовательно, возбужденным состояниям системы. Они называются «геликонами». Постройте их дисперсионную кривую $\omega(q)$ и вычислите частоту при $H_A = 10^4$ Гс, $N = 10^{22}$ см $^{-3}$ и длине волны 1 см.

10. Рассмотрите систему с двумя квантовыми уровнями:

$$H_0 |1\rangle = E_1 |1\rangle,$$

$$H_0 |2\rangle = E_2 |2\rangle.$$

Матрицу плотности можно тогда представить в виде разложения

$$\rho(r, r', t) = |1\rangle \rho_{11}(t) \langle 1| + |1\rangle \rho_{12}(t) \langle 2| + \dots$$

Добавьте затем возмущение H_1 , связывающее эти два состояния:

$$H_1 |1\rangle = \lambda |2\rangle,$$

$$H_1 |2\rangle = \lambda^* |1\rangle,$$

где

$$\lambda = \lambda_0 e^{-i\omega t} e^{\alpha t}.$$

а. Используя уравнение Лиувилля, найдите точные соотношения между четырьмя матричными элементами ρ_{ij} .

б. Найдите вероятность заполнения состояния $|2\rangle$ (т. е. ρ_{22}) при $t = 0$ в низшем порядке по λ_0 , если при $t = -\infty$

$$\rho_{11} = 1, \quad \rho_{12} = \rho_{21} = \rho_{22} = 0.$$

Постройте график зависимости ρ_{22} от ω .

11. Предположим, что на трехмерный электронный газ действует малый потенциал в виде ступеньки:

$$V(x) = V_0 \quad \text{при } x > 0, \\ = 0 \quad \text{при } x < 0.$$

Ясно, что в этом случае в электронной плотности возникнут осцилляции, похожие на фриделевские. Получите асимптотический вид $n(x)/\bar{n}$ при больших x .

12. Рассмотрите полупроводник с N донорами в единице объема, причем с каждым донором связан электрон (в зоне проводимости электронов нет). Оптическая проводимость не равна нулю ввиду возможности возбуждения связанных электронов в зону проводимости. Вычислите соответствующую величину $\text{Re } \sigma_{ij}(\omega)$, используя формулу Кубо — Гринвуда.

Волновые функции связанных электронов можно взять в виде

$$\psi_d(r) = A e^{-\alpha r},$$

т. е. в виде s -функций; волновые функции электрона в зоне проводимости можно взять в виде плоских волн, ортогонализированных к волновым функциям доноров (считайте, что волновые функции доноров не перекрываются).

Энергия связи электрона на доноре есть $-\hbar^2 \alpha^2 / 2m$. Вид ответа будет проще, если его выразить через ω , α и величину волнового вектора конечного состояния k . Следовательно,

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{\hbar^2 \alpha^2}{2m} = \hbar \omega.$$

Постройте график зависимости $\sigma(\omega)$ от частоты.

13. а. Найдите связанное с решеточной поляризацией уменьшение интенсивности бесфоновых переходов для F -центров, описанных в п. 6 § 5 настоящей главы. Результат выразите через разность равновесных смещений ($x_1 - x_0$) и средний квадрат амплитуды нулевых колебаний. Волновую функцию основного состояния гармонического осциллятора возьмите равной

$$\varphi(x - x_i) = \sqrt{\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}} e^{-1/2 \alpha^2 (x - x_i)^2},$$

полагая величину α одинаковой для начального и конечного состояний.

б. Как вычислить уменьшение интенсивности, если имеются два типа возмущений решетки, соответствующие двум различным модам нормальных колебаний?

в. Решите задачу «а» с $x_1 - x_0 = 0$, но с различными коэффициентами α до и после перехода.

14. В однородной ферми-жидкости ток задается следующим выражением:

$$\mathbf{j} = \frac{-e}{\hbar^3} \int \delta n(\mathbf{p}) \left[\frac{\partial E(\mathbf{p}, n_0)}{\partial \mathbf{p}} - \frac{1}{\hbar^3} \int \frac{\partial n_0(\mathbf{p}')}{\partial \mathbf{p}'} f(\mathbf{p}', \mathbf{p}; n_0) d^3 p' \right] d^3 p.$$

Для изотропной системы ясно, что оба слагаемых в квадратных скобках (они параллельны $\mathbf{p}$ и $\partial n_0(\mathbf{p}')/\partial \mathbf{p}'$) можно, например, записать в виде $\partial n_0(\mathbf{p}')/\partial \mathbf{p}' \cos \theta$, где θ — угол между $\mathbf{p}'$ и $\mathbf{p}$.

Мы видели, что для однородного дрейфа $[n(\mathbf{p}) = n_0(\mathbf{p} - \delta \mathbf{p}_0)]$ в трансляционно инвариантной системе вектор $\mathbf{j}$ должен равняться $(-Ne/m) \delta \mathbf{p}_0$, где m — масса свободного электрона, а N — концентрация электронов.

Следовательно, выражение в квадратных скобках, вычисленное для p на поверхности Ферми, должно равняться p/m . Мы всюду предполагаем, что температура достаточно мала.

Предположите, что энергия квазичастиц дается выражением

$$E(p; n_0) = \frac{p^2}{2m^*},$$

где m^* — константа, не равная m , а квазичастичное взаимодействие можно записать в виде

$$i(p', p; n_0) = |p - p'|^2 \frac{A}{N},$$

где A — константа (такой вид мы выбрали лишь из иллюстративных соображений).

а. Выразите константу A через m^* .

б. Найдите, чему равен ток, переносимый системой с единственным квазичастичным возбуждением с импульсом p ?

ЛИТЕРАТУРА

1. Kittel C., Introduction to Solid State Physics, 3rd ed., New York, 1967. (Имеется перевод 2-го издания: Куммель Ч., Введение в физику твердого тела, Физматгиз, 1963.)
2. Wilson A. H., The Theory of Metals, 2nd ed., London, 1954. (Имеется перевод 1-го издания: Вильсон А., Квантовая теория металлов, ОГИЗ, 1941.)
3. Seitz F., Modern Theory of Solids, New York, 1940. (Имеется перевод: Зейтц Ф., Современная теория твердого тела, М.—Л., 1949.)
4. Koch J. F., Kuo C. C., Phys. Rev., **143**, 470 (1966).
5. Chambers R. G., в книге: «The Fermi Surface», ed. Harrison W. A., Webb M. B., New York, 1960.
6. Ziman J. M., Principles in the Theory of Solids, London, 1964. (Имеется перевод: Займан Дж., Принципы теории твердого тела, изд-во «Мир», 1966.)
7. Harrison W. A., Phys. Rev., **123**, 85 (1961).
8. Bardeen J., Phys. Rev. Lett., **6**, 57 (1961).
9. Moll J. L., Physics of Semiconductors, New York, 1964.
10. Shockley W., Electrons and Holes in Semiconductors, Princeton, 1950.
11. Gunn J. B., Solid State Communications, **1**, 881 (1963).
12. Ehrenreich H., Cohen M. H., Phys. Rev., **115**, 786 (1959).
13. Harrison W. A., Pseudopotentials in the Theory of Metals, New York, 1966. (Имеется перевод: Харрисон У., Псевдопотенциалы в теории металлов, изд-во «Мир», 1968.)
14. Harrison W. A., Phys. Rev., **181**, 1036 (1969).
15. Kohn W., Sham L. J., Phys. Rev., **140**, A1133 (1965).
16. Hohenberg P., Kohn W., Phys. Rev., **136**, B864 (1964).
17. Slater J. C., Phys. Rev., **81**, 385 (1951).
18. Ma S., Brueckner K. A., Phys. Rev., **165**, 18 (1968).
19. Pippard A. B., Proc. Roy. Soc., **A191**, 385 (1947).
20. Reuter G. E., Sondheimer E. H., Proc. Roy. Soc., **A195**, 336 (1948).
21. Kubo R., Journ. Phys. Soc. Japan, **12**, 570 (1957). (Имеется перевод в сборнике «Вопросы квантовой теории необратимых процессов», ИЛ, 1961.)
22. Greenwood D. A., Proc. Phys. Soc., **A71**, 585 (1958). (Имеется перевод в сборнике «Вопросы квантовой теории необратимых процессов», ИЛ, 1961.)

23. Schiff L. I., Quantum Mechanics, New York, 1949. (Имеется перевод: Шифф Л., Квантовая механика, ИЛ, 1957.)
24. Butcher P. N., Proc. Phys. Soc., **A64**, 765 (1951).
25. Animalu A. O. E., Phys. Rev., **163**, 557 (1967).
26. Hopfield J. J., Phys. Rev., **139**, A419 (1965).
27. Harrison W. A., Phys. Rev., **147**, 467 (1966).
28. Kane E. O., Phys. Rev., **146**, 558 (1966).
29. Bergland, в книге: «Optical Properties and Electronic Structure of Metals and Alloys», Abeles, ed., Amsterdam, 1966.
30. Spicer W. E., в книге: «Optical Properties and Electronic Structure of Metals and Alloys», Abeles, ed., Amsterdam, 1966.
31. Brown F. C., The Physics of Solids, New York, 1967.
32. Harrison W. A., в книге: «Soft X-ray Band Spectra», Fabian D. J. ed., New York, 1968.
33. Roulet B., Gavoret J., Nozières P., Phys. Rev., **178**, 1072 (1969).
34. Nozières P., Gavoret J., Roulet B., Phys. Rev., **178**, 1084 (1969).
35. Nozières P., de Dominicis C. T., Phys. Rev., **178**, 1097 (1969).
36. Friedel J., Comments on Solid State Physics, **2**, 21 (1969).
37. Friedel J., Phil. Mag., **43**, 1115 (1952).
38. Anderson P. W., Phys. Rev. Lett., **18**, 1049 (1967).
39. Ландау Л. Д., ЖЭТФ, **30**, 1058 (1956).
40. Platzman P. M., Walsh W. M., Foo E.-Ni, Phys. Rev., **172**, 689 (1968).
41. Cohen M. H., Fritzsche H., Ovshinsky S. R., Phys. Rev. Lett., **22**, 1065 (1969).
42. Gell-Mann M., Brueckner K. A., Phys. Rev., **106**, 364 (1957).
43. Ehrenreich H., Phys. Rev., **120**, 1951 (1960).
- 44*. Пикус Г. Е., Основы теории полупроводниковых приборов, изд-во «Наука», 1965.
- 45*. Федотов Я. А., Основы физики полупроводниковых приборов, «Сов. радио», 1970.
- 46*. Волков А. Ф., Коган Ш. М., УФН, **96**, 633 (1968).
- 47*. Новые методы полупроводниковой СВЧ электроники. (Эффект Ганна и его применение), сб. статей, изд-во «Мир», 1968.
- 48*. Головашкин А. И., Левченко И. С., Мотулевич Г. П., Шубин А. А., ЖЭТФ, **51**, 1622 (1966).
- 49*. Лифшиц И. М., Азбель М. Я., Каганов М. И., Электронная теория металлов, изд-во «Наука», 1971.

КОЛЕБАНИЯ РЕШЕТКИ И АТОМНЫЕ СВОЙСТВА

В п. 3 § 5 гл. I на основании одних лишь соображений симметрии было показано, что каждому нормальному колебанию решетки, как и электронному состоянию в идеально периодической структуре, можно приписать некоторое значение волнового вектора. Зададим для некоторой моды значение волнового вектора $\mathbf{q}$ и перенумеруем различные моды с одним и тем же значением $\mathbf{q}$ с помощью индекса λ . Тогда в кристаллах с одним атомом на примитивную ячейку величину отклонения атома от положения равновесия $\mathbf{r}_j$ для данной моды можно записать в виде

$$\delta \mathbf{r}_j = \frac{u_{\mathbf{q}, \lambda}}{\sqrt{N}} e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j - \omega_{\mathbf{q}, \lambda} t)}, \quad (4.1)$$

где $u_{\mathbf{q}, \lambda}$ — векторная амплитуда волны, а $\omega_{\mathbf{q}, \lambda}$ — ее угловая частота. Чтобы получить вещественное значение отклонения, достаточно взять вещественную (или мнимую) часть выражения (4.1) или же сложить его с комплексно сопряженным выражением. В случае более одного атома на примитивную ячейку необходимо дополнительно ввести амплитуды $u_{\mathbf{q}, \lambda}$ для каждого добавочного атома в ячейке. Значение волнового вектора $\mathbf{q}$ можно выбирать в первой зоне Бриллюэна, которая, разумеется, полностью определяется примитивной ячейкой. Таким образом, зона Бриллюэна содержит ровно столько разрешенных волновых векторов, сколько имеется примитивных ячеек в кристалле. Так как каждый атом примитивной ячейки имеет три степени свободы, то индекс λ пробегает целые значения, число которых равно утроенному числу атомов в примитивной ячейке. Для упрощения обозначений мы рассматриваем кристаллы с одним атомом в ячейке.

§ 1. МЕТОД СИЛОВЫХ ПОСТОЯННЫХ ¹⁾

Проблема вычисления нормальных мод и частот колебаний решетки имеет весьма долгую историю. Традиционный подход исходит из того факта, что полную энергию системы можно записать

¹⁾ Типичные примеры использования этого подхода можно найти в сборнике [1].

в виде функции координат всех атомов $W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)$. При колебаниях решетки ее атомы испытывают небольшие отклонения от положений равновесия, и поэтому энергию можно разложить в ряд

$$E_{\text{tot}} = W(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) + \sum_i \frac{\partial W}{\partial \mathbf{r}_i} \delta \mathbf{r}_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \delta \mathbf{r}_i \frac{\partial^2 W}{\partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_j} \delta \mathbf{r}_j + \dots, \quad (4.2)$$

где теперь векторы $\mathbf{r}_i$ относятся к положениям равновесия и значения энергии W и ее производных вычисляются в этих точках. Векторы $\delta \mathbf{r}_i$ описывают отклонения атомов от положений равновесия. Значение энергии в состоянии равновесия нас не интересует. Кроме того, в положении равновесия член первого порядка должен обращаться в нуль. Поэтому в дальнейшем мы будем иметь дело лишь с членом второго порядка. Выражение $\partial^2 W / \partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_j$ называется *матрицей взаимодействия*.

Сила, действующая на атом, который в положении равновесия находится в точке $\mathbf{r}_i$, вычисляется непосредственно и равна

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_i &= -\frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial \mathbf{r}_i} = -\frac{1}{2} \sum_j \left(\frac{\partial^2 W}{\partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_j} \delta \mathbf{r}_j + \delta \mathbf{r}_j \frac{\partial^2 W}{\partial \mathbf{r}_j \partial \mathbf{r}_i} \right) = \\ &= -\sum_j \frac{\partial^2 W}{\partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_j} \delta \mathbf{r}_j. \end{aligned} \quad (4.3)$$

Заметим, что в сумме содержится и член с $j = i$. Далее, ускорение атома, расположенного в равновесии в точке $\mathbf{r}_i$, равно этой силе, деленной на массу атома M . Подставляя поэтому в уравнение движения атома известное решение (4.1), получаем

$$-M\omega_{\mathbf{q},\lambda}^2 \mathbf{u}_{\mathbf{q},\lambda} = -\sum_j \frac{\partial^2 W}{\partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_j} \mathbf{u}_{\mathbf{q},\lambda} e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i)}. \quad (4.4)$$

Из трансляционной симметрии решетки с одним атомом в примитивной ячейке следует, что $\partial^2 W / \partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_j$ зависит только от разности $\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$. (В случае кристаллов с более чем одним атомом в примитивной ячейке нам понадобились бы отдельные уравнения для каждого атома ячейки.) В кристаллах с одним атомом в примитивной ячейке мы получаем три связанных уравнения, соответствующих трем компонентам уравнения (4.4). Если известны значения матрицы $\partial^2 W / \partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_j$, то в принципе можно решить эти три уравнения и получить тем самым значения собственных частот и относительные величины компонент векторных амплитуд для каждой моды.

Все изложенное имеет совершенно общий характер. Трудность коренится в вычислении параметров взаимодействия $\partial^2 W / \partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_j$. Весьма разумным представляется традиционный подход к решению этой задачи. Он состоит в следующем. Заметим, что параметры взаимодействия описывают связь между парами атомов. Предполо-

жим, что связь между ближайшими соседями много больше, чем связь между более отдаленными атомами. Поэтому если представить себе, что уравнения (4.4) описывают движения точечных частиц, соединенных пружинками, то можно считать, что упругость пружин, связывающих ближайшие атомы, много больше, чем пружин, связывающих отдаленные атомы. Соответствующие константы упругости пружин или коэффициенты связи будем считать заданными параметрами. При этом будем принимать во внимание лишь столько параметров взаимодействия между соседними атомами, сколько можно выразить через известные параметры рассматриваемой системы, как, например, упругие постоянные.

В общем случае матрица взаимодействия для любых двух атомов зависит от 9 независимых констант связи между ними. Конечно, число независимых констант можно значительно уменьшить, используя соображения симметрии. Действительно, матрица взаимодействий не должна изменяться под действием любого преобразования симметрии, принадлежащего точечной группе кристалла. По этой причине обычно остаются лишь две независимые константы, описывающие взаимодействие между ближайшими соседями. Для описания взаимодействия со следующими ближайшими соседями могут потребоваться еще две или три константы и т. д. Удобно представлять себе, что эти взаимодействия описываются упругими *связями* между атомами. Тогда можно говорить о силовых постоянных изгиба и силовых постоянных растяжения. Если определить несколько таких констант, выразив их через экспериментально наблюдаемые параметры, и пренебречь остальными константами, то можно непосредственно вычислить весь спектр колебаний решетки.

Этот общий подход можно считать вполне строгим. Единственное приближение при этом состоит в ограничении числа учитываемых силовых постоянных. Тем не менее этот подход оказался совершенно непригодным для количественного описания спектра колебаний твердых тел главным образом вследствие того, что дальнodelствующие силы играют на самом деле существенную роль. В металлах такие дальнodelствующие силы возникают за счет взаимодействия между ионами, модулированного электронами проводимости. Природу происхождения этих сил можно уяснить, рассмотрев описанные выше фриделевские осцилляции экранирующего поля. Такие флуктуации плотности заряда вблизи одного атома неизбежно приводят к флуктуациям сил, действующих на атомы, находящиеся на больших расстояниях от данного атома. Разумеется, в ионных кристаллах кулоновское взаимодействие между атомами простирается на большие расстояния. Даже в полупроводниках силы оказываются дальнodelствующими, что, по-видимому, связано с дипольными или квадрупольными моментами, появляющимися у атомов при деформации кристалла.

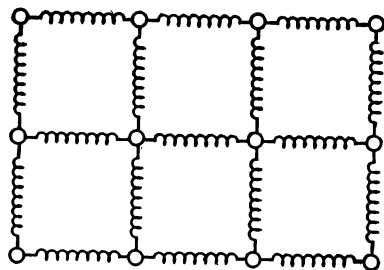
Неудача описанного подхода проявлялась по мере накопления данных о спектрах колебаний. Первоначальные вычисления спектров колебаний основывались на использовании упругих постоянных. Дальнейшие измерения конкретных мод колебаний дали дополнительную информацию о спектрах, которая оказалась в общем случае противоречащей первоначальным расчетам. Эти расчеты были поэтому исправлены добавлением других силовых постоянных, и тем самым была учтена вся известная информация. При этом, однако, оказалось необходимым существенно изменить все ранее определенные силовые постоянные, что указывало на очень медленное убывание силовых постоянных с увеличением расстояния. Эта процедура повторялась вплоть до включения поправок от семи систем соседей. Однако успех был достигнут лишь тогда, когда были введены дальнедействующие силы. Особенно удачным оказался метод *модели оболочек*, в котором искажения атомов и возникающие при этом дальнедействующие силы учитываются феноменологически [1].

Несмотря на отмеченные трудности, связанные с использованием метода силовых постоянных для количественных расчетов, он сохраняет ценность для качественных исследований природы колебаний решетки. Поэтому полезно начать наше обсуждение с приложения модели силовых постоянных к исследованию колебаний одной очень простой системы.

1. Приложение к простой кубической структуре

Рассмотрим твердое тело с простой кубической структурой и обсудим сначала матрицу взаимодействий $\partial^2 W / \partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_j$. Рассмотрим прежде всего взаимодействие между ближайшими соседями (фиг. 110). Мы предположим, что взаимодействие между атомами является центральным, т. е. предположим, что энергия изменяется при изменении расстояния между соседними атомами. У каждого атома имеется 6 ближайших соседей, причем взаимодействие с каждым из них описывается одной и той же силовой постоянной, которую мы обозначим через κ_1 . Мы могли бы затем попытаться найти константу взаимодействия, соответствующую поперечному смещению (сдвигу) соседних атомов. Такое смещение приводит к изменению ориентации связи (или вектора разности положений) между атомами. Наличие такого члена, соответствующего увеличению энергии, пропорциональному квадрату приращения вектора связи при вращении, приводило бы к увеличению энергии кристалла, вращаемого в пространстве, как целого. Это, разумеется, с физической точки зрения неприемлемо, и мы должны положить константы, отвечающие боковым смещениям, равными нулю. В противном случае необходимо учитывать взаимодействия с более отдаленными соседями, которые при вращении кристалла как целого компенси-

руют указанное приращение энергии. Таким образом, ограничиваясь учетом взаимодействия лишь ближайших соседей, мы приходим к выводу, что оно должно быть центральным и описываться единственной силовой постоянной χ_1 . На этом, однако, остановиться нельзя, поскольку такой кристалл не оказывал бы сопротивления деформации сдвига и решетка оказалась бы нестабильной. Поэтому



Ф и г. 110. Взаимодействие между ближайшими соседями, представляемое с помощью пружинок, соединяющих их друг с другом.

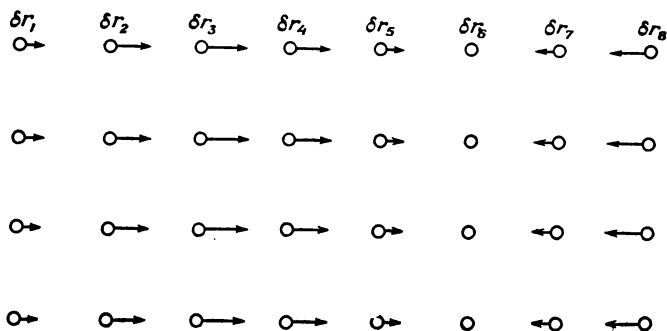
Чисто радиальным взаимодействиям соответствуют пружинки, которые могут свободно вращаться в точках скрепления их с атомами. Такое взаимодействие не может стабилизировать простую кубическую структуру. Жесткое скрепление пружинок с атомами приводит к появлению силы, зависящей от угла между примыкающими пружинками, и стабилизирует структуру. Такого рода силы изгиба связей действуют не только между ближайшими соседями, но и между вторыми ближайшими соседями, так как для определения угла между пружинками необходимо задать положения трех атомов.

необходимо включить также и взаимодействие со следующими ближайшими соседями, которые в простой кубической решетке расположены в направлениях $[110]$.

Для этого достаточно включить радиальное взаимодействие со следующими ближайшими соседями, описываемое новой силовой постоянной χ_2 . Введенных двух радиальных взаимодействий достаточно для стабилизации решетки. Однако, кроме того, мы могли бы включить константы, соответствующие поперечным смещениям для ближайших и вторых соседей. Такие взаимодействия описывали бы изменение энергии при изменении угла между двумя смежными векторами связи. Подобное взаимодействие часто называют *силами изгиба связей*. Вновь используя требование инвариантности полной энергии относительно вращений, можно показать, что число независимых постоянных, необходимых для описания взаимодействий между ближайшими и вторыми соседями, равно трем. Эти константы можно выразить через упругие постоянные кристалла, через которые тем самым будет выражен и спектр колебаний.

Для упрощения вычислений рассмотрим распространение звуковой волны в направлении $[100]$ и обсудим лишь продольную моду. Вид мод колебаний, которые могут распространяться в этом направлении, ясен из физических соображений, которые можно подтвердить соображениями симметрии. Имеется продольная мода,

в которой смещения атомов параллельны направлению распространения волны. Кроме того, имеются две поперечные моды, в которых смещения перпендикулярны направлению распространения. Эти две моды имеют одинаковые частоты и волновые векторы. Геометрия продольных колебаний схематически изображена на фиг. 111. Смещения одинаковы для всех атомов, лежащих в одной плоскости,



Ф и г. 111. Схематическое изображение смещений атомов некоторой части решетки в случае распространяющейся вправо продольной волны.

перпендикулярной волновому вектору $\mathbf{q}$. Даже при наличии взаимодействий первых и вторых ближайших соседей сила, действующая на некоторый данный атом, зависит лишь от относительных смещений ближайшей плоскости справа и ближайшей плоскости слева. Поэтому мы можем ввести эффективную силовую постоянную, описывающую взаимодействие между плоскостями, и задача становится по существу одномерной, эквивалентной задаче об одномерной цепочке, обсуждаемой в самых элементарных учебниках по физике твердого тела. Мы не будем здесь заниматься вычислением эффективной силовой постоянной через постоянные, определенные выше, а просто введем константу κ_1 , описывающую изменение энергии, приходящееся на один атом, лежащий в плоскости, перпендикулярной волновому вектору, и соответствующее изменению расстояния между двумя плоскостями. Определенная выше константа κ_1 дает вклад в κ , а при малом взаимодействии между следующими ближайшими соседями эти константы становятся равными. Упругая энергия атомов, расположенных на одной линии, параллельной вектору $\mathbf{q}$, равна

$$\sum_i \frac{1}{2} \kappa (\delta r_i - \delta r_{i+1})^2 = \kappa \sum_i (\delta r_i^2 - \delta r_i \delta r_{i+1}).$$

Это выражение совпадает с энергией одномерной цепочки, константы взаимодействия которой в выражении (4.2) выбраны сле-

дующим образом:

$$\frac{\partial^2 W}{\partial r_i \partial r_i} = 2\kappa, \quad \frac{\partial^2 W}{\partial r_i \partial r_{i+1}} = \frac{\partial^2 W}{\partial r_i \partial r_{i-1}} = \kappa,$$

а остальные константы $\partial^2 W / \partial r_i \partial r_j$ равны нулю.

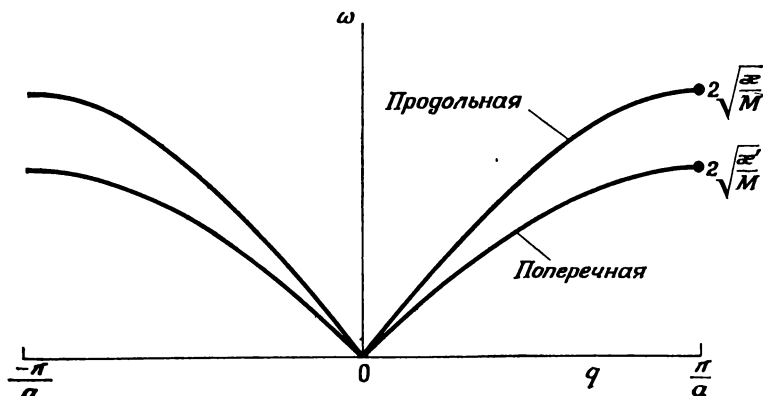
Обозначим расстояние между ближайшими соседями через a и подставим выписанные выше значения силовых постоянных в секулярное уравнение (4.4). Полученное уравнение

$$-M\omega^2 = -\kappa(2 - e^{iqa} - e^{-iqa})$$

определяет зависимость частоты от волнового числа:

$$\omega = \sqrt{\frac{\kappa}{M}} 2 \sin \frac{qa}{2}. \quad (4.5)$$

Повторяя это рассуждение для поперечных колебаний, распространяющихся в том же направлении, можно получить точно



Ф и г. 112. Колебательный спектр нормальных мод простого кубического кристалла, распространяющихся в направлении $[100]$.

Учтены лишь взаимодействия с ближайшими соседями и со вторыми ближайшими соседями. Поперечные моды двукратно вырождены.

такое же выражение для частоты, но с другим значением (обычно меньшим) эффективной силовой постоянной κ' . Соответствующие дисперсионные кривые изображены на фиг. 112.

Отметим, что при больших длинах волн (т. е. при малых значениях q) частота зависит от волнового числа линейно, и можно однозначно определить скорость продольного звука

$$\frac{d\omega}{dq} = a \sqrt{\frac{\kappa}{M}}$$

и скорость поперечного звука

$$a \sqrt{\frac{\kappa'}{M}}.$$

При больших значениях волнового числа дисперсионная кривая приближается к границе зоны Бриллюэна по горизонтали точно так же, как это обычно имеет место для энергетических зон электронов. Можно еще отметить, что волновое число, лежащее вне зоны Бриллюэна, определяет, согласно (4.1), такие же смещения, как и приведенное волновое число, лежащее в зоне Бриллюэна. Полученные дисперсионные кривые определяют полную систему колебаний, распространяющихся в направлении $[100]$ рассматриваемого кубического кристалла.

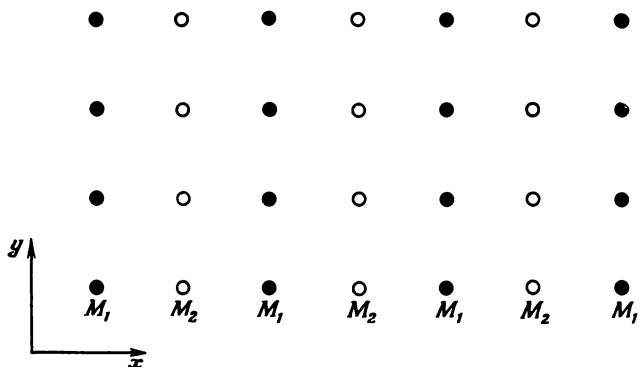
Следует подчеркнуть, что в случае произвольного направления распространения звука одни соображения симметрии не позволяют определить поляризацию индивидуальных мод колебаний. Действительно, в этом случае смещения в одном направлении вызывали бы появление сил в других направлениях. Поэтому необходимо рассматривать одновременно смещения во всех трех направлениях, и для определения частот и направлений поляризации нужно решить систему трех уравнений. Соответствующие колебания нельзя разделить на чисто продольные и чисто поперечные, хотя приближенно такое разделение возможно. Выведенные поперечные колебания теперь расщепляются, но в остальном характер дисперсионных кривых качественно не изменяется. Можно еще отметить, что, включив взаимодействия с третьими ближайшими соседями, мы получили бы в выражении для ω^2 дополнительные члены с экспонентой e^{2iqa} и соответствующие высшие фурье-компоненты в дисперсионной кривой. Очевидна близкая аналогия между трактовкой спектра колебаний на основе модели силовых постоянных и изучением электронных состояний в приближении сильной связи.

2. Два атома на примитивную ячейку

Обобщим проведенные выше рассуждения на случай колебаний решетки в кристаллах с более чем одним атомом на примитивную ячейку. Одно из обобщений описанной выше модели можно получить, меняя массы чередующихся атомов в простом кубическом кристалле. Можно, например, рассмотреть случай, когда массы ближайших соседей отличаются, но массы следующих ближайших соседей совпадают подобно тому, как это имеет место в структуре хлористого натрия. Еще более простое обобщение получится, если отличны друг от друга массы атомов, лежащих в соседних плоскостях, как это изображено на фиг. 113. Тогда задача о распространении колебаний в направлении $[100]$ сводится к одномерной задаче,

которая легко решается. Мы проведем это решение по аналогии с рассуждениями п. 1 настоящего параграфа.

Перенумеруем атомные плоскости индексом j , и пусть массы атомов в j -й плоскости равны M_1 , если j нечетно, и M_2 , если j



Ф и г. 113. Простая кубическая структура, в которой массы атомов в соседних плоскостях yz отличаются друг от друга.

четно. Для продольных колебаний смещения δr_j в направлении x имеют вид

$$\delta r_j = \begin{cases} \frac{u_1}{\sqrt{N}} e^{iqaj} e^{-i\omega t} & \text{для четных } j, \\ \frac{u_2}{\sqrt{N}} e^{iqaj} e^{-i\omega t} & \text{для нечетных } j. \end{cases} \quad (4.6)$$

Определим, как и выше, силовые постоянные для взаимодействия между плоскостями. При этом сила, действующая на j -й ион [см. (4.3)], равна

$$F_j = \kappa [(\delta r_{j+1} - \delta r_j) + (\delta r_{j-1} - \delta r_j)],$$

или

$$F_j = \begin{cases} \frac{\kappa}{\sqrt{N}} (u_2 e^{iqa} + u_2 e^{-iqa} - 2u_1) e^{iqaj} e^{-i\omega t} & \text{для четных } j, \\ \frac{\kappa}{\sqrt{N}} (u_1 e^{iqa} + u_1 e^{-iqa} - 2u_2) e^{iqaj} e^{-i\omega t} & \text{для нечетных } j. \end{cases}$$

Подставляя выражения для δr_j из (4.6) в уравнение

$$F_j = M_j \ddot{\delta r_j},$$

получаем

$$\begin{aligned} 2\kappa (u_2 \cos qa - u_1) &= -M_1 \omega^2 u_1, \\ 2\kappa (u_1 \cos qa - u_2) &= -M_2 \omega^2 u_2; \end{aligned} \quad (4.7)$$

теперь разделим обе части на множитель

$$e^{iqaj}e^{-i\omega t}.$$

Эти уравнения имеют решение, если ω^2 определяется выражением

$$\omega^2 = \frac{2\kappa}{M_1 M_2} \left[\frac{M_1 + M_2}{2} \pm \sqrt{\frac{(M_1 - M_2)^2}{4} + M_1 M_2 \cos^2 qa} \right]. \quad (4.8)$$

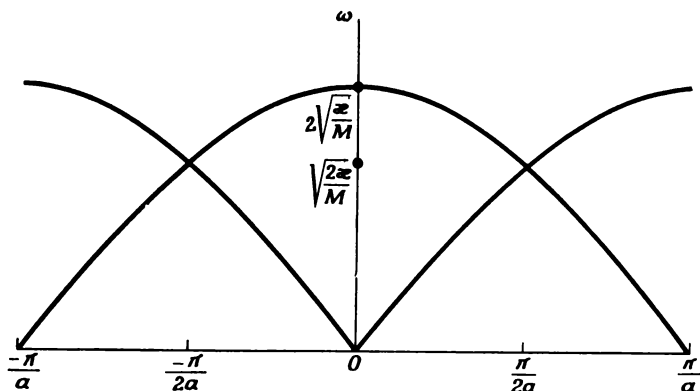
Рассмотрим сначала это решение при $M_1 = M_2$. Оно имеет вид

$$\omega^2 \rightarrow \frac{2\kappa}{M} (1 \pm \cos qa),$$

или

$$\omega \rightarrow \sqrt{\frac{2\kappa}{M}} \times \begin{cases} \cos \frac{qa}{2} & \text{для знака } +, \\ \sin \frac{qa}{2} & \text{для знака } -, \end{cases}$$

и изображено на фиг. 114. Это решение должно быть эквивалентным полученному в предыдущем разделе. Второе из выписанных решений



Ф и г. 114. Зависимость ω от q для распространяющихся по направлению [100] продольных мод колебаний кристалла, изображенного на фиг. 113; случай $M_1 = M_2$.

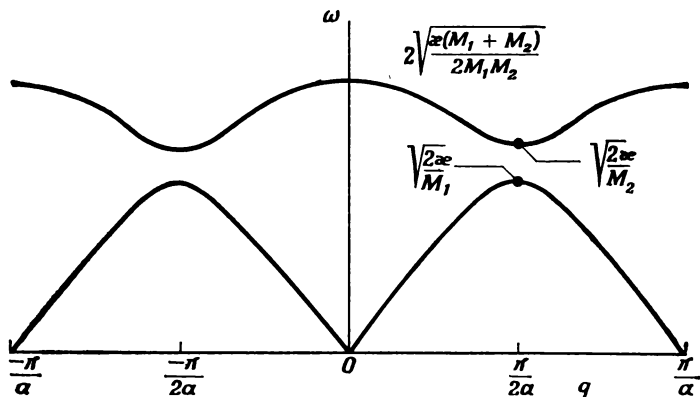
(пропорциональное синусу) совпадает с найденным ранее решением (4.5), а первое (пропорциональное косинусу), как нетрудно видеть, фактически ему эквивалентно. Действительно, выражение (4.6) зависит лишь от целых значений j , поэтому добавление к волновому числу q величины π/a при четных значениях j ничего не изменяет, а при нечетных значениях j смещение δr_j приобретает множитель $e^{i\pi} = -1$, который можно включить в u_1 . Поэтому каждой точке на первой дисперсионной кривой (косинус) соответствует мода, уже полученная для второй кривой (синус), и мы

можем пренебречь первым решением. Это соответствует *представлению расширенной зоны* в том смысле, в котором оно использовалось при описании электронных состояний.

Вместо этого можно было бы учитывать обе кривые, но при этом считать, что волновые числа лежат в *приведенной зоне*

$$-\frac{\pi}{2a} < q \leq \frac{\pi}{2a}.$$

Пользуясь в случае $M_2 = M_1$ приведенной зоной, мы нашли бы, что $u_1 = u_2$ для второго решения и $u_1 = -u_2$ для первого решения. При $M_1 = M_2$ такое представление решений неудобно, но оно



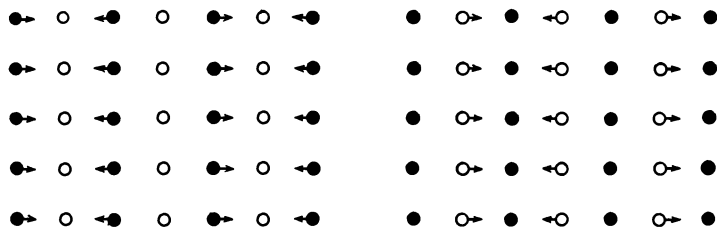
Фиг. 115. Зависимость ω от q для распространяющихся по направлению [100] продольных мод колебаний кристалла, изображенного на фиг. 113; случай $M_1 > M_2$.

Приведенная зона определяется условиями $-\pi/2a < q \leq \pi/2a$.

эквивалентно полученному ранее. Это представление основано на том, что примитивной ячейкой считается ячейка с размерами $2a, a, a$, а не с размерами a, a, a . В случае одинаковых атомов, конечно, более правильно брать примитивную ячейку a, a, a .

Пусть теперь масса M_1 очень мало отличается от массы M_2 . Из выражения (4.8) видно, что при этом большая частота немного возрастает, а меньшая частота немного уменьшается, и мы получаем две непересекающиеся кривые, изображенные на фиг. 115. Как и при рассмотрении приближения почти свободных электронов, на границах меньшей зоны Бриллюэна, основанной на большей примитивной ячейке $(2a, a, a)$, появляются щели. Верхнюю полосу частот называют *оптической полосой*, а нижнюю — *акустической полосой*. Смысл этих названий можно понять, рассмотрев форму соответствующих дисперсионных кривых при малых значениях волнового числа q . При малых значениях q уравнение (4.7) для акустической моды дает $u_1 = u_2$, т. е. атомы обоих типов движутся

вместе в длинноволновой волне сжатия. Для оптической моды колебания при малых q находим, что $u_1 = -M_2 u_2 / M_1$, т. е. соседние атомы движутся навстречу друг другу. Если заряды этих атомов различны, то по кристаллу распространяется волна электрической поляризации с волновым числом q . Оптические колебания возникают при инфракрасных частотах и их можно возбудить



Акустические моды

Оптические моды

Ф и г. 116. Схематическое изображение амплитуд смещений (диаграмм смещений) продольных мод с волновым числом $q = \pi/2a$ для кристалла, изображенного на фиг. 113.

Черные кружки соответствуют атомам, более тяжелым, чем атомы, изображенные светлыми кружками.

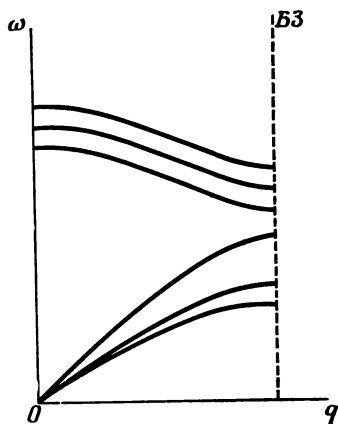
инфракрасным излучением. Мы вернемся к этому вопросу позднее. Можно также выяснить вид колебаний вблизи границы зоны $q = \pi/2a$. Соответствующие диаграммы приведены на фиг. 116. Отметим, что в каждой моде движутся лишь атомы одного типа. Меньшей частоте соответствует мода, в которой движутся более тяжелые атомы.

Такое же разделение колебаний на акустическую и оптическую ветви происходит в любых кристаллах с двумя атомами на примитивную ячейку. Это относится не только к продольным колебаниям, но и к поперечным. Таким образом, для кристалла с двумя атомами на примитивную ячейку мы получаем всего 6 мод, как это показано на фиг. 117.

Структуру, рассмотренную выше, мы выбрали из соображений упрощения математической задачи. Для кристаллов с двумя атомами на примитивную ячейку более типична структура хлористого натрия, изображенная на фиг. 118. В этом случае, как и в рассмотренном выше, соседние ионы Cl^- и Na^+ при акустических колебаниях с большой длиной волны движутся в фазе. При длинноволновых оптических колебаниях ионы Na^+ образуют решетку, движущуюся как целое, и точно так же движется как целое подрешетка, образованная ионами Cl^- . Внутри каждой примитивной ячейки колебания очень похожи на молекулярные колебания содержащихся в ячейке атомов. В случае оптических колебаний, распространяющихся в направлении $[100]$ кристалла NaCl , эти «молекулярные» колебания соответствуют колебаниям с растяже-

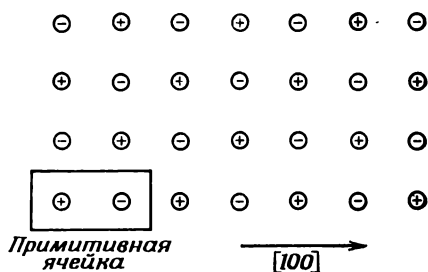
нием связи и двум вращательным колебаниям. При добавлении новых атомов в примитивную ячейку возникают дополнительные молекулярные колебания, соответствующие различным оптическим модам.

В ионных кристаллах два атома в примитивной ячейке имеют разные заряды. Одно из оптических колебаний соответствует



Ф и г. 117. Оптические и акустические моды колебаний произвольного (нет вырождения) кристалла с двумя атомами на примитивную ячейку.

По форме этих кривых при малых q можно разделить все моды на продольные оптические, поперечные акустические и поперечные оптические. Граница зоны Бриллюэна отмечена буквами БЗ.

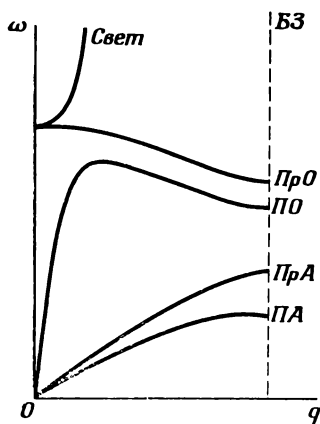


Ф и г. 118. Одна из плоскостей, проходящих через ионы кристалла хлористого натрия.

Показана примитивная ячейка.

модуляции по направлению смещения атомов. Это характерно для продольной моды. Такая модулированная поляризация приводит к накоплению заряда и к увеличению частоты благодаря тому же самому электростатическому сопротивлению деформации, которое вызывает плазменные осцилляции электронного газа. При распространении поперечных оптических мод накопления зарядов не возникает и поэтому при низких частотах эти моды вырождены. Отметим, что это отличие поперечных и продольных мод не сохраняется при $q = 0$. Дисперсионные кривые в этой точке имеют особенность, связанную с дальнедействующим характером кулоновского взаимодействия. Чтобы понять природу этой особенности, рассмотрим уравнения модели силовых постоянных с отброшенными членами кулоновского взаимодействия. Решая их, получаем те же моды колебаний, что и в случае неионных кристаллов. Рас-

смотрим отдельно уравнения Максвелла, описывающие световые волны, и введем взаимодействие световых волн с оптическими модами колебаний полярного кристалла. Для этого можно либо ввести поглощение света кристаллом, либо представить световые



Фиг. 119. Дисперсионные кривые для колебаний решетки в хлористом натрии и для световых волн, взаимодействующих с поперечными оптическими модами.

Указаны различные моды: так ПА обозначает поперечную акустическую моду и т. д. Для рассматриваемого направления распространения моды ПА, ПО и световая двукратно вырождены. Наклон "световой", кривой (скорость света) сильно уменьшен (для удобства). "Световая", кривая достигнет границы зоны Бриллюэна при частотах, соответствующих частотам рентгеновских лучей. При этом (так же как и энергетические зоны и спектры колебаний) кривая расщепится благодаря дифракции на решетке.

волны и оптические моды колебаний в виде смесей сложных возбуждений системы, включающих как световые волны, так и колебания решетки. С последней точки зрения взаимодействие вызывает смешивание, подобное смешиванию между зоной проводимости и атомными d -состояниями в переходных металлах. Скорость света, конечно, намного превышает скорость звука, так что дисперсионные кривые всей системы будут иметь вид, схематически представленный на фиг. 119. Отметим, что при стремлении q к нулю все три оптические моды вырождены, но при больших значениях они расщепляются, как это и указано на фигуре.

§ 2. ФОНОНЫ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ РЕШЕТКИ ¹⁾

При вычислении спектра колебаний системы N атомов мы ввели $3N$ независимых гармонических осцилляторов, соответствующих $3N$ модам колебаний системы. При конечных значениях температуры эти моды возбуждаются термически и полная энергия колебаний совпадает с тепловой энергией. Если система подчиняется классическим законам, то следует ожидать, что на каждую степень свободы приходится в среднем энергия KT . Поэтому теплоемкость, равная производной тепловой энергии по температуре, не зависит от частот осцилляторов и равна

$$C_V = 3NK.$$

¹⁾ Более подробное рассмотрение этого вопроса можно найти в книге Зейтца [2].

Это соотношение называют законом *Дюлонга и Пти*. При высоких температурах этот закон довольно хорошо выполняется для многих твердых тел. Однако при низких температурах теплоемкость падает до нуля. Это расхождение теории и опыта было разрешено лишь квантовой механикой. Построение нормальных мод системы можно рассматривать как каноническое преобразование гамильтониана системы взаимодействующих атомов. Поэтому мы можем непосредственно применить законы квантовой механики к получающейся в результате этого преобразования системе гармонических осцилляторов. Некоторую данную моду с классической частотой ω можно возбудить лишь с помощью целого числа квантов $\hbar\omega$ энергии колебаний. Энергия какой-либо конкретной моды колебаний поэтому имеет вид

$$E_q = \left(n_q + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_q,$$

где целое число n_q определяет степень возбуждения системы. О таком возбуждении обычно говорят, что оно соответствует наличию n_q *фононов* с волновым вектором q . Колебательная энергия системы складывается из энергий всех имеющихся фононов и нулевой энергии $\frac{1}{2}\hbar\omega_q$ всех мод. Это упрощенное описание в данный момент нас вполне устраивает. В дальнейшем мы проведем квантование более подробно.

Статистическая механика позволяет вычислить среднюю степень возбуждения каждого осциллятора при данной температуре T , которая оказывается равной

$$n_q = \frac{1}{e^{\hbar\omega_q/KT} - 1}.$$

Разумеется, это выражение определяет также распределение фононов, подчиняющихся статистике Бозе — Эйнштейна.

Используя это распределение, а также известное из опыта или вычисленное распределение частот колебаний, мы теперь можем непосредственно найти квантовомеханическое выражение для тепловой энергии системы.

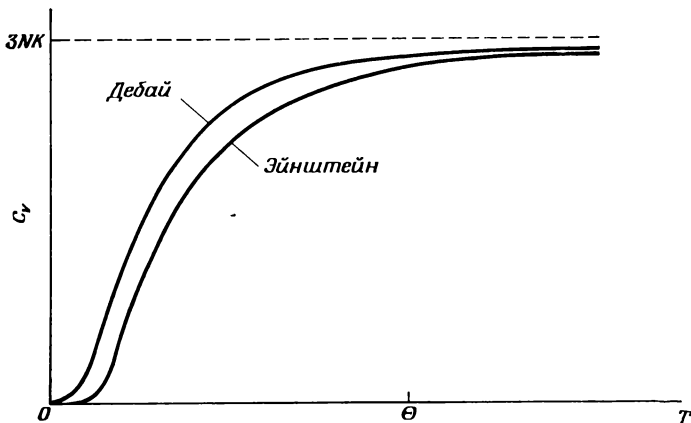
Вычисление или измерение распределения колебательных мод по частотам позволяет заключить, что в твердом теле это распределение имеет ярко выраженный пик вблизи границы зоны Бриллюэна. Поэтому в первом приближении можно заменить реальный спектр колебаний набором $3N$ осцилляторов с одной и той же частотой, называемой *эйнштейновской частотой* (так как это приближение впервые было предложено Эйнштейном). В этом приближении полная тепловая энергия системы равна

$$E_{\text{tot}} = \frac{3N\hbar\omega_E}{e^{\hbar\omega_E/KT} - 1}.$$

Таким образом, теплоемкость определяется выражением

$$C_V = \frac{dE_{\text{tot}}}{dT} = \frac{3N (\hbar \omega_E)^2 e^{\hbar \omega_E / KT}}{KT^2 (e^{\hbar \omega_E / KT} - 1)^2},$$

которое графически представлено на фиг. 120. При высокой температуре это выражение, как это и должно быть, стремится к значению $3NK$, определяемому законом Дюлонга и Пти. Напротив,



Ф и г. 120. Удельная теплоемкость решетки в приближениях Дебая и Эйнштейна.

Дебаевская температура обозначена буквой Θ ; она связана с эйнштейновской частотой соотношением $\Theta = \hbar \omega_E / K$.

при низких температурах теплоемкость экспоненциально падает до нуля.

Этот результат качественно правилен, однако вид кривой теплоемкости при низких температурах совершенно неверен. Ошибка коренится в использованной нами модели, так как в ней неявно предполагается, что при низких температурах тепловая энергия KT много меньше колебательной энергии квантов $\hbar \omega$ для всех мод. Из этого предположения и вытекает следствие, что числа заполнения для всех мод при низких температурах экспоненциально малы. В действительности же существуют моды со сколь угодно малыми частотами, и при низких температурах они играют важную роль.

Поясним очень грубыми рассуждениями, какие эффекты дает учет низкочастотных мод. При любом фиксированном значении температуры T состояния с частотой ω , меньшей, чем критическое значение

$$\hbar \omega = \hbar v_s q = KT,$$

где v_s — скорость звука, должны подчиняться классическому закону распределения. Число таких мод пропорционально величине $4\pi q^3/3$, а значит, пропорционально T^3 . Классическая энергия этих состояний, таким образом, пропорциональна T^4 , а теплоемкость ведет себя как T^3 . Такое поведение теплоемкости при низких температурах хорошо известно и наблюдалось для многих твердых тел.

Приближенное вычисление выражения для теплоемкости решетки, правильно описывающего ее поведение как при низких, так и при высоких температурах, было впервые выполнено Дебаем. Сосредоточим внимание на длинноволновых модах. Их можно описать приближенно, задавая значения продольной и поперечной скоростей. В еще более простом приближении можно считать, что эти моды вырождены и имеют одинаковую среднюю скорость v_s . Тогда число мод в частотном интервале $d\omega = v_s dq$ равно

$$3 \left[\frac{\Omega}{(2\pi)^3} \right] 4\pi q^2 dq.$$

Используя статистику Бозе — Эйнштейна, сумму по всем модам можно заменить интегралом по пространству волновых чисел. Для получения правильного числа состояний необходимо обрезать этот интеграл на дебаевской частоте ω_D , выбираемой таким образом, что число состояний внутри сферы в q -пространстве с радиусом ω_D равно числу состояний в зоне Бриллюэна. Иными словами, зона Бриллюэна заменяется сферой, имеющей одинаковый с ней объем. Дебаевская температура Θ_D связана с частотой обрезания соотношением

$$\Theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{K}.$$

Непосредственным вычислением нетрудно получить окончательно следующее выражение для теплоемкости:

$$C_V = 9NK \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx.$$

Эта формула в графическом виде представлена на фиг. 120. При высоких частотах отсюда следует закон Дюлонга и Пти, а при низких частотах получается зависимость

$$C_V = \frac{12\pi^4}{5} NK \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3.$$

Необходимо отметить, что разделение спектра на независимые моды возможно лишь приближенно. В разложении энергии (4.2) могут играть роль и члены высших порядков, которые называют ангармоническими членами. Нетрудно убедиться, что в трехмерном

кристалле на самом деле *необходимо* учитывать такие члены. Даже в том случае, когда явно используется модель гармонических силовых постоянных, описанная в предыдущих разделах, в выражении для энергии появляется член четвертого порядка по смещениям. (Действительно, если атом движется по направлению, перпендикулярному линии, соединяющей его с соседним атомом, то изменение расстояния между ними пропорционально квадрату смещения.) Такие ангармонические члены приводят к появлению взаимодействия между найденными нами модами, которое можно описать как рассеяние фононов друг на друге. Другой эффект ангармоничности — это изменение равновесного объема при изменении температуры, т. е. тепловое расширение решетки. Его можно приписать непараболичности или асимметрии взаимодействия между атомами. Иначе его можно интерпретировать как взаимодействие между обычными модами колебаний и продольными модами с нулевым волновым числом.

§ 3. ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ МОДЫ

В последние годы для исследования колебаний решеток с дефектами весьма успешно применялся метод классических функций Грина ¹⁾. Основная трудность, возникающая при рассмотрении колебаний в кристаллах с дефектами, состоит в том, что утрачивается трансляционная инвариантность, которая в идеальном кристалле позволяет найти вид колебательных мод, используя лишь соображения симметрии. Если, однако, ввести в решетку лишь один дефект, то остальная часть ее остается идеальной. Поэтому оказывается возможным учесть влияние этой идеальной части решетки с помощью функции Грина, а затем сосредоточить внимание на движении самого дефекта. Тем самым задача по существу сводится к изучению «молекулярных» колебаний дефекта.

Для начала сформулируем задачу о нормальных колебаниях в форме, удобной для математического исследования. Покажем, как эта задача решается посредством диагонализации некоторой матрицы в случае идеального кристалла, а затем продемонстрируем, как ее можно решить с помощью функций Грина идеального кристалла. Наконец, мы рассмотрим кристалл с дефектом, причем в качестве простейшего дефекта возьмем атом с массой, отличной от массы атомов решетки.

Вернемся к формуле (4.3), выражающей силу, действующую на i -й атом, через смещения $\delta \mathbf{r}_j$ всех остальных атомов. В нормальной моде каждый атом колеблется с одной и той же угловой частотой ω , так что каждое смещение можно записать в виде

$$\delta \mathbf{r}_j e^{-i\omega t},$$

¹⁾ Соответствующие ссылки можно найти в книге [3].

где $\delta \mathbf{r}_j$ — комплексные амплитуды, не зависящие от времени. Приравняем эту силу массе i -го иона M_i , умноженной на его ускорение $-\omega^2 \delta \mathbf{r}_i e^{-i\omega t}$, тогда получим

$$\mathbf{F}_i = - \sum_j \frac{\partial^2 W}{\partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_j} \delta \mathbf{r}_j e^{-i\omega t} = - M_i \omega^2 \delta \mathbf{r}_i e^{-i\omega t}.$$

Это уравнение можно переписать в виде

$$\sum_j \left(\frac{W_{ij}}{M_i} - \omega^2 \delta_{ij} \right) \delta \mathbf{r}_j = 0, \quad (4.9)$$

где

$$W_{ij} = \frac{\partial^2 W}{\partial \mathbf{r}_i \partial \mathbf{r}_j}.$$

Смещение каждого из N атомов определяется тремя компонентами вектора $\delta \mathbf{r}_j$, и поэтому уравнение (4.9) имеет $3N$ решений. Нумеруя эти решения с помощью вектора $\mathbf{q}$, запишем их в виде

$$\delta \mathbf{r}_j = \mathbf{S}_{jq},$$

где $\omega^2 = \omega_q^2$, а вектор $\mathbf{q}$ принимает $3N$ значений. (Чтобы не использовать лишних индексов, мы ввели векторы $\mathbf{q}$ и $\mathbf{S}_{jq}$, имеющие по три компоненты.) Подставляя эти выражения в уравнение (4.9), получаем

$$\sum_j \left(\frac{W_{ij}}{M_i} - \omega_q^2 \delta_{ij} \right) \mathbf{S}_{jq} = 0. \quad (4.10)$$

В случае идеального кристалла с одним атомом на примитивную ячейку в качестве вектора $\mathbf{q}$ можно взять волновой вектор плоской волны, удовлетворяющей граничным условиям периодичности. Как мы знаем, используя симметрию, мы можем представить тогда решение в виде

$$\mathbf{S}_{jq} = \frac{\mathbf{S}(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j}}{\sqrt{N}}, \quad (4.11)$$

где $\mathbf{S}(\mathbf{q})$ — единичный вектор, а три компоненты вектора $\mathbf{q}$ пробегают значения внутри трех зон Бриллюэна. Чтобы не вводить лишних индексов, воспользуемся снова представлением расширенной зоны. Нормировочные множители выберем таким образом, что

$$\sum_j \mathbf{S}_{jq}^* \mathbf{S}_{jq} = \mathbf{S}^*(\mathbf{q}) \mathbf{S}(\mathbf{q}) \delta_{\mathbf{q}'\mathbf{q}}.$$

Из этого условия следует, что матрица $\mathbf{S}_{jq}$ унитарна, и обратная ей матрица равна

$$\mathbf{S}_{jq}^{-1} = \mathbf{S}_{jq}^*.$$

Даже если кристалл и неидеален, существуют нормальные моды, и они определяют матрицу $\mathbf{S}_{jq}$, которая имеет обратную матрицу

и унитарна. (Унитарность матрицы S не столь существенна, как существование обратной матрицы. Для упрощения обозначений будем, кроме того, записывать обратную матрицу в виде $\tilde{S}^{-1}$, где тильда указывает на то, что эта величина является матрицей.) Перепишем теперь уравнение (4.10) в диагональной форме, умножив его на матрицу:

$$\sum_{ij} S_q^{-1} \frac{W_{ij}}{M_i} S_{jq} - \omega_q^2 \delta_{q'q} S^*(q) S(q) = 0. \quad (4.12)$$

Матрица $\tilde{S}^{-1}(\tilde{W}/M)\tilde{S}$ диагональна, и ее диагональные элементы равны квадратам собственных функций. При решении уравнений (4.9) или (4.10) мы имели дело с весьма общей проблемой. Например, точно таким же способом можно рассмотреть задачу о примесных электронных состояниях в приближении сильной связи. В этом случае величины W_{ij} являются матричными элементами гамильтониана по атомным состояниям, ω^2 — это искомая энергия электрона. В дальнейшем для определенности будем рассматривать только задачу о локализованных модах колебаний.

Вместо того чтобы сводить задачу о вычислении ω_q к задаче о диагонализации матрицы $\tilde{W}/M$, можно свести ее к задаче о вычислении функции Грина, определяемой уравнением

$$\sum_j \left(\frac{W_{ij}}{M_i} - \omega^2 \delta_{ij} \right) G_{jk} = \delta_{ik},$$

или, в матричных обозначениях,

$$\left(\frac{\tilde{W}}{M} - \omega^2 \tilde{I} \right) \tilde{G} = \tilde{I}. \quad (4.13)$$

Таким образом, $\tilde{G}$ совпадает с матрицей, обратной матрице $\tilde{W}/M - \omega^2 \tilde{I}$ (если последняя существует). Умножая уравнение (4.13) слева на $\tilde{S}^{-1}$, а справа на $\tilde{S}$, можно выразить $\tilde{G}$ через $\tilde{S}$. Тогда получим

$$\tilde{S}^{-1} \left(\frac{\tilde{W}}{M} - \omega^2 \tilde{I} \right) \tilde{G} \tilde{S} = \tilde{S}^{-1} \tilde{I} \tilde{S},$$

или

$$\left(\tilde{S}^{-1} \frac{\tilde{W}}{M} \tilde{S} - \omega^2 \right) \tilde{S}^{-1} \tilde{G} \tilde{S} = \tilde{I}.$$

Возвращаясь к подробной записи и пользуясь уравнением (4.12), находим

$$(\omega_q^2 - \omega^2) S_q^{-1} G_{jq} S_{jq} = \delta_{q'q}.$$

Таким образом,

$$S_q^{-1} G_{jq} S_{jq} = \frac{\delta_{q'q}}{\omega_q^2 - \omega^2},$$

$$G_{jh} = \sum_q \frac{S_{jq} S_{qh}^{-1}}{\omega_q^2 - \omega^2}. \quad (4.14)$$

Эта функция, как и одноэлектронная функция Грина, имеет полюсы в точках, совпадающих с собственными частотами. Если бы в случае неидеального кристалла было известно какое-либо явное выражение, определяющее зависимость G_{jh} от ω^2 , то для определения собственных частот достаточно было бы найти полюсы функции Грина. Однако чтобы с помощью выражения (4.14) найти функцию Грина, необходимо сначала решить задачу на собственные значения. Таким образом, мы пока ничего не выиграли, а просто выразили решение задачи другим способом. Ниже мы найдем выражение для функции Грина посредством решения задачи на собственные значения для идеального кристалла, а затем воспользуемся найденным выражением для того, чтобы вычислить собственные значения при наличии дефекта. В случае идеального кристалла величины S_{jq} в выражении (4.14) определяются соотношением (4.11), так что мы получаем представление функции Грина в виде

$$G_{jh}^0 = \sum_q \frac{S(q) S^*(q) e^{iq \cdot (r_j - r_h)}}{(\omega_q^2 - \omega^2) N}, \quad (4.15)$$

где $S(q)$, как и прежде, есть единичный вектор, определяющий направление поляризации моды с волновым вектором q . Верхний индекс «нуль» указывает на то, что это решение относится к идеальному кристаллу (без дефектов).

Вернемся к уравнению (4.9), которое теперь надлежит решить для кристалла с дефектом. Разобьем матрицу W_{ij}/M_i на две части, обозначив через $\tilde{W}_{ij}/M_i$ значение этой матрицы для идеального кристалла и через $C_{ij} = \delta(W_{ij}/M_i)$ добавку, вызванную наличием дефекта. Если дефект связан не только с изменением силовых постоянных, но и с изменением массы атома, то, прежде чем вводить добавки δW_{ij} и δM_i , удобно умножить уравнение (4.9) на невозмущенную массу M_i . Введя эти добавки, снова разделим уравнение (4.9) на M_i и найдем, что C_{ij} можно представить в виде

$$C_{ij} = \frac{\delta W_{ij}}{M_i} - \omega^2 \frac{\delta M_i}{M_i} \delta_{ij}.$$

Умножая уравнение (4.9) слева на $\tilde{G}^0$, получаем

$$\sum_{ij} G_{ki}^0 \left(\frac{\tilde{W}_{ij}}{M_i} - \omega^2 \delta_{ij} \right) \delta r_j + \sum_{ij} G_{ki}^0 C_{ij} \delta r_j = 0$$

или

$$\delta \mathbf{r}_k + \sum_{ijq} \frac{\mathbf{S}(q) e^{iq \cdot (\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_i)}}{(\omega_q^2 - \omega^2) N} C_{ij} \mathbf{S}^*(q) \cdot \delta \mathbf{r}_j = 0. \quad (4.16)$$

Для получения первого члена в этом уравнении мы воспользовались тем, что невозмущенная функция Грина G_{ki}^0 совпадает с матрицей, обратной матрице $(W_{ij}/M_i - \omega^2 \delta_{ij})$, а при получении второго члена мы подставили функцию $G_{ki}^{(0)}$ в виде (4.15).

Для решения уравнения (4.16) необходимо, как и раньше, диагонализировать матрицу очень высокого порядка. Эта матрица $\tilde{M}$ имеет вид

$$M_{kj}(\omega^2) = \sum_{iq} \frac{\mathbf{S}(q) e^{iq \cdot (\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_i)}}{(\omega_q^2 - \omega^2) N} C_{ij} \mathbf{S}^*(q), \quad (4.17)$$

и уравнение (4.16) можно представить в виде

$$\sum_j [M_{kj}(\omega^2) + \delta_{kj}] \delta \mathbf{r}_j = 0. \quad (4.18)$$

Преимущество использования матрицы M_{kj} проявляется, когда матрица C_{ij} описывает локализованный дефект. Так, если матрица C_{ij} отлична от нуля лишь для небольшого числа значений i и j (т. е. лишь для нескольких атомов), то в матрице M_{kj} отличны от нуля лишь несколько столбцов. Если, например, дефект описывается модифицированной массой одного из атомов, скажем n -го атома, то матричные элементы M_{kj} отличны от нуля лишь при $j = n$. При этом матрица $M_{kj}(\omega^2) + \delta_{kj}$ имеет вид

$$\tilde{M} + \tilde{\Gamma} = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & M_{1n} & 0 & \dots \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & M_{2n} & 0 & \dots \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & & & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & \dots & & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & M_{(n-1)n} & \dots & \dots \\ \dots & & \dots & \dots & \dots & 1 + M_{nn} & 0 & \dots \\ \dots & & & & \dots & M_{(n+1)n} & 1 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & & & \dots & 1 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & & & 0 & \dots \end{vmatrix} \quad (4.19)$$

и решение уравнения (4.18) существует лишь при обращении в нуль детерминанта этой матрицы. Этот детерминант вычисляется тривиально, и, как легко видеть, условие

$$\text{Det}(\tilde{M} + \tilde{\Gamma}) = 0$$

сводится к уравнению

$$1 + M_{nn} = 0.$$

Вычисляя M_{nn} с помощью выражения (4.17), в котором

$$C_{nn} = -\frac{\omega^2 \delta M}{M},$$

получаем

$$1 - \frac{\delta M}{NM} \sum_q S(q) S^*(q) \frac{\omega^2}{\omega_q^2 - \omega^2} = 0. \quad (4.20)$$

Если бы, например, элементы C_{ij} были отличными от нуля для шести значений i и j , то условие обращения в нуль детерминанта свелось бы к обращению в нуль детерминанта матрицы шестого порядка. Во всяком случае, описываемый подход позволяет свести задачу к проблеме, в которой число степеней свободы сравнимо с числом изменяемых силовых постоянных и масс, что и было основной целью этого подхода. Более того, в рамках модели силовых постоянных этот подход является точным, так как не требуется, чтобы изменения параметров были малыми.

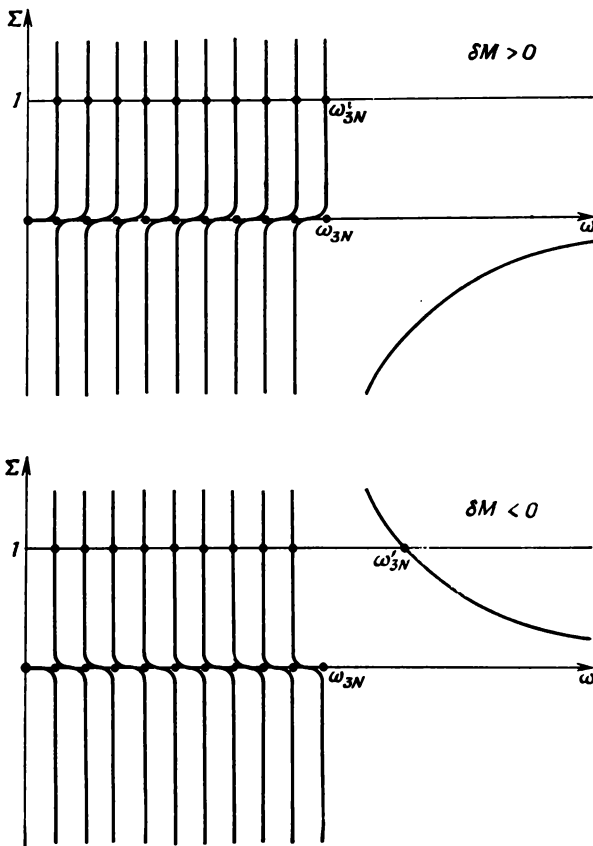
Освободимся, наконец, от использовавшихся нами сокращенных векторных обозначений. Единичный вектор $S(q)$ определяет направление поляризации для моды с волновым вектором q . Выражение $S(q) S^*(q)$ есть оператор проектирования любого вектора (в данном случае вектора δr_n) на направление, параллельное вектору $S(q)$. Поэтому в декартовых координатах матрица $S(q) S^*(q)$ имеет матричные элементы $S_i(q) S_j^*(q)$, где, например, S_i есть проекция вектора S на i -ю ось. Аналогично единица в уравнении (4.20) сокращенно обозначает δ_{ij} . Расписывая уравнение (4.20) по компонентам, получаем

$$\frac{\delta M}{NM} \sum_q S_i(q) S_j(q) \frac{\omega^2}{\omega_q^2 - \omega^2} = \delta_{ij}.$$

Для точного решения этого уравнения необходимо знать частоты и поляризации всех нормальных мод идеального кристалла. Тогда, решая уравнение, найдем нормальные моды для кристалла с дефектами. Если дефект в кубическом кристалле также имеет кубическую симметрию, то в рассматриваемом уравнении сумма по направлениям q также должна иметь кубическую симметрию, т. е. она должна быть кратна единичной матрице δ_{ij} . При любых значениях ω и i эта сумма должна быть равна $1/3$ выражения, полученного заменой $S_i(q) S_j(q)$ на 1. Таким образом, в случае кубической симметрии получаем

$$\frac{\delta M}{3MN} \omega^2 \sum_q \frac{1}{\omega_q^2 - \omega^2} = 1. \quad (4.21)$$

Характер решений уравнения (4.21) легко выяснить, представив зависимость от ω его левой части (мы обозначаем ее через Σ) в виде графика. Функция $\Sigma(\omega)$ имеет полюсы в точках ω_q , соответствующих собственным частотам идеального кристалла. Если ω больше



Ф и г. 121. Схематическое изображение зависимости Σ от частоты ω .

Верхняя часть фигуры — для случая тяжелой примеси, нижняя — для легкой. На фигуре использованы лишь 11 различных частот для $3N$ мод идеального кристалла. Решения при наличии примесей определяются условием $\Sigma = 1$. Отметим, что в случае легкой примеси от наибольшей частоты ω_{3N} отщепляется частота ω_{3N}' , находящаяся выше зоны и отвечающая локальной моде.

наивысшего значения ω_q , то каждый член суммы отрицателен. На фиг. 121 верхняя кривая соответствует случаю $\delta M > 0$. Так как уравнение (4.21) зависит лишь от ω^2 , мы приводим график лишь для положительных значений ω . Отметим, что $\Sigma = 1$ при значениях ω , лежащих чуть ниже частот ω_q каждой из невозмущенных мод. Таким образом, увеличение массы атома приводит к неболь-

ному уменьшению частоты каждой моды, но это уменьшение всегда меньше, чем разность между частотами данной моды и ближайшей к ней моды с меньшей частотой. Это напоминает результат, полученный выше в связи с вычислением фаз: возмущающий локальный потенциал слегка сдвигает каждое собственное значение энергии. В данном случае, однако, ни одно из состояний не опускается ниже края полосы разрешенных частот, так как полоса доходит до нулевой частоты. Моду с нулевой частотой (трансляция решетки как целого) данное вычисление не дает, так как значение Σ при $\omega = 0$ не определено.

В нижней части фиг. 121 изображен график для $\Sigma(\omega)$ при $\delta M < 0$. Мы видим, что при меньшей массе примесного атома каждая частота слегка увеличивается. И в этом случае для всех мод, кроме наивысшей, сдвиги очень малы — не больше примерно $\omega_{3N}/3N$. Однако сдвиг наивысшей моды может быть очень большим. Таким образом, в случае легкого дефекта локализованная мода может выйти за пределы непрерывного спектра. То, что легкая масса может привести к появлению локальной моды, а тяжелая не может, физически очевидно. Легкий атом может колебаться сам по себе, в основном не возмущая окружающую среду, тогда как тяжелый атом неизбежно увлекает за собой окружающие атомы. Отметим также, что в случае дефекта, сохраняющего кубическую симметрию решетки, обсуждаемая локальная мода должна быть трехкратно вырожденной — три моды с взаимно перпендикулярными амплитудами должны иметь одинаковые частоты.

Частоту локальной моды можно найти с помощью уравнения (4.21). Так как при $\omega > \omega_{3N}$ выражение под знаком суммы не имеет особенностей, то, введя плотность состояний $n(\omega)$, можно заменить сумму по q на интеграл по ω . Тогда уравнение (4.21) можно переписать в виде

$$\frac{\delta M \omega^2}{M} \frac{1}{3N} \int \frac{d\omega_q n(\omega_q)}{\omega_q^2 - \omega^2} = 1.$$

Если плотность состояний $n(\omega_q)$ известна из опыта или вычислена, то входящий сюда интеграл можно найти. Предположив, что спектр имеет дебаевский вид

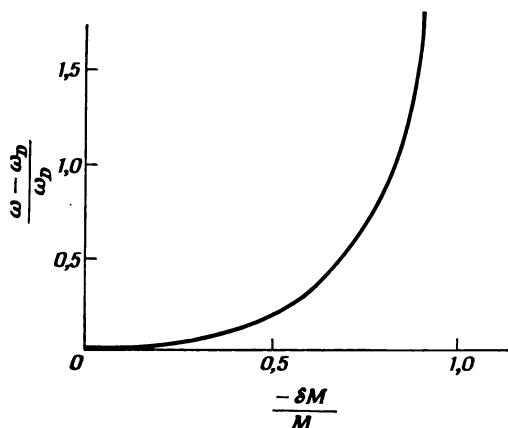
$$\frac{n(\omega_q)}{3N} = \frac{3\omega_q^2}{\omega_D^3},$$

где ω_D — частота обрезания, можно найти явный вид интеграла, и получить уравнение

$$\frac{3\delta M}{M} \left(\frac{\omega}{\omega_D} \right)^2 \left(1 - \frac{\omega}{2\omega_D} \ln \left| \frac{\omega/\omega_D + 1}{\omega/\omega_D - 1} \right| \right) = 1. \quad (4.22)$$

График зависимости $(\omega - \omega_D)/\omega_D$ от $-\delta M/M$, определяемый этим уравнением, приведен на фиг. 122.

Можно также вычислить отношение квадрата амплитуды локальной моды вблизи примесного атома к среднему значению квадрата амплитуды смещения атомов решетки. Для строго локализованной



Ф и г. 122. Относительный сдвиг частоты локальной моды как функция относительного уменьшения массы [3].

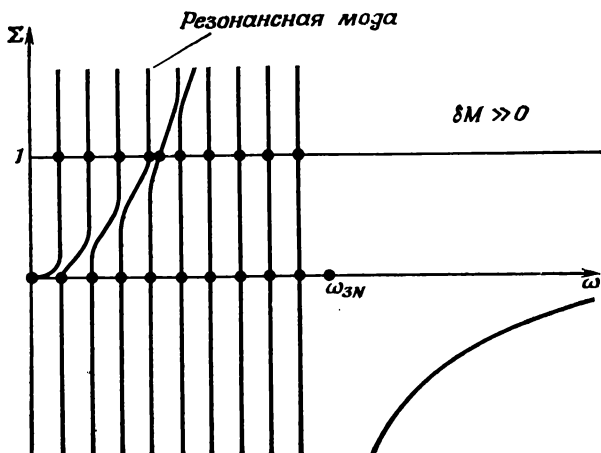
Для вычисления использован дебаевский спектр.

моды амплитуды с увеличением расстояния убывают экспоненциально, и для бесконечного кристалла указанное отношение оказывается расходящимся. В случае дебаевского спектра всегда возникает локализованная мода, но это связано с наличием разрыва у функции $n(\omega)$. В реальном случае, когда $n(\omega)$ — непрерывная функция, экспоненциально убывающая мода возникает лишь при конечном значении δM . Как было показано выше, аналогичное положение имеет место для локализованных электронных состояний в поле притягивающего локального потенциала.

Точно таким же способом можно рассмотреть локализованные моды в кристалле, в котором оптические моды отделены по частоте от акустических мод. Используя графики, аналогичные графикам на фиг. 121, нетрудно показать, что в случае легкого дефекта локальная мода может быть выше как оптической, так и акустической ветвей. В случае тяжелого дефекта локальная мода может находиться *ниже* оптической полосы.

Рассматривая лишь фиг. 121, трудно увидеть, может ли образоваться резонансное колебательное состояние, хотя аналогия с рассмотренной нами ранее задачей о фазах электронных состояний подсказывает такую возможность. На фиг. 121 зависимость Σ от ω представляет тангенциальную функцию, что вполне оправдано при достаточно малых значениях δM . При этом $\Sigma(\omega)$ обращается в нуль при частотах, равных полусумме соседних невозмущенных

частот. При больших значениях δM величину Σ в этих средних точках можно оценить, если заменить сумму интегралом и взять его главное значение. Пользуясь для распределения частот приближением Дебая, получаем, что значение Σ в средних точках растёт



Фиг. 123. График для Σ , соответствующий графику на фиг. 121 в случае, когда масса примеси очень велика по сравнению с массой атомов решетки.

пропорционально квадрату частоты ω . Таким образом, при достаточно большом значении δM верхняя кривая на фиг. 121 деформируется так, как показано на фиг. 123. При этом очевидным образом появляется резонансная мода, и соседние моды расположены по отношению к ней точно так же, как и в случае электронного резонанса. Величину резонансной частоты можно найти из уравнения (4.22). Действительно, как мы только что отмечали, для этого необходимо вычислить интеграл, что и было сделано при получении уравнения (4.22) (хотя и в связи с вычислением локализованных мод). Из уравнения (4.22) следует, что при положительных и больших по сравнению с M значениях δM резонанс появляется при низкой частоте, примерно равной

$$\omega \sim \omega_D \sqrt{\frac{M}{3\delta M}}.$$

Мы довели вычисления до конца в случае дефекта, определяемого только изменением массы одного из атомов. В этом случае все расчеты несколько упрощаются. Однако с теоретической точки зрения полезно сосредоточить внимание именно на таких «массовых» дефектах не только из-за упрощения расчетов, но и потому, что

масса любого примесного атома известна, в то время как оценить связанное с наличием примеси изменение силовых постоянных весьма трудно. Отметим, однако, один из наиболее интересных примеров низколежащей резонансной моды, появляющейся в кристалле КВг при замещении одного из ионов калия ионом лития [4]. Поскольку ион лития легче иона калия, мы могли бы ожидать появления истинно локализованной моды. Появление резонанса указывает на то, что взаимодействие примесного атома с решеткой очень мало; эксперименты показывают, что константа этого взаимодействия составляет лишь 0,6% от константы основного взаимодействия в решетке. Малый ион лития легко перемещается в большой области, ранее занимаемой ионом калия. Кажется весьма правдоподобным, что во многих случаях эффекты, связанные с изменением взаимодействия, могут быть большими по сравнению с эффектами, связанными с различием масс.

§ 4. ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Очевидно, что колебания решетки должны влиять на поведение электронов в твердом теле. Например, в металлах продольные колебания ионов вызывают накопление зарядов. Соответствующим образом экранированные, эти заряды создают потенциал, зависимость которого от координат имеет такой же вид, как зависимость от координат амплитуды колебаний решетки. Этот потенциал, конечно, входит в полный гамильтониан электронов и определяет взаимодействие между колебаниями решетки и электронами. Задачу о взаимодействии электронов с фононами в принципе можно было бы решить точно и тем самым найти собственные состояния системы, состоящей из электронов и фононов. Эта задача была нами частично решена, когда мы рассматривали электронное экранирование при исследовании колебательных мод. При этом некоторая часть взаимодействия электронов с фононами была учтена точно, и мы получили в результате экранированное поле. При построении поляронов в ионных кристаллах мы столкнулись с другим случаем, когда некоторая часть взаимодействия между электронами и фононами включается в определение электронных состояний. В большинстве случаев использование таких состояний приводило бы к значительным неудобствам. Часто гораздо удобнее находить приближенные собственные состояния как электронов, так и решетки и считать остаточное взаимодействие возмущением, которое мы назовем *электрон-фононным взаимодействием*. Электрон-фононное взаимодействие определяется неоднозначно. Его вид зависит от того, в какой мере мы включили исходное взаимодействие в определение объектов, которые мы называем электронами и фононами. Однако для всех изучаемых систем процедура

построения электрон-фононного взаимодействия в достаточной мере стандартизована и обычно не возникает никаких неоднозначностей.

1. Классическая теория

Ионные кристаллы. Самым сильным и, вероятно, самым простым является электрон-фононное взаимодействие между продольными оптическими модами и электронами в ионных кристаллах. В таких кристаллах (для определенности можно рассматривать хлористый натрий) положительные и отрицательные ионы в продольных модах при больших длинах волн смещаются в противоположных направлениях. Для упрощения обозначений пренебрежем различием амплитуд колебаний положительных и отрицательных ионов, что оправдано, поскольку в окончательный ответ входит лишь разность векторов этих амплитуд. Положим

$$\begin{aligned}\delta \mathbf{r}_i^+ &= \frac{\mathbf{u}}{\sqrt{N}} e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i^+ - \omega t)}, \\ \delta \mathbf{r}_i^- &= -\frac{\mathbf{u}}{\sqrt{N}} e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i^- - \omega t)}.\end{aligned}$$

Для продольной моды векторы $\mathbf{u}$ и $\mathbf{q}$ параллельны. При больших длинах волн можно пренебречь разностью координат ионов, входящих в одну и ту же примитивную ячейку, и записать дипольный момент в виде

$$\frac{2Ze}{\sqrt{N}} \mathbf{u} e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i - \omega t)},$$

где Ze — заряд каждого иона. Таким образом, при больших длинах волн величина дипольного момента на единицу объема (поляризация) определяется выражением

$$\mathbf{P} = \frac{2Ze}{\Omega_c} \frac{\mathbf{u}}{\sqrt{N}} e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)},$$

где Ω_c — объем ячейки. Плотность локального заряда равна взятой со знаком «минус» дивергенции поляризации. Зная плотность заряда, можно с помощью уравнения Пуассона вычислить электростатическую потенциальную энергию. Таким образом, мы получаем выражение для электронного потенциала

$$V(\mathbf{r}) = \frac{8\pi Ze^2}{q^2 \Omega_c \sqrt{N}} i \mathbf{q} \cdot \mathbf{u} e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}.$$

В данном случае потенциал $V(\mathbf{r})$ называют электрон-фононным взаимодействием. Отметим, что он обращается в бесконечность при стремлении q к нулю. Таким образом, в этом случае мы имеем

сильную связь, и обсуждавшиеся выше сильные поляронные эффекты в ионных кристаллах связаны именно с этим характером зависимости взаимодействия от q .

Подобная расходимость не появляется для поперечных оптических мод, в которых не происходит накопления зарядов. Аналогично в длинноволновых акустических модах соседние заряды движутся примерно в фазе и поэтому сильное электростатическое взаимодействие возникнуть не может. Только в пьезоэлектрических кристаллах, в которых однородные или медленно меняющиеся деформации вызывают появление электрической поляризации, возникает электростатическое взаимодействие с акустическими модами. В этом случае электрон-фононное взаимодействие можно выразить через пьезоэлектрические константы [5, 6]. Расходимость этого взаимодействия при больших длинах волн слабее, чем в случае оптической моды.

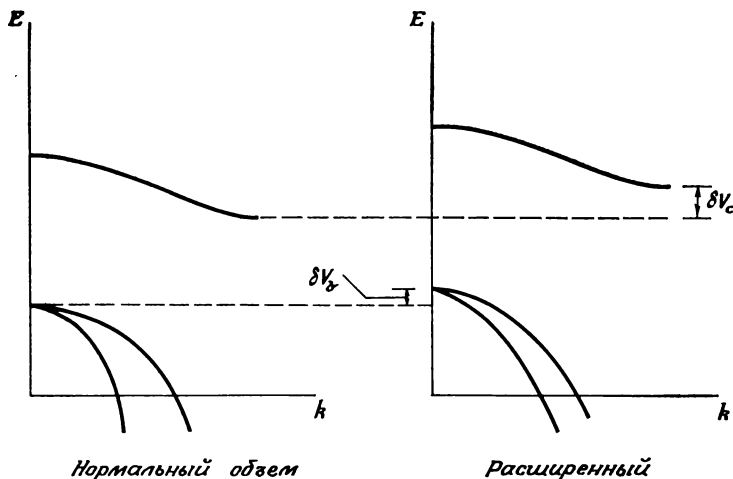
Полупроводники. В неполярных полупроводниках, таких, как германий и кремний, эффектов поляризации нет, и для установления вида электрон-фононного взаимодействия необходимо более подробное исследование. И в этом случае основную роль обычно играют длинноволновые моды колебаний. Свободные электроны и дырки преимущественно скапливаются в небольших областях пространства волновых векторов, расположенных вблизи краев зоны, и рассеяние электронов сопровождается излучением главным образом длинноволновых фононов. Рассмотрим сначала взаимодействие с продольными модами, которое обычно описывается с помощью *потенциала деформации*.

Рассмотрим энергетическую зонную структуру, в которой максимум валентной зоны и минимум зоны проводимости расположены, как показано на фиг. 124. Зоны, изображенные в левой части фигуры, были получены обычными зонными расчетами при нормальном атомном объеме. Если кристалл растянут, так что относительное изменение его объема определяется объемным расширением Δ , то зоны слегка изменяются, как это указано в правой части фиг. 124. Следует отметить, что в действительности расчеты в зонном приближении позволяют определить лишь изменение ширины *запрещенной зоны*, т. е. разность между сдвигами каждой из зон, поскольку начало отсчета энергии в зонных расчетах несколько произвольно. Однако величины самих сдвигов в принципе можно вычислить, рассматривая вместо однородного расширения пространственно-неоднородное расширение. Таким способом можно получить самосогласованное решение этой задачи. Для наших целей указанное обстоятельство несущественно, поскольку значения сдвигов зон обычно считают заданными параметрами, определяемыми из эксперимента. Энергетические сдвиги экстремумов зон зависят от объемного расширения Δ , вообще говоря, линейно, и коэффициент пропорциональности называют *константой*

потенциала деформации:

$$\delta V_c = D_c \Delta, \quad \delta V_v = D_v \Delta.$$

Таким образом, энергия электрона, находящегося, скажем, на дне зоны проводимости, сдвигается на величину, пропорциональную



Ф и г. 124. Искажение валентных зон и зоны проводимости полупроводника, вызванное однородным растяжением кристалла.

объемному расширению Δ . Предположим теперь, что и пространственно-неоднородное расширение определяет эффективный потенциал, действующий на электрон и зависящий от его положения:

$$\delta V_c(\mathbf{r}) = D_c \Delta(\mathbf{r}), \quad \delta V_v(\mathbf{r}) = D_v \Delta(\mathbf{r}).$$

Разумеется, эффективные потенциалы, действующие на электроны, находящиеся не в экстремумах зоны, несколько отличаются от указанных значений. Однако для электронов, находящихся вблизи дна зоны, мы будем пользоваться значениями констант, вычисленными в минимуме зоны.

Интуиция подсказывает, что величина констант потенциала деформации должна быть порядка величины ширины запрещенной зоны. Это действительно верно. Если эти константы известны, то, как и в случае полярного кристалла, можно сразу найти электрон-фоонное взаимодействие. Для полярных кристаллов объемное расширение равно

$$iq \cdot \left(\frac{\mathbf{u}}{\sqrt{N}} \right) e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)},$$

но роль константы D играет выражение

$$\frac{8\pi Ze^2}{\Omega_c q^2}.$$

В случае неполярных кристаллов длинноволновая расходимость не возникает. Взаимодействие, описываемое потенциалом деформации, имеет место и в полярных кристаллах. Однако обычно его учитывать не нужно, так как оно много меньше поляризационного взаимодействия.

Этот анализ можно непосредственно распространить на деформации сдвига и тем самым получить взаимодействие электронов с поперечными и оптическими модами колебаний. В общем случае деформация имеет вид

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \delta_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \delta_j}{\partial x_i} \right),$$

где $\partial \delta_i / \partial x_j$ — изменение смещения по i -й оси при изменении расстояния по j -й оси. В этом случае константа потенциала деформации заменяется тензором, и мы получаем

$$\delta V(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{ij} D_{ij}(\mathbf{k}) \varepsilon_{ij}(\mathbf{r}).$$

В настоящий момент мы рассмотрим простейший случай — взаимодействие с продольными акустическими волнами.

Пользуясь тем, что акустические волны имеют низкую частоту, можно точно вычислить их вклад в рассеяние электронов. Для этого мы мысленно зафиксируем положения атомов в деформированном кристалле и вычислим рассеяние электронов, обусловленное наличием искажений, в точности таким же способом, как мы вычисляли рассеяние электронов на дефектах кристалла. (В дальнейшем будет показано, что движение решетки должным образом учитывается при квантовании ее колебаний.) Процесс рассеяния электрона, при котором он переходит из состояния с волновым вектором $\mathbf{k}$ в состояние с волновым вектором $\mathbf{k}'$, определяется фурье-компонентой потенциала деформации, соответствующей волновому вектору $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$. Величина этой компоненты в свою очередь зависит лишь от колебаний решетки с волновыми векторами $\pm \mathbf{q}$, если смещения решетки записываются в виде

$$\frac{\mathbf{u}}{\sqrt{N}} e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + \frac{\mathbf{u}^*}{\sqrt{N}} e^{-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}.$$

Частота указанных переходов пропорциональна квадрату потенциала деформации, а значит, пропорциональна квадрату объемного расширения. Энергия соответствующей моды также пропорциональна квадрату объемного расширения, а при высокой температуре она должна быть пропорциональной KT . Имеется, кроме того, зависимость частоты переходов от средней энергии электронов,

определяемая плотностью электронных состояний. Так как средняя энергия электронов также изменяется при изменении температуры, то это приводит к дополнительной температурной зависимости частоты. Вычисление подвижности электронов, проведенное в п. 3 настоящего параграфа, показывает, что она зависит от температуры как $T^{-3/2}$.

Помимо только что рассмотренного процесса рассеяния могут происходить переходы электронов между вырожденными минимумами в зоне проводимости. Такой переход называется *междолинным рассеянием*. Для исследования таких процессов можно пользоваться методом потенциала деформации, если обобщить понятие о тензоре потенциала деформации. Такое обобщение было описано в п. 1 § 6 гл. II.

При рассеянии электронов на оптических модах частотой мод, очевидно, пренебрегать нельзя. Испускание оптического фонона вызывает изменение энергии электрона на величину $\hbar\omega$, равную энергии фонона. Эта энергия по порядку величины обычно равна комнатной температуре или несколько больше. Подобные процессы начинают играть существенную роль только тогда, когда электроны приобретают достаточно большую энергию (становятся горячими). В этом случае рассеяние электронов на оптических модах становится основным механизмом потери энергии электронами, так как при рассеянии на акустических модах энергия меняется мало (в проведенных выше вычислениях мы фактически пренебрегали соответствующими изменениями энергии, зафиксировав положения атомов решетки).

Простые металлы. В металлах необходимо рассматривать взаимодействие электронов с коротковолновыми колебаниями решетки. Действительно, в этом случае представляют интерес процессы рассеяния, при которых электрон перемещается по поверхности Ферми, а это связано с очень большими изменениями волновых векторов. К счастью, для простых металлов очень ясную трактовку электрон-фононного взаимодействия можно получить, воспользовавшись методом псевдопотенциала.

Мы уже отмечали, что взаимодействие между ионами и электронами в металле можно описать с помощью псевдопотенциала, матричные элементы которого имеют вид

$$\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle = S(\mathbf{q}) \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | w | \mathbf{k} \rangle,$$

где $\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | w | \mathbf{k} \rangle$ — формфактор, определяемый свойствами отдельного иона. Вся информация о конфигурации ионов в решетке содержится в геометрическом структурном факторе $S(\mathbf{q})$. Электрон-фононное взаимодействие можно полностью определить через дополнительные матричные элементы, возникающие за счет откло-

нения ионов от положения равновесия, а эти дополнительные члены входят лишь в структурный фактор.

Как и прежде, для упрощения задачи «заморозим» решетку, или, что то же самое, зафиксируем мгновенные положения ионов. Также для упрощения расчетов будем считать, что в примитивной ячейке кристалла содержится лишь один атом. При колебании решетки с волновым вектором $\mathbf{Q}$ смещения ионов от положения равновесия определяются выражением

$$\delta \mathbf{r}_j = \frac{\mathbf{u}_Q}{\sqrt{N}} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j} + \frac{\mathbf{u}_Q^*}{\sqrt{N}} e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j}.$$

(Мы воспользовались прописной буквой $\mathbf{Q}$, чтобы отличить волновой вектор фонона от произвольного волнового вектора $\mathbf{q}$.) Будем считать, что векторы амплитуд не зависят от времени. Можно было бы рассматривать зависимость амплитуд от времени, но это привело бы просто к тому, что полученные в конце матричные элементы зависели бы от времени. Подставляя положения ионов $\mathbf{r}_j + \delta \mathbf{r}_j$ в выражение для структурного фактора и разлагая экспоненты по малым амплитудам $\mathbf{u}_Q$, получаем

$$\begin{aligned} S(\mathbf{q}) &= \frac{1}{N} \sum_j e^{-i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{r}_j + (\mathbf{u}_Q/\sqrt{N}) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j} + (\mathbf{u}_Q^*/\sqrt{N}) e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j}]} = \\ &= \frac{1}{N} \sum_j e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j} \left(1 - \frac{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_Q}{\sqrt{N}} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j} - \frac{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_Q^*}{\sqrt{N}} e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j} \right). \end{aligned}$$

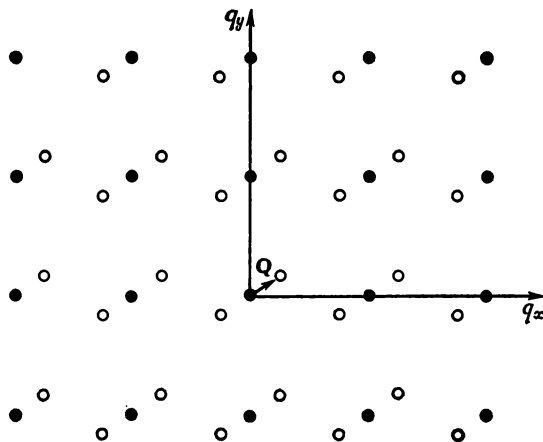
Первый член в этом выражении совпадает со структурным фактором при отсутствии искажений решетки. Для решеток с одним атомом на примитивную ячейку этот член равен единице, если $\mathbf{q}$ совпадает с одним из векторов обратной решетки, и равен нулю для остальных значений $\mathbf{q}$. Члены первого порядка по $\mathbf{u}_Q$ определяют электрон-фононное взаимодействие. Их можно записать в виде

$$- \frac{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_Q}{\sqrt{N}} \frac{1}{N} \sum_j e^{-i(\mathbf{q}-\mathbf{Q}) \cdot \mathbf{r}_j} - \frac{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_Q^*}{\sqrt{N}} \frac{1}{N} \sum_j e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{Q}) \cdot \mathbf{r}_j},$$

где суммирование производится по положениям ионов в идеальной решетке. Поэтому сумма в первом члене отлична от нуля лишь в том случае, если вектор $\mathbf{q} - \mathbf{Q}$ совпадает с одним из векторов обратной решетки, при этом значение суммы равно N . (Векторы обратной решетки в дальнейшем будем обозначать символом $\mathbf{q}_0$.) Аналогично вторая сумма отлична от нуля лишь для значений $\mathbf{q} + \mathbf{Q}$, совпадающих с векторами обратной решетки. Таким образом, полученные матричные элементы электрон-фононного взаимодействия отличны от нуля лишь для волновых векторов, являю-

щихся сателлитами волновых векторов решетки идеального кристалла, как это показано на фиг. 125.

Эти матричные элементы определяют не только рассеяние электронов, но и сдвиг энергии электронных состояний. Мы рассмотрим оба эффекта. Сначала изучим рассеяние, пользуясь зависящей от времени теорией возмущений. При использовании метода псевдопотенциала в качестве нулевого приближения для состояний



Ф и г. 125. Волновые векторы обратной решетки идеального кристалла и их сателлиты.

Светлым кружкам соответствуют дополнительные, отличные от нуля структурные факторы, возникающие при наличии колебания решетки с волновым вектором $\mathbf{Q}$. Черные кружки изображают векторы обратной решетки при отсутствии искажений решетки.

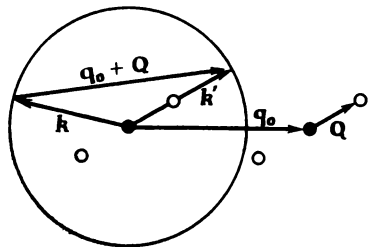
выбираются псевдоволновые функции, соответствующие плоским волнам. Введенная нами единственная мода колебаний порождает, как ясно из предыдущего, много матричных элементов и тем самым связывает любое заданное состояние нулевого приближения со многими другими.

Рассмотрим сначала волновые векторы — сателлиты нулевого вектора обратной решетки $\mathbf{q}_0 = 0$. Матричный элемент электрон-фононного взаимодействия при $\mathbf{q} = \mathbf{Q}$, очевидно, равен

$$S(\mathbf{Q}) \langle \mathbf{k} + \mathbf{Q} | \omega | \mathbf{k} \rangle = \frac{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}_{\mathbf{Q}}}{\sqrt{N}} \langle \mathbf{k} + \mathbf{Q} | \omega | \mathbf{k} \rangle.$$

Отметим, что если моды колебаний можно разделить на чисто продольные и чисто поперечные, то отлично от нуля лишь взаимодействие с продольной модой. Формально этот результат совпадает с полученным в теории потенциала деформации, если заменить константу потенциала деформации на взятый со знаком «минус» формфактор. Первый множитель в выписанном выражении совпадает со взятым со знаком «минус» объемным расширением. В рас-

смаатриваемом случае константа потенциала деформации зависит от волнового вектора фонона. При большой длине волны фонона формфактор стремится к значению $-\frac{2}{3}E_F$. Таким образом, константа продольного потенциала деформации стремится при большой



Ф и г. 126. Рассеяние с перебросом.

Электрон переходит из состояния с волновым вектором $\mathbf{k}$ в состояние с волновым вектором $\mathbf{k}'$, отличающимся от $\mathbf{k}$ на сумму $\mathbf{q}_0 + \mathbf{Q}$, где $\mathbf{q}_0$ — вектор обратной решетки, а $\mathbf{Q}$ — волновой вектор колебания решетки.

длине волны $\mathbf{k}$ значению $\frac{2}{3}E_F$. Рассеяние электронов в металлах, связанное с волновыми векторами — сателлитами нулевого вектора обратной решетки, называется *нормальным рассеянием*.

Можно также рассмотреть рассеяние, связанное с волновыми векторами — сателлитами ненулевых векторов обратной решетки. Такие переходы называют процессами *переброса* (Umklapp). На фиг. 126 показано, как такие переходы могут вызывать перебросы электрона из одной точки поверхности Ферми в другую. В этом случае матричный элемент электрон-фононного взаимодействия имеет уже не столь простой вид, но он определяется непосредственно:

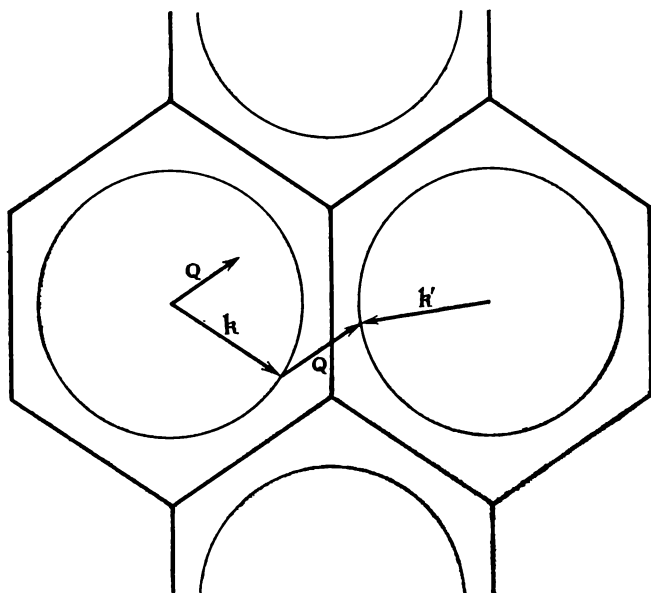
$$S(\mathbf{q}) \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \omega | \mathbf{k} \rangle = -i(\mathbf{q}_0 + \mathbf{Q}) \cdot \frac{\mathbf{u}_Q}{\sqrt{N}} \langle \mathbf{k} + \mathbf{q}_0 + \mathbf{Q} | \omega | \mathbf{k} \rangle.$$

В этот матричный элемент дают вклад как продольные, так и поперечные моды даже в том случае, когда они разделяются на чисто продольные и чисто поперечные. В процессе рассеяния такого типа изменение волнового вектора электрона равно сумме волнового вектора фонона $\mathbf{Q}$ и вектора обратной решетки. Таким образом, даже длинноволновые фононы могут рассеивать электрон на очень большие углы. По этой причине процессы переброса часто дают основной вклад в удельное сопротивление.

Такие процессы рассеяния можно представлять себе как взаимодействие с колебаниями решетки, сопровождаемое брэгговскими отражениями на периодическом потенциале решетки. Однако важно помнить, что отсюда вовсе не следует, что эти процессы идут во втором порядке теории возмущений. Амплитуда рассеяния пропорциональна только первой степени псевдопотенциала и никаких энергетических знаменателей нет.

Нормальное рассеяние и рассеяние с перебросом принципиально не отличаются друг от друга. Различие между ними становится весьма существенным лишь в длинноволновой области. При воз-

растании волнового числа фонона мы продолжаем называть рассеяние нормальным до тех пор, пока волновое число не достигнет грани зоны Бриллюэна. Электронные состояния будем задавать с помощью схемы приведенных зон, а колебания решетки — с помощью схемы периодических зон. Тогда при дальнейшем увеличении волнового числа, когда соответствующий ему вектор выходит за пределы зоны Бриллюэна, поляризация волны изменяется



Ф и г. 127. Рассеяние с перебросом в том случае, когда состояния электрона определяются в представлении периодических зон, а состояния решетки — в представлении приведенной зоны.

непрерывно. Точно так же непрерывно изменяется электрон-фоонное взаимодействие. Однако обычно принято представлять такое состояние системы с помощью приведенной зоны и вместо волнового вектора фонона Q , лежащего вне зоны Бриллюэна, принято приписывать фонону то значение сателлита вектора обратной решетки, которое при увеличении волнового числа вошло внутрь зоны Бриллюэна. С физической точки зрения никакого разрыва непрерывности не происходит. Этот разрыв возникает лишь вследствие принятого нами соглашения.

В случае одновалентных металлов иногда удобно для описания рассеяния с перебросом пользоваться схемой приведенных зон для колебаний решетки и схемой периодических зон для электронов, как это указано на фиг. 127. При этом говорят, что фонон

с волновым вектором $\mathbf{Q}$ (который по соглашению должен находиться внутри зоны Бриллюэна) может либо перевести электрон из одного состояния внутри первой зоны Бриллюэна в другое состояние в этой же зоне (нормальное рассеяние), либо же он может перебросить электрон из одной зоны Бриллюэна в другую (рассеяние с перебросом). Так как ферми-поверхности в различных зонах Бриллюэна определяют эквивалентные представления одних и тех же состояний, то такие процессы с перебросом можно опять выразить в терминах рассеяния внутри одной зоны Бриллюэна. Мы выясняем при этом одну важную особенность рассеяния с перебросом: оно имеет место лишь в том случае, когда волновой вектор равен или больше наименьшего расстояния между соседними поверхностями Ферми. Поэтому при достаточно низкой температуре, когда возбуждены лишь длинноволновые моды, процессы рассеяния с перебросом «вымерзают». Оказывается, однако, что, например, для натрия такое наименьшее значение волнового вектора равно лишь примерно 20% радиуса зоны Бриллюэна и рассеяние с перебросом доминирует даже при гелиевых температурах.

2. Вторичное квантование

В предыдущем разделе при обсуждении электрон-фононного взаимодействия мы задавали смещения атомов решетки и затем вычисляли возникающий потенциал, действующий на электроны. Это составляет основу классического рассмотрения колебаний решетки. Когда мы вычисляли вклад колебаний решетки в удельную теплоемкость, оказалось, что удобно и даже необходимо проквантовать гамильтониан, полученный в рамках классического подхода. Также удобно, а иногда и необходимо провести аналогичное квантовомеханическое рассмотрение электрон-фононного взаимодействия. В частности, это необходимо для построения микроскопической теории сверхпроводимости. Поэтому мы сейчас проведем последовательное квантовомеханическое описание электронных и колебательных состояний системы, включая электрон-фононное взаимодействие.

Основу квантовомеханического описания составляет построение волновой функции системы, зависящей от координат ионов и электронов. В качестве координат ионов мы, конечно, используем амплитуды колебаний, или нормальные координаты. При отсутствии электрон-фононного взаимодействия гамильтониан состоит из двух членов

$$\mathcal{H}_e + \mathcal{H}_\phi.$$

Первый член зависит лишь от координат электронов, а второй — лишь от нормальных координат решетки. В этом случае волновую функцию системы можно представить в виде произведения элек-

тронных волновых функций и волновых функций колебаний решетки. Мы сначала построим такие волновые функции, а затем включим электрон-фононное взаимодействие $\mathcal{H}_{\text{эф}}$, которое зависит как от координат электронов, так и от координат колебаний решетки и, таким образом, связывает различные невозмущенные состояния.

Электронные состояния. В нерелятивистской квантовой механике использование для электронных состояний представления вторичного квантования сводится к простому изменению обозначений. Мы начнем с описания состояний в одноэлектронном приближении. В этом случае нам известны все одноэлектронные состояния, которые определим заданием значений волнового вектора $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots$. Эти состояния можно получить, решая уравнения Хартри-Фока (2.14), описанные в п. 2 § 3 гл. II. В каждом состоянии может находиться один электрон, спин которого направлен вверх, и один электрон со спином, направленным вниз. Договоримся, что индекс $\mathbf{k}_i$ задает не только значение волнового вектора рассматриваемого электрона, но и его спиновое состояние. Если N электронов занимают состояния $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots, \mathbf{k}_N$, то, как показано в п. 2 § 3 гл. II, многоэлектронную волновую функцию можно записать в виде детерминанта Слэтера

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}_1) & \psi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}_N) \\ \psi_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{r}_1) & \psi_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{r}_N) \\ \psi_{\mathbf{k}_3}(\mathbf{r}_1) & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{\mathbf{k}_N}(\mathbf{r}_1) & \dots & \dots & \psi_{\mathbf{k}_N}(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}.$$

Это выражение очень громоздко, но всю содержащуюся в нем информацию можно задать, просто перечисляя индексы занятых состояний $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots, \mathbf{k}_N$ и соблюдая правильный порядок их следования. Поэтому для этого состояния можно употреблять сокращенное обозначение. Обычно его записывают в виде

$$\Psi = c_{\mathbf{k}_N}^+ c_{\mathbf{k}_{N-1}}^+ \dots c_{\mathbf{k}_2}^+ c_{\mathbf{k}_1}^+ |0\rangle. \quad (4.23)$$

Здесь символ $|0\rangle$ обозначает вакуумное состояние, а оператор $c_{\mathbf{k}_i}^+$, который добавляет одну частицу в состояние $\mathbf{k}_i$, называется *оператором рождения*. Поскольку это выражение включает всю информацию о состоянии, содержащуюся в детерминанте Слэтера, зная одно представление, можно получить другое.

Свойства операторов рождения можно изучить, используя известные свойства детерминанта Слэтера. Например, известно, что при перестановке любых двух строк в детерминанте знак волновой функции меняется. Отсюда немедленно вытекают *коммутацион-*

ные соотношения между операторами рождения, выражающие антисимметрию волновой функции:

$$c_{k_1}^+ c_{k_2}^+ + c_{k_2}^+ c_{k_1}^+ = 0. \quad (4.24)$$

Отсюда следует, что если какое-либо состояние встречается в выражении (4.23) для волновой функции более одного раза, то волновая функция равна нулю. Это очевидно, если одинаковые операторы рождения расположены рядом, в противном случае их можно поставить рядом, последовательно переставляя один из операторов с помощью соотношения (4.24). Такой факт, разумеется, вытекает и из представления волновой функции в виде детерминанта Слэтера и является прямым следствием принципа Паули.

Кроме того, мы знаем, что детерминант Слэтера определяет нормированную волновую функцию. Для нормировки состояний в представлении вторичного квантования достаточно ввести комплексно сопряженную волновую функцию

$$\Psi^* = \langle 0 | c_{k_1} c_{k_2} c_{k_3} \dots c_{k_N}$$

и потребовать, чтобы выполнялись условия

$$\begin{aligned} c_{k_1} c_{k_2} + c_{k_2} c_{k_1} &= 0, \\ c_{k_1}^+ c_{k_2} + c_{k_2}^+ c_{k_1}^+ &= \delta_{k_1 k_2}, \\ c_k | 0 \rangle &= 0, \\ \langle 0 | c_k^+ &= 0, \\ \langle 0 | 0 \rangle &= 1. \end{aligned}$$

Тем самым мы ввели *операторы уничтожения* c_{k_i} . Отметим, что порядок следования индексов в комплексно сопряженной волновой функции заменен на обратный.

С помощью выписанных коммутационных соотношений можно легко проверить, что построенные многочастичные состояния ортонормированы. Нормировочный интеграл можно записать в виде

$$(\Psi, \Psi) = \langle 0 | c_{k_1} c_{k_2} \dots c_{k_N} c_{k_N}^+ c_{k_{N-1}}^+ \dots c_{k_2}^+ c_{k_1}^+ | 0 \rangle.$$

Заметим, что из-за обратного порядка следования операторов в сопряженной волновой функции операторы рождения и уничтожения состояния k_N стоят рядом. Переставляя их, получаем член

$$1 - c_{k_N}^+ c_{k_N}.$$

Члену с единицей соответствует нормировочный интеграл для состояния, в котором число электронов на единицу меньше (т. е. действие оператора c_{k_N} свелось к уничтожению электрона в состоянии k_N .) Переставляя оператор c_{k_N} направо до тех пор, пока он не достигнет вакуумного состояния $| 0 \rangle$, можно показать,

что второй член, содержащий $c_{k_N}^+ c_{k_N}$, равен нулю. Продолжая эту процедуру «свертывания» операторов рождения и уничтожения, мы в конце концов получим условие нормировки

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \langle 0 | 0 \rangle = 1.$$

Если в правой (или в левой) волновой функции имеется состояние, не содержащееся в левой (или в правой) волновой функции, то, переставляя соответствующий оператор влево (или вправо), пока он не достигнет вакуума, и учтя, что

$$\langle 0 | c_{k_i}^+ = c_{k_i} | 0 \rangle = 0,$$

мы убедимся, что такие состояния ортогональны.

Пока мы определили лишь способ записи многоэлектронных состояний. Покажем теперь, каким образом в этом представлении выражаются квантовомеханические операторы. Можно убедиться, что каждое из вводимых ниже определений и соотношений совершенно эквивалентно соответствующим определениям и соотношениям, выраженным на языке детерминантов Слэтера. Для установления этой эквивалентности достаточно просто аккуратно провести все выкладки с детерминантами. Здесь мы ограничимся тем, что сформулируем необходимые правила обращения со вторично квантованными операторами.

Состояния, обозначенные индексом k_i , являются собственными состояниями электронного гамильтониана $\mathcal{H}_e$, отвечающими значению энергии ϵ_{k_i} . Вторично квантованное выражение для гамильтониана имеет вид

$$\mathcal{H}_e = \sum_k \epsilon_k c_k^+ c_k. \quad (4.25)$$

Нетрудно найти средние значения этого гамильтониана по многочастичным собственным состояниям. Пользуясь коммутационными соотношениями, как это делалось при вычислении нормировочного интеграла, легко показать, что среднее значение гамильтониана равно просто сумме значений энергий ϵ_k всех занятых состояний.

Если возникает необходимость в учете потенциала $V(\mathbf{r})$, действующего на каждый электрон, то его можно представить во вторично квантованном виде

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{k, k'} \langle k' | V | k \rangle c_k^+ c_k \quad (4.26)$$

и добавить к $\mathcal{H}_e$. Здесь числа $\langle k' | V | k \rangle$ — это матричные элементы потенциала между одноэлектронными состояниями

$$\langle k' | V | k \rangle = \int \psi_{k'}^*(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) \psi_k(\mathbf{r}) d^3r. \quad (4.27)$$

Диагональные члены, соответствующие $k' = k$, можно просто добавить к невозмущенным значениям энергии ϵ_k . Недиагональные

матричные элементы связывают многоэлектронные состояния, отличающиеся лишь состоянием одного из электронов. Знак интеграла в (4.27) указывает не только на интегрирование по пространственным координатам, но и на суммирование по спиновым координатам. Однако, поскольку потенциал $V(\mathbf{r})$ не зависит от спинов, матричный элемент отличен от нуля лишь для состояний $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$ с одинаковыми значениями спинов, т. е. связываются лишь состояния с одинаковыми спинами.

Если возникает необходимость в учете взаимодействия между электронами, определяемого потенциалами $\frac{1}{2} \sum V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$, то к гамильтониану нулевого приближения надлежит добавить вторично квантованное представление для этого взаимодействия:

$$V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 \mathbf{k}_3 \mathbf{k}_4} \langle \mathbf{k}_4, \mathbf{k}_3 | V | \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_1 \rangle c_{\mathbf{k}_4}^\dagger c_{\mathbf{k}_3}^\dagger c_{\mathbf{k}_2} c_{\mathbf{k}_1}. \quad (4.28)$$

Здесь

$$\langle \mathbf{k}_4, \mathbf{k}_3 | V | \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_1 \rangle = \int d^3 r_1 d^3 r_2 \psi_{\mathbf{k}_4}^*(\mathbf{r}_1) \psi_{\mathbf{k}_3}^*(\mathbf{r}_2) V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \psi_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{r}_2) \psi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}_1). \quad (4.29)$$

И в этом случае знак интеграла указывает не только на интегрирование по пространственным координатам, но и на интегрирование по спиновым координатам. Матричные элементы отличны от нуля лишь в том случае, если одинаковы спины состояний $\mathbf{k}_3$ и $\mathbf{k}_2$ и одинаковы спины состояний $\mathbf{k}_4$ и $\mathbf{k}_1$. В этих обозначениях удобно находить приближения теории возмущений (см. задачу 5 настоящей главы). Эти обозначения позволяют существенно упростить выкладки.

Интересно посмотреть, как в этом представлении выглядят обменные силы. Среднее значение оператора $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ по состоянию $c_{\mathbf{k}_2}^\dagger c_{\mathbf{k}_1}^\dagger | 0 \rangle$ представляется в виде суммы двух членов разного типа (к каждому из них нужно добавить еще по одному члену того же типа):

$$\begin{aligned} & \langle 0 | c_{\mathbf{k}_1} c_{\mathbf{k}_2} \langle \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 | V | \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 \rangle c_{\mathbf{k}_1}^\dagger c_{\mathbf{k}_2}^\dagger c_{\mathbf{k}_1} c_{\mathbf{k}_2} + \\ & + \langle \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_1 | V | \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 \rangle c_{\mathbf{k}_2}^\dagger c_{\mathbf{k}_1}^\dagger c_{\mathbf{k}_1} c_{\mathbf{k}_2} \rangle c_{\mathbf{k}_2}^\dagger c_{\mathbf{k}_1}^\dagger | 0 \rangle. \end{aligned} \quad (4.30)$$

Вид матричного элемента $\langle \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 | V | \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 \rangle$ подсказывает, что первый член в выражении (4.30) описывает взаимодействие, которое мы назвали ранее обменным. Этот член отличен от нуля только в том случае, когда спины состояний $\mathbf{k}_1$ и $\mathbf{k}_2$ одинаковы. Обменное взаимодействие возможно лишь между состояниями с параллельными спинами. Как видно, действие операторов $c_{\mathbf{k}_1}^\dagger c_{\mathbf{k}_2}^\dagger c_{\mathbf{k}_1} c_{\mathbf{k}_2}$ на правое состояние свелось к перестановке состояний $\mathbf{k}_1$ и $\mathbf{k}_2$ (или, что то же самое, к перестановке двух строк в детерминанте Слэтера). Соответствующее изменение знака волновой функции мы уже обсу-

ждали ранее в п. 2 § 3 гл. II, когда впервые встретились с обменным взаимодействием. В данной связи термин «обменное взаимодействие» представляется совершенно естественным. Второй член в выражении (4.30) описывает обычное взаимодействие, которое получается уже в приближении Хартри. Это взаимодействие связывает состояния как с параллельными, так и с антипараллельными спинами.

Полезно заметить, что суммирование по одному из импульсов в выражении (4.28) можно исключить, воспользовавшись сохранением импульса в процессе столкновения двух свободных электронов. Поэтому многие из матричных элементов (4.29) тождественно равны нулю. Это можно проверить непосредственным вычислением, подставив в выражение (4.29) состояния плоских волн:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}_4, \mathbf{k}_3 | V | \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_1 \rangle &= \frac{1}{\Omega^2} \int d^3 r_1 d^3 r_2 e^{i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_4) \cdot \mathbf{r}_1} V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) e^{i(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3) \cdot \mathbf{r}_2} = \\ &= \frac{1}{\Omega^2} \int d^3 r_1 d^3 r_2 [e^{i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_4) \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)] e^{i(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3 + \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_4) \cdot \mathbf{r}_2}. \end{aligned}$$

Заменим в этом выражении интегрирование по $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$ на интегрирование по $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ и $\mathbf{r}_2$ и возьмем интеграл по $\mathbf{r}_2$ при фиксированном значении $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$. Интеграл будет отличен от нуля лишь при условии

$$\mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_2 = -(\mathbf{k}_4 - \mathbf{k}_1),$$

при этом его значение равно Ω . Таким образом, вводя вектор

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_4 - \mathbf{k}_1,$$

пропорциональный переданному импульсу, мы можем переписать электрон-электронное взаимодействие (4.28) в виде

$$V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{q}} V_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}}^\dagger c_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{q}}^\dagger c_{\mathbf{k}_2} c_{\mathbf{k}_1},$$

где

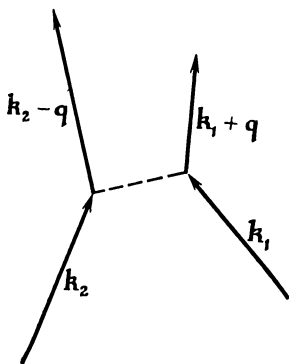
$$V_{\mathbf{q}} = \frac{1}{\Omega} \int d^3 r e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} V(\mathbf{r}).$$

Это упрощенное представление совершенно эквивалентно выражению (4.28) при условии, что в процессах рассеяния электронов сохраняется импульс. Обычно взаимодействие электронов записывают именно в последней форме. Рассматриваемый член гамильтониана описывает «процесс», в котором электрон в состоянии $|\mathbf{k}_1\rangle$ взаимодействует с электроном в состоянии $|\mathbf{k}_2\rangle$ и обменивается с ним импульсом $\hbar\mathbf{q}$. Этот процесс можно представить диаграммой на фиг. 128.

Когда мы рассматривали туннелирование электронов, мы обсуждали переходы, при которых электрон покидает одну часть системы

и появляется в другой части. В гамильтониане такому переходу, очевидно, соответствует член, содержащий произведение надлежащих операторов рождения и уничтожения.

При использовании формализма вторичного квантования мы почти всегда будем употреблять построенные выше операторы рождения и уничтожения, основанные на состояниях Хартри — Фока. Однако вторичное квантование можно сформулировать



Ф и г. 128. Диаграммное представление электрон-фоонного взаимодействия

$$V_q c_{k_1+q}^\dagger c_{k_2-q}^\dagger c_{k_2} c_{k_1}.$$

Пунктирная линия изображает взаимодействие между двумя электронами, а стрелки изображают волновые векторы их начальных и конечных состояний в соответствующем процессе рассеяния.

в более общем виде, и в действительности таким более общим формализмом можно воспользоваться для построения самого приближения Хартри — Фока. Эта общая формулировка позволяет лучше уяснить метод самосогласованного поля, и она понадобится нам при рассмотрении сверхпроводимости. Поэтому мы сейчас ее приведем.

Как было показано выше, состояние, определяемое некоторым детерминантом Слэтера, можно представить в виде

$$\prod_k c_k^\dagger | 0 \rangle,$$

где индексы k относятся к занятым одноэлектронным состояниям. Наиболее общую антисимметричную многоэлектронную волновую функцию можно записать в виде линейной комбинации детерминантов Слэтера, т. е. в виде

$$\Psi = \sum_n A_n \prod_{\{k\}_n} c_k^\dagger | 0 \rangle, \quad (4.31)$$

где произведения берутся по различным наборам индексов $\{k\}_n$. Например, двухэлектронное состояние можно представить в форме

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} c_1^\dagger c_2^\dagger | 0 \rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} c_2^\dagger c_1^\dagger | 0 \rangle.$$

Это состояние, очевидно, антисимметрично и нормировано. Индексы k теперь относятся к любой полной ортонормированной системе

функций, зависящих от координат отдельного электрона. В качестве таких функций можно взять собственные состояния гамильтониана Хартри — Фока, но, вообще говоря, использовать одноэлектронное приближение не обязательно. Выражение (4.31) задает многоэлектронное состояние в самом общем виде.

Конкретный вид функций, по которым производится разложение состояний, не играет существенной роли. Более того, их можно вообще исключить из рассмотрения, если ввести операторы электронного поля

$$\begin{aligned}\psi(\mathbf{r}) &= \sum_k \psi_k(\mathbf{r}) c_k, \\ \psi^+(\mathbf{r}) &= \sum_k \psi_k^*(\mathbf{r}) c_k^*.\end{aligned}\quad (4.32)$$

Коммутационные соотношения для полевых операторов вытекают из коммутационных соотношений для операторов рождения и уничтожения. Они имеют вид

$$\begin{aligned}\psi(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}') + \psi(\mathbf{r}')\psi(\mathbf{r}) &= 0, \\ \psi^+(\mathbf{r})\psi^+(\mathbf{r}') + \psi^+(\mathbf{r}')\psi^+(\mathbf{r}) &= 0, \\ \psi^+(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}') + \psi(\mathbf{r}')\psi^+(\mathbf{r}) &= \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}').\end{aligned}\quad (4.33)$$

Последнее соотношение следует из определения дельта-функции

$$f(\mathbf{r}) = \int f(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d^3r'.$$

Чтобы показать, что

$$\sum_k \psi_k(\mathbf{r}) \psi_k^*(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'),$$

достаточно вычислить интеграл

$$\int \sum_k \psi_k(\mathbf{r}) \psi_k^*(\mathbf{r}') f(\mathbf{r}') d^3r' = \sum_k \left(\int \psi_k^*(\mathbf{r}') f(\mathbf{r}') d^3r' \right) \psi_k(\mathbf{r}).$$

Интеграл в правой части этого равенства, очевидно, равен k -му коэффициенту в разложении функции $f(\mathbf{r})$ по полной ортонормированной системе функций ψ_k .

Полевые операторы очень удобны для записи гамильтониана и других операторов, представляющих наблюдаемые величины, хотя даже при использовании этого формализма для записи состояний могут понадобиться операторы c_k и c_k^* . Например, оператор электронной плотности можно представить в виде

$$\rho(\mathbf{r}) = \psi^+(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}).$$

Действительно, воспользовавшись определениями (4.32), нетрудно проверить, что среднее значение этого оператора по любому много-

электронному состоянию вида (4.31) равно среднему значению электронной плотности в точке $\mathbf{r}$. Пользуясь этим определением электронной плотности, можно также убедиться, что оператор $\psi^+(\mathbf{r})$ порождает электрон в точке $\mathbf{r}$. Для этого достаточно подействовать оператором $\psi^+(\mathbf{r})$ на вакуум. Подействовав на получившееся в результате состояние оператором плотности и воспользовавшись соотношениями (4.33), легко проверить, что при этом получается произведение $\delta(\mathbf{r})$ на исходное состояние. Обычно мы не будем использовать такие состояния, как $\psi^+(\mathbf{r})|0\rangle$. Одна из причин этого состоит в том, что разложение такого состояния по состояниям с определенной энергией содержит компоненты, отвечающие всем возможным значениям энергии. Таким образом, несмотря на удобство использования полевых операторов для записи операторов, соответствующих наблюдаемым величинам, для задания состояний мы обычно будем пользоваться операторами рождения и уничтожения.

Оператор потенциальной энергии можно представить в виде

$$\psi^+(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}).$$

И в этом случае можно проверить, что среднее значение этого оператора по любому многоэлектронному состоянию равно среднему значению потенциальной энергии электронов в точке $\mathbf{r}$. Чтобы найти величину полной потенциальной энергии электронов, это выражение нужно проинтегрировать по $\mathbf{r}$. В более общем случае, когда гамильтониан включает кинетическую энергию электронов и одноэлектронный потенциал $V(\mathbf{r})$, оператор гамильтониана можно записать в виде

$$\mathcal{H}_0 = \int d^3r \psi^+(\mathbf{r}) \left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}). \quad (4.34)$$

Чтобы включить взаимодействие между электронами, достаточно добавить к этому выражению член

$$V_{\text{el el}} = \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' \psi^+(\mathbf{r}) \psi^+(\mathbf{r}') \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}). \quad (4.35)$$

Гамильтониан, выраженный через полевые операторы, обычно не используют в шредингеровском представлении, но нетрудно убедиться в том, что это вполне возможно. Собственные состояния одноэлектронного гамильтониана (4.34) можно представить в форме (4.31), причем сумма содержит лишь члены, соответствующие единственному значению n , а индексы $\mathbf{k}$ обозначают собственные состояния одного электрона. Можно проверить, что функция $\mathcal{H}_0 \Psi$ равна функции Ψ , умноженной на константу, равную сумме энергий всех занятых состояний. Если включить взаимодействие между электронами (4.35), то собственные состояния гамильтониана будут определяться выражением (4.31) с бесконечным числом членов

в сумме. Можно показать, хотя это и не столь просто, что действие оператора $\mathcal{H}_0 + V_{\text{el}}$ на собственное состояние Ψ гамильтониана, включающего взаимодействие между электронами, равно произведению собственного значения полной энергии на то же самое состояние Ψ .

При записи взаимодействия между электронами в форме (4.35) введение приближения самосогласованного поля сводится к замене члена с четырьмя полевыми операторами на член с двумя полевыми операторами. Для этого вместо двух других операторов в выражении (4.35) берется их среднее значение. Например, среднее значение $\langle \psi^+(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') \rangle$ произведения операторов $\psi^+(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}')$ по многоэлектронному состоянию отлично от нуля, и в действительности оно равно среднему значению электронной плотности в точке $\mathbf{r}'$. Напомним, что среднее значение получается посредством исключения операторов рождения и уничтожения после разложения операторов ψ^+ и ψ по формулам (4.32). Это среднее значение, конечно, зависит от координат. Таким образом, в гамильтониан самосогласованного поля включается член вида

$$\frac{e^2}{2} \int d^3r \psi^+(\mathbf{r}) \left[\int d^3r' \frac{\langle \psi^+(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') \rangle}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right] \psi(\mathbf{r}),$$

причем выражение в квадратных скобках является некоторой достаточно простой функцией $\mathbf{r}$. Такое же выражение получается при замене средним значением произведения операторов $\psi^+(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r})$. Складывая оба члена, получаем потенциал Хартри, описывающий взаимодействие между электронами; этот потенциал можно добавить к потенциалу $V(\mathbf{r})$ в гамильтониане (4.34).

Аналогично среднее значение произведения операторов $\psi^+(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}')$ есть некоторая функция $\mathbf{r}$ и $\mathbf{r}'$. Переставляя в выражении (4.35) два первых полевых оператора (что приводит к изменению знака), получаем следующий вклад в гамильтониан самосогласованного поля:

$$-\frac{e^2}{2} \int d^3r d^3r' \psi^+(\mathbf{r}') \frac{\langle \psi^+(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}') \rangle}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi(\mathbf{r}).$$

Сумма этого члена и эквивалентного ему члена, зависящего от среднего значения произведения операторов $\psi^+(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r})$, определяет обменную энергию в приближении Хартри — Фока.

Естественно предположить, что других комбинаций двух полевых операторов, имеющих отличные от нуля средние значения, не существует. Например, произведение полевых операторов $\psi(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r})$ при действии на многоэлектронное состояние Ψ уменьшает число электронов на 2, так что получающееся состояние ортогонально состоянию Ψ и среднее значение оказывается равным нулю. Для проведения этого доказательства требуется, однако, чтобы в состоянии Ψ число частиц было определено. Если в линей-

ной комбинации (4.31) содержатся члены с различными значениями числа частиц, то среднее значение оператора $\psi(\mathbf{r}')\psi(\mathbf{r})$ может и не обращаться в нуль. При обсуждении сверхпроводимости мы увидим, что в сверхпроводящем основном состоянии число частиц обычно не определено и поэтому среднее значение рассматриваемого произведения операторов по этому состоянию не равно нулю. Таким образом, при использовании приближения самосогласованного поля в теории сверхпроводимости появляется дополнительный микроскопический параметр $\langle \psi(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) \rangle$, который играет примерно такую же роль, какую играет электронная плотность в приближении Хартри. В нормальных (т. е. не сверхпроводящих) твердых телах в приближении самосогласованного поля имеются лишь прямые и обменные члены, полученные выше.

В данном формализме переход к приближению самосогласованного поля свелся к замене членов взаимодействия, содержащих четыре полевых оператора, на некоторые усредненные члены, содержащие лишь два оператора. Такая замена существенна для определения и вычисления энергетических зон, а также для описания кооперативных явлений.

В данный момент мы не станем пользоваться полевыми операторами, а будем задавать одноэлектронные состояния с помощью операторов рождения и уничтожения. Одноэлектронные операторы мы также выразим через операторы рождения и уничтожения.

Фононные состояния. Построим теперь аналогичный формализм для описания фононов и электрон-фононного взаимодействия. Чтобы получить фононы логически последовательным способом, мы сначала найдем классический гамильтониан колеблющейся решетки. Использование амплитуд колебаний эквивалентно переходу к нормальным координатам. Нормировочный множитель удобно включить в определение нормальных координат. Итак, разложим смещения отдельных ионов по нормальным координатам u_q :

$$\delta r_i = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q u_q e^{iq \cdot r_i}.$$

Мы рассматриваем решетку с одним ионом на примитивную ячейку. Величины δr_i и u_q в действительности являются векторами и каждому значению q в зоне Бриллюэна соответствуют три нормальные координаты. Это обстоятельство приводит лишь к несущественному усложнению обозначений, и мы опустим дополнительные индексы, как если бы мы имели дело с одномерной системой. Смещения зависят от времени, поэтому нормальные координаты также зависят от времени. Хотя нормальные координаты комплексны, смещения

всегда вещественны, так как

$$u_{-q} = u_q^*.$$

Найдем выражение для полной энергии в любой момент времени через нормальные координаты. Полная энергия определяется выражением

$$E_{\text{tot}} = \sum_j \frac{M}{2} (\dot{\delta r}_j)^2 + \sum_{i,j} \frac{1}{2} \delta r_i \frac{\partial^2 W}{\partial r_i \partial r_j} \delta r_j. \quad (4.36)$$

Второй член можно выразить через нормальные координаты следующим образом:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2N} \sum_{q, q'} u_q u_{q'} \sum_{i,j} e^{iq \cdot r_i} \frac{\partial^2 W}{\partial r_i \partial r_j} e^{iq' \cdot r_j} = \\ & = \frac{1}{2N} \sum_{q, q'} u_q u_{q'} \sum_{i,j} \left(e^{iq \cdot (r_i - r_j)} \frac{\partial^2 W}{\partial r_i \partial r_j} \right) e^{i(q' + q) \cdot r_j}. \end{aligned}$$

В последнем выражении первая экспонента и матрица взаимодействия зависят только от разностей координат $r_i - r_j$. Поэтому можно выполнить суммирование по r_j , считая разность $r_i - r_j$ фиксированной. Сумма будет равна N при $q' = -q$, а в остальных случаях равна нулю. Таким образом этот член можно представить в виде

$$\frac{1}{2} \sum_q u_q u_{-q} \lambda_q, \quad (4.37)$$

где для определения динамической матрицы λ_q нужно провести суммирование по $r_i - r_j$:

$$\lambda_q = \sum_j e^{iq \cdot (r_i - r_j)} \frac{\partial^2 W}{\partial r_i \partial r_j}.$$

Динамическая матрица свелась к одномерной по той причине, что мы определяем каждую моду заданием единственного параметра u_q . Если бы мы учли все три компонента моды, мы получили бы матрицу третьего порядка. Аналогичным образом вычисляется член кинетической энергии в выражении (4.36):

$$E_{\text{tot}} = \sum_q \left(\frac{M}{2} \dot{u}_q \dot{u}_{-q} + \frac{\lambda_q}{2} u_q u_{-q} \right).$$

Тем самым мы выразили энергию через координаты u_q и соответствующие скорости $\dot{u}_q$. Определяя лагранжиан, получаем выражения для обобщенных импульсов, соответствующих координа-

там u_q :

$$\begin{aligned} L &= \sum_q \left(\frac{M}{2} \dot{u}_q \dot{u}_{-q} - \frac{\lambda_q}{2} u_q u_{-q} \right), \\ P_q &= \frac{\partial L}{\partial \dot{u}_q} = M \dot{u}_{-q}, \\ P_{-q} &= \frac{\partial L}{\partial \dot{u}_{-q}} = M \dot{u}_q. \end{aligned} \quad (4.38)$$

Заметим, что в каждую производную дают вклад два члена из суммы (с индексом q и с индексом $-q$). Через нормальные координаты и соответствующие им обобщенные импульсы гамильтониан выражается следующим образом:

$$\mathcal{H}_\Phi = \sum_q \left(\frac{1}{2M} P_q P_{-q} + \frac{1}{2} \lambda_q u_q u_{-q} \right). \quad (4.39)$$

Получив классический гамильтониан, мы можем перейти теперь к квантовой механике. Для этого будем считать P_q и u_q операторами, удовлетворяющими коммутационному соотношению

$$P_q u_q - u_q P_q = \frac{\hbar}{i}.$$

(В шредингеровском представлении $P_q = (\hbar/i) \partial/\partial u_q$. Однако здесь нам понадобятся лишь коммутационные соотношения.)

Удобно перейти от операторов P_q и u_q к двум новым операторам, которые будут интерпретированы как операторы уничтожения и рождения фононов. Этот переход соответствует каноническому преобразованию операторов

$$\begin{aligned} a_q^+ &= \left(\frac{M}{2\hbar\omega_q} \right)^{1/2} \left(\omega_q u_{-q} - \frac{i}{M} P_q \right), \\ a_q &= \left(\frac{M}{2\hbar\omega_q} \right)^{1/2} \left(\omega_q u_q + \frac{i}{M} P_{-q} \right). \end{aligned} \quad (4.40)$$

Здесь ω_q обозначает классическую частоту моды, т. е.

$$\omega_q^2 = \frac{\lambda_q}{M}.$$

Постоянные множители при операторах подобраны таким образом, чтобы коммутационные соотношения для операторов a_q и a_q^+ , вытекающие из (4.38) и (4.39), приобрели простой вид

$$a_q a_q^+ - a_q^+ a_q = \delta_{qq}.$$

Таким коммутационным соотношениям подчиняются операторы уничтожения и рождения бозонов.

Чтобы выразить гамильтониан через эти операторы, запишем произведение $a_q^\dagger a_q$ с помощью определений (4.40). В результате найдем соотношение

$$\frac{1}{2M} P_{-q} P_q + \frac{1}{2} \lambda_q u_{-q} u_q = \hbar \omega_q \left[a_q^\dagger a_q + \frac{i}{2\hbar} (P_q u_q - u_{-q} P_{-q}) \right].$$

Суммирование этого выражения по всем значениям q дает гамильтониан. Объединив в последнем члене справа слагаемые, соответствующие значениям q и $-q$, и воспользовавшись коммутационными соотношениями для P_q и u_q , получим

$$\mathcal{H}_\Phi = \sum_q \hbar \omega_q \left(a_q^\dagger a_q + \frac{1}{2} \right). \quad (4.41)$$

Сравнение этого гамильтониана с хорошо известным выражением для энергии гармонического осциллятора позволяет заключить, что $a_q^\dagger a_q$ есть число фононов, принадлежащих q -й моде.

Теперь нетрудно показать, что действие оператора $a_q^\dagger$ сводится к рождению одного фонона. В этом можно убедиться, взяв состояние $|n\rangle$ с n фононами в q -й моде. (Индекс q опустили.) Нетрудно найти результат действия оператора числа частиц на состояние $a^+ |n\rangle$:

$$(a^+ a) a^+ |n\rangle = a^+ (a a^+) |n\rangle = a^+ (a^+ a + 1) |n\rangle = (n+1) a^+ |n\rangle.$$

Отсюда следует, что состояние $a^+ |n\rangle$ является собственным состоянием оператора числа частиц, соответствующим собственному значению $n+1$. Аналогично можно показать, что $a |n\rangle$ есть собственное состояние оператора числа фононов, отвечающее собственному значению $n-1$.

Теперь позаботимся о нормировке. Если состояние $|n\rangle$ нормировано, то состояние $a^+ |n\rangle$ не нормировано. Нормировочный интеграл этого состояния равен

$$\langle n | a a^+ | n \rangle = \langle n | a^+ a + 1 | n \rangle = (n+1) \langle n | n \rangle.$$

Поэтому нормированные состояния имеют вид

$$\begin{aligned} |n+1\rangle &= \frac{a^+}{\sqrt{n+1}} |n\rangle, \\ |n-1\rangle &= \frac{a}{\sqrt{n}} |n\rangle, \end{aligned} \quad (4.42)$$

что соответствует введенным выше обозначениям. Отсюда также следует

$$|n\rangle = \frac{(a^+)^n |0\rangle}{(n!)^{1/2}}.$$

Теперь мы можем написать выражения для собственных состояний фононного гамильтониана (4.41). Состояние, в котором фононов нет, вакуумное состояние, обозначим символом $|0\rangle$, а число фононов q -й моды обозначим n_q . Тогда состояние решетки определяется выражением

$$\Phi = \prod_q \frac{(a_q^\dagger)^{n_q}}{(n_q!)^{1/2}} |0\rangle. \quad (4.43)$$

Если электрон-фононное взаимодействие выключено, собственные состояния гамильтониана $\mathcal{H}_{el} + \mathcal{H}_\phi$ имеют вид $\Phi\Psi_N$, где Φ и Ψ_N определяются соответственно выражениями (4.23) и (4.43).

Фазовая когерентность и недиагональный дальний порядок. Прежде чем перейти к дальнейшему изучению фононов и взаимодействий между ними, мы остановимся на более глубоком обсуждении смысла полученных только что результатов.

Чтобы выразить гамильтониан через операторы уничтожения и рождения фононов, мы выполнили ряд преобразований, позволивших нам исключить фононные амплитуды u_q . Пользуясь соотношениями (4.40), можно выразить через операторы уничтожения и рождения и сами амплитуды u_q :

$$u_q = \left(\frac{\hbar}{2M\omega_q} \right)^{1/2} (a_q + a_{-q}^\dagger). \quad (4.44)$$

Следует отметить характерную особенность этого результата, с которой мы встретимся снова при изучении сверхпроводимости, но которую, может быть, проще разъяснить сейчас. Если система находится в состоянии с определенным числом фононов, то среднее значение амплитуды смещений u_q равно нулю. Из этого утверждения вовсе не следует, что смещения в разных направлениях встречаются в среднем одинаково часто. Амплитуда u_q комплексна, и поэтому точный смысл этого утверждения состоит в том, что ее фаза не имеет определенного значения. Мы покажем, что фаза амплитуды является канонически сопряженной величиной с числом фононов. Из соотношения неопределенностей поэтому следует, что при заданном числе фононов фаза не имеет определенного значения, и наоборот.

Этот вывод имеет весьма общую природу. Он применим также и к электромагнитному излучению. Фаза электрического поля канонически сопряжена с числом фотонов. При классической трактовке излучения антенны, когда непосредственно вычисляется величина электромагнитного поля, мы имеем дело с состоянием системы, в котором число фотонов не имеет определенного значения. При расчете процесса испускания фотона отдельным атомом мы имеем дело с состоянием, в котором не имеет определенного значения фаза электромагнитного поля.

Для более точной формулировки высказанных соображений попытаемся построить состояние, в котором амплитуда смещений имеет определенное значение. Для этого, очевидно, необходимо взять некоторую линейную комбинацию состояний с различными числами фононов. Рассмотрим какую-либо определенную моду с волновым вектором $\mathbf{q}$. Опуская индекс $\mathbf{q}$, представим искомое состояние в виде

$$\Phi = \sum_n A_n |n\rangle. \quad (4.45)$$

Число фононов в этом состоянии не определено, а среднее значение числа фононов равно

$$\langle n \rangle = \sum_n A_n^* A_n n.$$

Пользуясь соотношением (4.44), найдем среднее значение амплитуды u :

$$\langle u \rangle = \left(\frac{\hbar}{2M\omega} \right)^{1/2} \sum_{n, m} A_m^* A_n \langle m | a | n \rangle = \left(\frac{\hbar}{2M\omega} \right)^{1/2} \sum_n A_{n-1}^* A_n \sqrt{n}. \quad (4.46)$$

(Аналогично можно получить среднее значение амплитуды для моды с волновым вектором $-\mathbf{q}$, но оно нам не понадобится.)

Если фазы комплексных чисел A_n изменяются при изменении n случайным образом, то фазы большого числа членов в сумме (4.46) распределены случайно и среднее значение должно быть очень малым. Значение $\langle u \rangle$ будет максимальным, если фазы всех чисел A_n одинаковы. В действительности для этого достаточно, чтобы фаза коэффициента A_{n-1} отличалась от фазы коэффициента A_n на одну и ту же величину φ при любом n . Таким образом, величина $\langle u \rangle$ имеет максимальное значение при

$$A_n = |A_n| e^{in\varphi}. \quad (4.47)$$

Нетрудно убедиться, что это условие фазовой когерентности определяет возможность классического описания поведения системы. Пусть коэффициенты $|A_n|$ плавно изменяются при изменении n , но отличны от нуля лишь при $n \approx \langle n \rangle$. Тогда в выражении (4.46) множитель $\sqrt{n}$ можно вынести за знак суммы. Учитывая, что

$$A_{n-1}^* A_n \approx |A_n|^2 e^{i\varphi},$$

закключаем, что остающаяся сумма $\sum |A_n|^2$ совпадает с квадратом нормы состояния Φ и, следовательно, равна единице. Таким образом,

$$\langle u \rangle = \left(\frac{\hbar \langle n \rangle}{2M\omega} \right)^{1/2} e^{i\varphi}.$$

Возводя обе части этого равенства в квадрат, получаем

$$\frac{1}{2} M \omega^2 \langle u \rangle^2 = \frac{\langle n \rangle \hbar \omega}{4}.$$

Левая часть равна кинетической энергии рассматриваемой моды. Добавляя к ней потенциальную энергию моды, численно совпадающую с кинетической энергией, получаем полную энергию моды. Добавив еще энергию моды с волновым вектором $-\mathbf{q}$, получим в конце концов энергию $\hbar \omega \langle n \rangle$, что совпадает с энергией моды в предельном случае большого числа квантов (классический предел). Таким образом, энергия всех квантов равна энергии когерентной моды, фаза и амплитуда которой имеют определенные значения.

Покажем теперь, что переменные n и φ канонически сопряжены друг с другом. Чтобы строго доказать это утверждение, дадим более точное и более общее определение фазы φ . Подставив когерентное выражение (4.47) для A_n в определение (4.45) волновой функции Φ , получим

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \Phi = \hbar \sum_n n A_n |n\rangle.$$

Таким образом, оператор $(\hbar/i) \partial/\partial \varphi$ равен произведению $\hbar$ на оператор числа частиц, а именно такому соотношению (с точностью до множителя $\hbar$) удовлетворяет в квантовой механике любая пара канонически сопряженных переменных. Эти соображения можно, конечно, существенно развить, но для нашей цели это не нужно.

Представление о том, что при наличии фазовой когерентности возникают состояния с определенным значением амплитуды, играет чрезвычайно важную роль в физике твердого тела. Выше мы убедились, что использование фазовой когерентности принципиально необходимо для установления связи между классическим и квантовым описаниями колебаний решетки. Понятие о фазовой когерентности играет также главную роль при описании кооперативных явлений, что можно уяснить уже на примере колебаний решетки.

Представим себе, что решетка нестабильна по отношению к колебаниям некоторой конкретной моды, т. е. энергия системы, искаженной колебаниями этой моды, меньше, чем энергия идеально периодической решетки. Пользуясь классическими представлениями, предположим, что такие колебания возникают спонтанно и что в результате устанавливается некоторая равновесная амплитуда отклонений от невозмущенного состояния. Описывая систему с помощью вектора состояния (4.45), можно сказать, что при этом устанавливаются определенные значения коэффициентов A_n , причем фазы A_n и A_{n-1} когерентны. Подобные переходы связывают с *недиагональным дальним порядком* (ODLRO)¹⁾. Происхождение

¹⁾ Сокращение от слов «off-diagonal long-range order». — Прим. ред.

этого термина можно пояснить, если для описания состояний системы использовать матрицу плотности, которую в данном случае можно представить как

$$\rho_{nm} = A_n^* A_m.$$

Таким образом, сущность описанного явления сводится к тому, что фаза недиагональных матричных элементов $\rho_{n-1,n}$ имеет определенное значение. Эту фазу можно включить в число термодинамических параметров системы. Ее называют *параметром порядка*, описывающим дальний порядок в системе.

Покажем, что переход в сверхпроводящее состояние можно описать аналогичным образом. В этом случае произведение операторов электронного поля $\psi_{\uparrow}(\mathbf{r})\psi_{\downarrow}(\mathbf{r})$ (где одному полю соответствует направление спина вверх, а другому — направление вниз) играет такую же роль, как амплитуда u_q в случае фононной системы. Переходу в сверхпроводящее состояние соответствует установление макроскопического среднего значения для этого произведения, что определяет в этой системе ODLRO и в соответствии с этим число электронов в системе не имеет определенного значения. С установлением ODLRO связана также сверхтекучесть жидкого гелия. Аналогично эффектами установления дальнего порядка объясняются ферромагнетизм и антиферромагнетизм. Более полное обсуждение ODLRO, и особенно эффектов ODLRO в жидком гелии, можно найти в обзоре Андерсона [7].

Взаимодействие. При рассмотрении удельной теплоемкости описанный формализм практически не нужен, достаточно знать лишь результаты, выраженные формулами (4.25) и (4.41). Использование всего формализма становится необходимым только в том случае, когда нас интересуют состояния системы, которые необходимы, например, для получения электрон-фононного взаимодействия.

Для простоты изложения будем описывать электрон-фононное взаимодействие с помощью константы потенциала деформации. Тогда значение действующего на электрон потенциала в точке $\mathbf{r}$ определяется мгновенными значениями смещений атомов решетки, соответствующих мгновенным значениям амплитуды u_q (мы временно восстанавливаем векторное обозначение для амплитуды):

$$V(\mathbf{r}) = D \sum_q \frac{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_q}{\sqrt{N}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}. \quad (4.48)$$

В рамках метода псевдопотенциала параметр D заменяется псевдопотенциальным формфактором, а выражение $i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_q/\sqrt{N}$ заменяется надлежащим структурным фактором. Так как мы изучаем здесь лишь взаимодействие с продольной модой, мы можем записать

выражение $i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_q$ в виде $i q u_q$. Мы также возьмем в качестве одно-электронных состояний нормированные плоские волны. Это простейшее приближение используется весьма часто. При переходе к более общему случаю, когда учитываются эффекты зонной структуры, никаких принципиальных затруднений не возникает. В то же время используемая нами простая модель позволяет получить большинство физических результатов.

Матричные элементы взаимодействия (4.48) между двумя электронными состояниями вычисляются непосредственно, но для получения матричных элементов между фононными состояниями необходимо сначала выразить амплитуды u_q через операторы рождения и уничтожения a_q^+ и a_q . Воспользовавшись выражением (4.44), получаем

$$V(\mathbf{r}) = D \sum_q \left(\frac{\hbar}{2NM\omega_q} \right)^{1/2} i q (a_q + a_{-q}^+) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}.$$

Матричные элементы операторов a_q и a_q^+ между фононными состояниями легко вычислить с помощью выражений (4.42). Из соотношения (4.26) следует, кроме того, что матричные элементы экспоненты $e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}$ между электронными состояниями можно получать, заменив $e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}$ на $\sum_k c_{k+q}^+ c_k$ (для этого достаточно воспользоваться принятым нами предположением, что одноэлектронные состояния описываются нормированными плоскими волнами). Таким образом, вторично квантованное представление для оператора электрон-фононного взаимодействия имеет вид

$$\mathcal{H}_{\text{эф}} = \sum_{q, k} \frac{V_q}{N^{1/2}} (a_q + a_{-q}^+) c_{k+q}^+ c_k, \quad (4.49)$$

где

$$V_q = D \left(\frac{\hbar}{2M\omega_q} \right)^{1/2} i q. \quad (4.50)$$

Переход электрона из состояния $\mathbf{k}$ в состояние $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ сопровождается поглощением фонона с волновым вектором $\mathbf{q}$ или испусканием фонона с волновым вектором $-\mathbf{q}$.

Итак, мы выполнили поставленную задачу — записали гамильтониан для электронов и фононов в представлении вторичного квантования. В большинстве приложений мы будем считать, что в нулевом приближении электроны и фононы не взаимодействуют, а электрон-фононное взаимодействие будем рассматривать как возмущение.

3. Приложения

Такой подход, очевидно, полезно применить к решению следующих трех задач. Первая задача — это задача о рассеянии электро-

нов на колебаниях решетки, благодаря которому возникает электрическое сопротивление. Эту задачу мы ранее решали квазиклассическим методом. Вторая задача — это вычисление сдвига энергии электронов, связанного с взаимодействием электрона с фононами. Мы упоминали подобные эффекты при обсуждении поверхностей Ферми в металлах. И наконец, третья задача состоит в вычислении электрон-электронного рассеяния, связанного с обменом фононами. Это рассеяние является причиной возникновения сверхпроводимости. Основная трудность решения этих задач уже была нами преодолена, когда мы записали гамильтониан в представлении вторичного квантования, и мы рассмотрим эти задачи весьма кратко.

Рассеяние электронов. Вероятность рассеяния вычисляется с помощью «правила»

$$P_{12} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle 2 | \mathcal{H}_{e\phi} | 1 \rangle|^2 \delta(E_2 - E_1), \quad (4.51)$$

где символы $|1\rangle$ и $|2\rangle$ обозначают состояния с любым числом электронов и фононов. Из выражения (4.49) видно, что матричные элементы отличны от нуля лишь в том случае, если изменяется значение волнового вектора одного из электронов. Поэтому рассмотрим акт рассеяния, в котором один электрон переходит из состояния $|k_1\rangle$ в состояние $|k_2\rangle$, а состояния остальных электронов не изменяются. В матричный элемент такого перехода дает вклад лишь один член суммы (4.49), для которого

$$k = k_1, \quad q = k_2 - k_1.$$

Пусть в начальном состоянии имеется n_q фононов с волновым вектором q и n_{-q} фононов с волновым вектором $-q$. Записывая это состояние в виде $|n_q, n_{-q}\rangle$, найдем действие на него фононных операторов, входящих в (4.49):

$$(a_q + a_{-q}^\dagger) |n_q, n_{-q}\rangle = \sqrt{n_q} |n_q - 1, n_{-q}\rangle + \sqrt{n_{-q} + 1} |n_q, n_{-q} + 1\rangle.$$

Таким образом, матричные элементы отличны от нуля лишь в том случае, если в конечном состоянии электроны распределены указанным выше образом, а число фононов в конечном состоянии на единицу меньше или больше, чем в начальном.

Рассмотрим сначала переход в такое состояние $|2\rangle$, в котором число фононов q -й моды на единицу меньше, чем в состоянии $|1\rangle$. Соответствующий матричный элемент равен

$$\langle 2 | \mathcal{H}_{e\phi} | 1 \rangle = \sqrt{\frac{n_q}{N}} V_q.$$

Возводя это выражение в квадрат и подставляя в (4.51), мы убеждаемся, что вероятность процесса рассеяния, сопровождающегося

поглощением одного фонона, пропорциональна числу фононов n_q . Заметим, что δ -функция, определяющая сохранение энергии, имеет вид

$$\delta(E_2 - E_1) = \delta(\epsilon_{k_2} - \epsilon_{k_1} - |\hbar\omega_q|),$$

т. е. зависит как от разности энергий электронов в состояниях $|2\rangle$ и $|1\rangle$, так и от разности энергий фононов.

Аналогично вычисляется вероятность процесса с испусканием одного фонона. Она получается из выражения для вероятности поглощения заменой n_q на $n_q + 1$ и заменой

$$\delta(\epsilon_{k_2} - \epsilon_{k_1} - |\hbar\omega_q|)$$

на

$$\delta(\epsilon_{k_2} - \epsilon_{k_1} + |\hbar\omega_q|).$$

Вычислив матричные элементы, нетрудно найти вероятность рассеяния в единицу времени. Для этого достаточно просуммировать выражение для вероятности перехода (4.51) по всем конечным состояниям.

Учитывая оба процесса, в которых электрон переходит из состояния $|\mathbf{k}\rangle$ в состояние $|\mathbf{k} + \mathbf{q}\rangle$, получаем

$$P_{k, k+q} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{|V_q|^2}{N} [n_q \delta(\epsilon_{k+q} - \epsilon_k - |\hbar\omega_q|) + (n_q + 1) \delta(\epsilon_{k+q} - \epsilon_k + |\hbar\omega_q|)]. \quad (4.52)$$

Чтобы найти вероятность рассеяния при взаимодействии с фононами, достаточно теперь подставить сюда выражение (4.50) для V_q . Полученным результатом можно пользоваться как в случае полупроводников, так и в случае простых металлов. Полезно рассмотреть некоторые предельные случаи.

Заметим сначала, что рассеяние может происходить и при отсутствии фононов в начальном состоянии благодаря тому, что множитель $n_q + 1$ никогда не обращается в нуль. Это означает, что электрон может испустить фонон, если только имеется незанятое состояние с энергией ϵ_{k+q} , меньшей энергии ϵ_k на величину $|\hbar\omega_q|$. Конечно, если электронный газ находится при нулевой температуре, то такой переход невозможен, но для «горячих» электронов это вполне возможно.

Наличие такой зависимости от электронной функции распределения заметно усложняет расчет времени релаксации для проводимости (см. [8]). Оказывается, однако, что для получения правильного выражения для проводимости достаточно заменить в соотношении (4.52) $n_q + 1$ на n_q . Отметим также, что энергия фонона $\hbar\omega_q$ обычно много меньше энергий электронов, участвующих в рассеянии, и поэтому рассеяние можно считать почти упругим, т. е.

$$\epsilon_{k+q} \approx \epsilon_k.$$

В этом можно убедиться, если учесть, что

$$\hbar\omega_q = \hbar qv_s,$$

где v_s — скорость звука. Энергия электрона равна

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar k v_e}{2},$$

где v_e — скорость электрона. Но скорость электронов много больше скорости звука v_s (электроны, движущиеся со скоростью звука $\sim 10^5$ см/с, имеют энергию всего 10^{-5} эВ), а $q \lesssim 2k$, так что энергия $\hbar qv_s$ значительно меньше характерной энергии электронов даже в полупроводнике. Поскольку изменение энергии электронов столь мало, во многих случаях (включая вычисление проводимости) можно пренебречь членом $\hbar\omega$ в аргументе δ -функции. (Разумеется, это приближение нельзя использовать в том случае, когда изучаются потери энергии «горячими» электронами.) Пренебрежение энергией $\hbar\omega$ в δ -функции эквивалентно замене колеблющейся решетки статически деформированной решеткой. Мы, таким образом, нашли, что переходы являются «быстрыми» по сравнению с временем, характерным для движений в решетке (ср. с обсуждением, приведенным в п. 6 § 5 гл. III).

Выпишем первый множитель в выражении (4.52), пользуясь соотношением (4.50):

$$\frac{2\pi}{\hbar} \frac{|V_q|^2}{N} = \frac{2\pi}{\hbar N} \frac{D^2 \hbar q^2}{2M\omega_q} = \frac{2\pi}{\hbar N} D^2 \frac{\hbar\omega_q}{2Mv_s^2}.$$

При использованных нами аппроксимациях скорость рассеяния (4.52) приобретает вид

$$P_{k, k+q} = \frac{2\pi}{\hbar N} \frac{D^2}{Mv_s^2} n_q \hbar\omega_q \delta(\epsilon_{k+q} - \epsilon_k). \quad (4.53)$$

Замечая, что $n_q \hbar\omega_q$ — тепловая энергия q -й моды и что отношение этой энергии к Mv_s^2 равно квадрату соответствующей амплитуды объемных расширений, мы приходим к выводу о допустимости классической трактовки решетки, которая приведена в п. 1 настоящего параграфа. Записью вероятности рассеяния в виде (4.53) удобно пользоваться для изучения различных предельных случаев.

Рассмотрим сначала высокотемпературный предел, в котором

$$KT \gg \hbar\omega_q$$

для всех существенных мод, т. е. температура значительно больше дебаевской. Тогда $n_q \hbar\omega_q$ можно заменить на KT . Вероятность рассеяния, определяющего проводимость, вычисляется без труда. Обозначив угол между векторами $\mathbf{k}$ и $\mathbf{q}$ через Θ и заметив, что обычный весовой множитель $1 - \cos \theta$ ¹⁾, где θ — угол между

¹⁾ Этот множитель введен в п. 6 § 8 гл. II, а в п. 3 § 5 гл. III мы получили его из формулы Кубо — Гринвуда.

$\mathbf{k} + \mathbf{q}$ и $\mathbf{k}$, равен $-(q/k) \cos \Theta$, получаем

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau} &= \sum_q -P_{\mathbf{k}, \mathbf{k}+\mathbf{q}} \frac{q}{k} \cos \Theta = \\ &= \frac{\Omega_0}{(2\pi)^2} \frac{D^2}{\hbar} \frac{KT}{Mv_s^2} \int \left(\frac{-q}{k} \cos \Theta \right) \delta \left[\frac{\hbar^2}{2m} (2kq \cos \Theta + q^2) \right] \times \\ &\times \sin \Theta d\Theta 2\pi q^2 dq = \frac{\Omega_0}{4\pi} \frac{D^2}{\hbar^3} \frac{KT}{Mv_s^2} \frac{m}{k^3} \int_0^{2k} q^3 dq = \\ &= \frac{\Omega_0}{\pi} \frac{D^2}{\hbar^3} \frac{KT}{Mv_s^2} mk. \end{aligned} \quad (4.54)$$

Отметим, во-первых, что время релаксации для рассеяния на колебаниях решетки зависит от энергии рассеиваемого электрона [множитель k в (4.54)]. В противоположность этому в уравнении Больцмана использовалось предположение о независимости времени релаксации от энергии. Интересно отметить, что при сделанных нами допущениях *средняя длина свободного пробега* $\hbar k \tau / m$ не зависит от энергии. Этот случай наиболее типичен, но никоим образом не универсален.

Во-вторых, отметим, что в случае простых металлов, для которых время релаксации вычисляется при энергии Ферми, можно ввести единственное значение времени рассеяния τ , которое обратно пропорционально температуре. Отсюда вытекает, что при высоких температурах сопротивление линейно зависит от T ; это наблюдается на опыте.

Для вычисления проводимости в полупроводниках необходимо выполнить суммирование по занятым состояниям, учитывая при этом зависимость времени рассеяния от энергии. Мы получим выражение для проводимости в виде

$$\frac{Ne^2 \bar{\tau}}{m},$$

где $\bar{\tau}$ есть надлежащим образом усредненное значение τ из (4.54). Усреднение фактора $1/k$ по температурному распределению дает дополнительный множитель $(KT)^{-1/2}$, и мы (предполагая, что N не зависит от T) находим окончательно, что проводимость пропорциональна $T^{-3/2}$. Такая зависимость наблюдалась в германии n -типа, но в германии p -типа и в кремнии проводимость падает с ростом температуры более круто; по-видимому, это можно объяснить наличием других механизмов рассеяния, связанных, например, с оптическими модами колебаний или с ионизованными примесями (см., например, [9]).

Вычисление времени релаксации в металлах при *низких* температурах также очевидно. В этом случае

$$n_q = \frac{1}{e^{\hbar \omega_q / KT} - 1}.$$

Тогда для вычисления величины $1/\tau$ в выражениях (4.54) достаточно заменить фактор KT на $n_q \hbar \omega$. При этом интегрирование по углу не изменяется, а интеграл по q приобретает вид

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\Omega_0}{4\pi} \frac{D^2}{\hbar^3} \frac{m}{Mv_s^2 k^3} \int_0^{2\hbar} \hbar v_s q^4 \left(\frac{1}{e^{\hbar v_s q / KT} - 1} \right) dq.$$

Введем новую переменную интегрирования

$$x = \frac{\hbar v_s q}{KT}$$

и заменим при низких температурах верхний предел интегрирования

$$x = \frac{2\hbar k v_s}{KT}$$

на бесконечность. Тогда получим

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\Omega_0}{4\pi} \frac{D^2}{\hbar^3} \frac{m}{Mv_s^2 k^3} \frac{(KT)^5}{(\hbar v_s)^4} \int_0^\infty \frac{x^4 dx}{e^x - 1}.$$

Характерной особенностью найденного результата является его пропорциональность T^5 . Такая зависимость наблюдалась при низких температурах для многих металлов. При низких температурах возбуждаются лишь фононы с достаточно малыми значениями q . При переходе от переменной q к безразмерной переменной x каждый множитель q дает одну степень T . Этот расчет совершенно аналогичен вычислению удельной теплоемкости при низких температурах, которая, как мы показали ранее, пропорциональна T^3 .

*Собственная энергия электрона*¹⁾. Обратимся к проблеме вычисления собственной энергии электрона, возникающей благодаря его взаимодействию с колебательными модами системы. Изменение энергии всей системы, вызываемое электрон-фоонным взаимодействием, можно вычислить по теории возмущений:

$$E = E_0 + \langle 0 | \mathcal{H}_{e\Phi} | 0 \rangle + \sum_n \frac{\langle 0 | \mathcal{H}_{e\Phi} | n \rangle \langle n | \mathcal{H}_{e\Phi} | 0 \rangle}{E_0 - E_n}.$$

Здесь $|0\rangle$ — состояние электрон-фоонной системы, в которой взаимодействие между электронами и фононами выключено, т. е. в большинстве рассуждений — основное состояние. Такие состояния, а также вакуумное состояние обычно обозначают символом $|0\rangle$. Член первого порядка обращается в нуль, и мы сосредоточим внимание на члене второго порядка. Для простоты изложения ограничимся рассмотрением состояний при нулевой температуре. Тогда в состоянии $|0\rangle$ нет фононов ни в одной из мод. Поэтому

¹⁾ Более полное обсуждение этого вопроса можно найти в сборнике [10].

во второй матричный элемент дает вклад лишь член a^+ , а в первый матричный элемент — лишь член a . Таким образом,

$$\mathcal{H}_{e\Phi} |0\rangle = \sum_{q, k} \frac{V_q}{N^{1/2}} a_{-q}^+ c_{k+q}^+ c_k |0\rangle.$$

Каждый член в этой сумме соответствует определенному промежуточному состоянию. Фактически каждый член суммы равен соответствующему промежуточному состоянию $|n\rangle$, умноженному на некоторую постоянную. Таким образом, выражение для энергии до члена второго порядка включительно можно представить в виде

$$E = E_0 + \frac{1}{N} \sum_{q, k} \frac{\langle 0 | a_{-q} c_{k+q}^+ c_k a_{-q}^+ c_{k+q}^+ c_k | 0 \rangle V_q^* V_q}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k+q} - \hbar \omega_q}.$$

Каждому члену этой суммы можно сопоставить некоторый процесс рассеяния. Точнее говоря, каждому члену соответствует переход электрона из состояния с волновым вектором k в состояние с волновым вектором $k + q$, при котором испускается виртуальный фотон; этот фотон затем поглощается, а электрон переходит в начальное состояние. Это просто наглядный способ представления членов ряда теории возмущений, которые математически корректно определены независимо от всяких наглядных представлений.

Фононные операторы коммутируют с электронными, поэтому их можно поставить рядом и воспользоваться тем, что для основного состояния

$$a_{-q} a_{-q}^+ |0\rangle = |0\rangle.$$

Аналогично, дважды меняя знак, можно переставить оператор c_k с произведением $c_{k+q} c_{k+q}^+$. В результате получим, что матричный элемент равен просто $n_k (1 - n_{k+q})$, где n_k — числа заполнения соответствующих состояний. Таким образом,

$$E = E_0 + \frac{1}{N} \sum_{q, k} \frac{V_q^* V_q n_k (1 - n_{k+q})}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k+q} - \hbar \omega_q}. \quad (4.55)$$

Вычисленный сдвиг энергии основного состояния не представляет интереса. Однако если мы построим возбужденное состояние, поместив вне сферы Ферми дополнительный электрон с волновым вектором k_0 (фиг. 129), то представляет интерес зависимость собственной энергии такой системы от k_0 . Сдвиг в величине dE/dk_0 , вызванный взаимодействием с фононами, непосредственно определяет сдвиг плотности возбужденных состояний на единицу энергии и сдвиг скорости электрона.

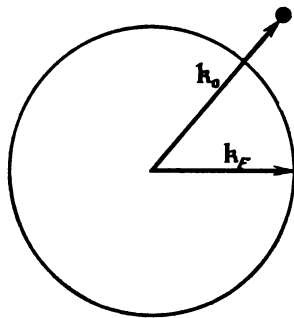
При добавлении электрона с волновым вектором k_0 необходимо изменить выражение для энергии (4.55). Во-первых, возникают дополнительные члены, соответствующие импульсам $k = k_0$

и $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{q}$, лежащим вне сферы Ферми. Во-вторых, из выражения (4.55) необходимо вычесть члены, отвечающие состояниям, для которых $\mathbf{k} + \mathbf{q} = \mathbf{k}_0$, а вектор $\mathbf{k}$ лежит внутри сферы Ферми. Поэтому изменение энергии при добавлении одного электрона равно

$$\delta E_-(k_0) = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} + \frac{1}{N} \sum_{k > k_F} \frac{V_{k-k_0}^* - V_{k-k_0}}{\varepsilon_{k_0} - \varepsilon_k - \hbar\omega} - \frac{1}{N} \sum_{k < k_F} \frac{V_{k_0-k}^* - V_{k_0-k}}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k_0} - \hbar\omega}, \quad (4.56)$$

где мы взяли за энергию нулевого приближения кинетическую энергию электрона и опустили штрих у $\mathbf{k}'$ в первой сумме. Эти

Ф и г. 129. Электронный газ в основном состоянии при наличии еще одного занятого возбужденного состояния.



суммы можно вычислить, заменив суммирование на интегрирование. Оказывается, что суммы, описывающие взаимодействие, примерно сокращаются, когда импульс $\mathbf{k}_0$ приближается к поверхности Ферми. Действительно, объединяя оба интеграла по $|\mathbf{k}|$, мы видим, что при малых значениях $\hbar\omega$ их сумму можно приближенно заменить главным значением интеграла по всему интервалу значений $|\mathbf{k}|$. Отсюда получаем, что относительная поправка к энергии Ферми равна (по порядку величины) отношению квадрата фактора к квадрату энергии Ферми, т. е. порядка 1%.

Покажем, однако, что при удалении $\mathbf{k}_0$ от поверхности Ферми изменение энергии может стать весьма большим. Соответствующее вычисление проще всего выполнить в два приема. Пусть сначала $\mathbf{k}_0$ находится на поверхности Ферми. Увеличим $\mathbf{k}_0$ и k_F на одну и ту же бесконечно малую величину. Когда вектор $\mathbf{k}_0$ лежит на поверхности Ферми, поправка к собственной энергии электрона, как указано выше, очень мала, и мы можем на этом этапе пренебречь изменением собственной энергии. Следующий шаг состоит в том, что мы стягиваем сферу Ферми в исходное положение и вычисляем возникающее при этом изменение собственной энергии. Как видно из выражения (4.56), изменение k_F сказывается лишь на пределах интегрирования. Поэтому бесконечно малому приращению энергии Ферми dk_F соответствует изменение собственной энергии, которое

выражается через произведение dk_F на поверхностный интеграл, взятый по всей поверхности Ферми. Таким образом, добавка к первой сумме имеет вид

$$d \frac{1}{N} \sum_{k > k_F} \frac{V_{k-k_0}^* V_{k-k_0}}{\varepsilon_{k_0} - \varepsilon_k - \hbar \omega} = \frac{1}{N} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} |dk_F| \int \frac{d^2 k V_{k-k_0}^* V_{k-k_0}}{\varepsilon_{k_0} - \varepsilon_k - \hbar \omega}.$$

Здесь все волновые векторы лежат на поверхности Ферми, так что энергетический знаменатель равен просто $-\hbar \omega$, а матричные элементы совпадают с матричными элементами, через которые выражалось электронное рассеяние. Такой же вклад дает вторая сумма, и окончательно получаем

$$\frac{d\delta(E_{k_0})}{dk_0} = \frac{\hbar^2 k_0}{m} - \frac{\Omega_0}{4\pi^3} \int \frac{d^2 k V_{k-k_0}^* V_{k-k_0}}{\hbar \omega}. \quad (4.57)$$

Из (4.57) следует, что порядок величины относительного изменения производной $d\delta(E_{k_0})/dk_0$, а значит, и относительного изменения скорости Ферми определяется отношением квадрата фактора к средней энергии фонона, умноженной на энергию Ферми. Это отношение может достигать весьма большой величины; так, для свинца оно оказывается порядка 2. Мы видим, что сдвиг отрицателен и, следовательно, плотность возбужденных состояний возрастает. Как отмечалось в п. 6 § 5 гл. II, наблюдаемые большие отклонения масс, определяемых из измерений удельной теплоемкости, от электронной массы, по-видимому, объясняются именно этим эффектом. Причину уменьшения скорости электрона можно интерпретировать физически как следствие возбуждения виртуальных фононов, тянущихся за электроном.

Любопытно отметить, что отклонения скорости происходят на поверхности Ферми и поэтому изменяются при деформации поверхности Ферми. По этой причине изменение плотности состояний не влияет на парамагнитную восприимчивость Паули. Так как электрон-фононное взаимодействие не связывает состояний электрона с противоположно направленными спинами, мы можем вычислять собственную энергию электрона для каждого значения направления спина независимо. Когда включается внешнее магнитное поле, энергии Ферми для каждого из значений спина сдвигаются друг относительно друга, и поэтому собственно энергетические поправки сдвигаются, как указано на фиг. 130.

Электрон-электронное взаимодействие. Интересно отметить, что сдвиг энергии электронных состояний можно интерпретировать как результат некоторого *эффективного взаимодействия между электронами*. Такая точка зрения особенно полезна при рассмотрении сверхпроводимости. При выводе написанного выше выражения для энергии во втором приближении теории возмущений мы счи-

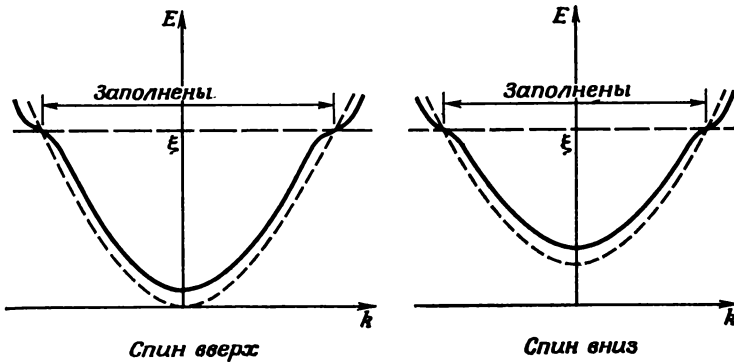
тали, что в основном состоянии $|0\rangle$ фононов нет. Так как выражение для энергии получается усреднением по этому состоянию, то операторы a и a^+ входят лишь в комбинации $a_{-q}a_{-q}^+$, для которой

$$a_{-q}a_{-q}^+|0\rangle = |0\rangle,$$

и вклад второго порядка можно представить в виде

$$E^{(2)} = \frac{1}{N} \sum_{q, k} \langle 0 | \frac{V_q^* V_q}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k+q} - \hbar\omega_q} c_k^+ c_{k+q} c_{k+q}^+ c_k | 0 \rangle.$$

Это есть не что иное, как среднее значение некоторого оператора, содержащего два оператора уничтожения и два оператора рождения



Ф и г. 130. Переходы электронов между спиновыми зонами, определяющие парамагнетизм Паули.

Пунктирные линии представляют энергию как функцию волнового числа без учета собственно-энергетических поправок, сплошные линии представляют энергию с учетом поправок. Заметьте, что эти поправки не изменяют числа переходов электронов.

электронов. Пока нас интересуют лишь переходы между состояниями, в которых фононы отсутствуют, операторы рождения и уничтожения фононов вообще не появляются. Полученный оператор имеет точно такой вид, как введенный нами раньше оператор электрон-электронного взаимодействия. Единственное отличие состоит в том, что константа взаимодействия теперь равна

$$\frac{V_q^* V_q}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k+q} - \hbar\omega_q}.$$

Для вычисления энергии до второго порядка по электрон-фононному взаимодействию достаточно просто ввести такое электрон-электронное эффективное взаимодействие и вычислить энергию в первом порядке по этому взаимодействию.

Для вычисления энергии во втором порядке по электрон-фононному взаимодействию достаточно знать лишь диагональные матричные элементы взаимодействия между электронами. Однако, если бы

мы вычисляли энергию с точностью до четвертого порядка по электрон-фононному взаимодействию, нам понадобились бы члены второго порядка по эффективному электрон-электронному взаимодействию. Таким образом, нужно было бы рассматривать матричные элементы вида

$$\left\langle 1 \left| \frac{V_q^* V_q}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k+q} - \hbar\omega_q} c_{k''}^* c_{k''+q} c_{k+q}^* c_k \right| 0 \right\rangle.$$

При записи таких матричных элементов обычно пользуются волновым вектором $k' = k'' + q$. Переставляя операторы, входящие в это выражение, можно показать, что оно формально совпадает с матричным элементом первого порядка по эффективному электрон-электронному взаимодействию:

$$V_{\text{el el}} = \frac{1}{N} \sum_{q, k, k'} \frac{V_q^* V_q}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k+q} - \hbar\omega_q} c_{k+q}^* c_{k'}^* c_{k'} c_k. \quad (4.58)$$

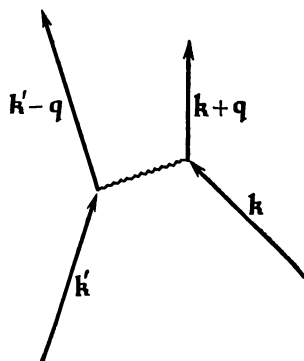
При замене электрон-фононного взаимодействия на это эффективное взаимодействие мы, разумеется, пренебрегаем многими членами в гамильтониане. В частности, мы рассматривали лишь переходы между состояниями, в которых отсутствуют фононы. В теории сверхпроводимости отбрасываются многие члены в гамильтониане и оставляются лишь те, которые существенно необходимы. Для построения микроскопической теории сверхпроводимости важны, как будет показано ниже, именно те члены, которые можно получить из найденного выше оператора взаимодействия $V_{\text{el el}}$. Важной особенностью этих членов является то, что для электронов вблизи поверхности Ферми разность энергий, входящая в знаменатель выражения (4.58), мала по сравнению с $\hbar\omega$, и матричные элементы $V_{\text{el el}}$ оказываются отрицательными. Поэтому между такими электронами существует притяжение, которое может привести к неустойчивости нормального состояния металла. Если это действительно происходит, то образуется новое сверхпроводящее состояние металла.

Выписанные выше члены электрон-электронного взаимодействия можно изображать с помощью диаграмм рассеяния, подобных показанной на фиг. 131. Электрон с волновым вектором k испускает фонон с волновым вектором $-q$ и переходит в состояние $k + q$. Этот фонон затем поглощается электроном с волновым вектором k' , который рассеивается в состояние с волновым вектором $k' - q$. Аналогичным образом электрон-электронное рассеяние, обусловленное кулоновским взаимодействием, можно описать как обмен фотоном между рассеиваемыми электронами. В теории сверхпроводимости мы объединим электрон-электронное взаимодействие, возникающее за счет взаимодействия электронов с фононами, с куло-

новским взаимодействием между электронами. Для объяснения явления сверхпроводимости мы найдем состояния системы взаимо-

Ф и г. 131. Диаграммное представление электрон-электронного взаимодействия, возникающего за счет обмена виртуальным фононом.

Волнистая линия соответствует фонону с волновым вектором $-q$, испущенному электроном с волновым вектором k и затем вновь поглощенному электроном с волновым вектором k' .



действующих указанным образом электронов. При расчете этих состояний нам нет необходимости вновь вводить в рассмотрение фононы.

4. Эффект Мессбауэра ¹⁾

В последние годы важную роль в исследовании свойств твердых тел сыграли методы, основанные на использовании гамма-лучей, испускаемых ядрами кристалла. Такие методы особенно полезны в том случае, когда линии излучения гамма-квантов имеют чрезвычайно малую ширину, т. е. когда энергия излучаемого гамма-кванта с очень большой точностью равна разности уровней, между которыми происходит соответствующий ядерный переход. Тогда если ядро-излучатель находится в кристаллическом окружении, отличающемся от кристаллического окружения ядра-детектора, то разность соответствующих уровней этих ядер может отличаться настолько, что гамма-квант не будет поглощаться. Однако движение детектора по отношению к излучателю (скажем, со скоростью граммафонной пластинки) может вызвать доплеровский сдвиг энергии гамма-кванта, достаточный для того, чтобы он поглотился. Измеряя величину этой скорости, можно с очень высокой точностью сравнивать кристаллическое окружение в кристаллах.

На первый взгляд может показаться, что такие точные измерения на самом деле невозможны, поскольку энергия гамма-кванта всегда уменьшается благодаря отдаче ядер при излучении кванта. Однако эффект Мессбауэра обеспечивает возможность излучения без отдачи и позволяет обойти эту трудность. Ниже мы обсудим именно такое излучение без отдачи.

¹⁾ Более подробное изложение см. в книге Киттеля [11] и в сборнике [12].

Представим себе сначала ядро, находящееся в возбужденном состоянии. Допустим, что это ядро может перейти в основное состояние, испустив гамма-квант с волновым вектором — $\mathbf{Q}$. В силу сохранения полного импульса ядро должно при этом приобрести импульс $\hbar\mathbf{Q}$. Такой переход можно описать с помощью обычной временной теории возмущений. Вероятность излучения в единицу времени пропорциональна квадрату матричного элемента члена гамильтониана, который можно представить в виде

$$M(\rho) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}},$$

где $\mathbf{r}$ — положение центра массы ядра, а $M(\rho)$ — функция внутренних координат ядра ρ . Такая зависимость от координат центра массы ядра диктуется законом сохранения импульса. Действительно, отделяя в волновой функции ядра координаты центра массы от относительных координат, можно представить ее в виде

$$\frac{\Psi(\rho) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}{\sqrt{\Omega}}.$$

Обозначив начальное и конечное состояния соответственно индексами i и f , запишем матричный элемент перехода в виде

$$\begin{aligned} \langle f | M e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}} | i \rangle &= \frac{1}{\Omega} \int \Psi_f^*(\rho) e^{-i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}} M e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}} \Psi_i(\rho) e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} d\rho d\mathbf{r} = \\ &= \delta_{(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i - \mathbf{Q})} \int \Psi_f^* M \Psi_i d\rho. \end{aligned}$$

Мы видим, что сохранение импульса выполнено. Энергетическая дельта-функция определяет уменьшение энергии фотона, компенсирующее энергию отдачи ядра.

Представим себе теперь, что положение ядра зафиксировано. Пусть, например, ядро находится в кристаллической решетке. Можно было бы предположить, что импульс отдачи уносится всей решеткой и поэтому энергия отдачи пренебрежимо мала. Однако с физической точки зрения это вовсе не очевидно. Например, если переход происходит очень быстро, то импульс отдачи будет унесен ядром прежде, чем оно успеет сместиться и провзаимодействовать с соседними ядрами. С другой стороны, если переход происходит очень медленно, то взаимодействие с соседними ядрами не позволит излучающему ядру сместиться, и импульс отдачи будет передан всему кристаллу. Как и при обсуждении принципа Франка — Кондона (см. п. 6 § 5 гл. III), проблема оказывается связанной со «скоростью» перехода, для определения которой необходимо полное решение задачи. Можно было бы naивно предположить, что скорость перехода определяется временем жизни состояния, т. е. шириной линии излучения. Однако обсуждение, проведенное в п. 6 § 5 гл. III, подсказывает, что это неправильно.

Вернемся к задаче об излучении, используя для описания решетки и излучающего ядра методы квантовой механики. Для определенности допустим, хотя результаты и не зависят от этого предположения, что спектр колебаний совпадает со спектром колебаний идеального кристалла. Соотношение (4.39) выражает гамильтониан решетки в виде суммы гамильтонианов гармонических осцилляторов:

$$\mathcal{H}_\Phi = \sum_q \left(\frac{1}{2M} P_q P_{-q} + \frac{1}{2} \lambda_q u_q u_{-q} \right).$$

Здесь u_q — нормальные координаты, а смещение j -го атома равно

$$\delta \mathbf{r}_j = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q \mathbf{u}_q e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j}. \quad (4.59)$$

Вектор $\mathbf{u}_q$ параллелен вектору поляризации рассматриваемой моды. Собственные состояния системы фононов определяются произведениями осцилляторных функций

$$\Phi = \prod_q \varphi_{n_q}(\mathbf{u}_q), \quad (4.60)$$

где n_q — число фононов q -й моды.

Выразим начальное и конечное состояния ядра через относительные координаты. Пусть излучает ядро, для которого $j = 0$, и в положении равновесия $\mathbf{r}_0 = 0$. Зависимость волновой функции системы от координат центра массы ядра $\delta \mathbf{r}_0$ определяется соотношениями (4.59) и (4.60). Матричный элемент перехода между начальным состоянием $\Phi_i \Psi_i(\rho)$ и конечным состоянием $\Phi_f \Psi_f(\rho)$ имеет вид

$$\langle \Phi_f \Psi_f(\rho) | M(\rho) e^{i\mathbf{Q} \cdot \delta \mathbf{r}_0} | \Phi_i \Psi_i(\rho) \rangle = \langle \Psi_f | M | \Psi_i \rangle \langle \Phi_f | e^{i\mathbf{Q} \cdot \delta \mathbf{r}_0} | \Phi_i \rangle. \quad (4.61)$$

Таким образом, в решетке матричный элемент перехода уменьшается на множитель, равный матричному элементу оператора $e^{i\mathbf{Q} \cdot \delta \mathbf{r}_0}$ между начальным и конечным состояниями фононов.

И в этом случае можно установить тесную аналогию с задачей об излучении света в F -центре, если заменить перекрытие сдвинутых волновых функций фононов на фононный матричный элемент, входящий в выражение (4.61). Как и в случае оптических переходов, полнота системы фононных волновых функций обеспечивает обращение в единицу суммы квадратов фононных матричных элементов по всем конечным состояниям. И в этом случае могут происходить переходы, в которых рождается или уничтожается различное число фононов. Можно показать, что *среднее значение* энергии, отдаваемой решетке, равно энергии, передаваемой изолированному ядру.

Однако возможны процессы излучения, в которых не рождаются фононы. Рассмотрим эту возможность излучения без отдачи более подробно.

Если нас интересует только вероятность излучения без отдачи, т. е. когда состояние фононов решетки не изменяется, нам достаточно найти матричный элемент (4.61) для одинаковых фононных состояний в начале и в конце. При этом матричный элемент оператора $e^{i\mathbf{Q} \cdot \delta \mathbf{r}_0}$ сводится к среднему значению этого оператора. Такие средние значения определяют многие свойства твердых тел, и они были изучены в весьма общем виде. Интересующий нас результат можно легко найти в случае малого смещения $\delta \mathbf{r}_0$. Для этого достаточно разложить экспоненту по степеням $\delta \mathbf{r}_0$, усреднить полученное выражение по направлениям и величине вектора $\delta \mathbf{r}_0$ и снова записать результат в виде экспоненты

$$\begin{aligned} \langle \Phi_i | e^{i\mathbf{Q} \cdot \delta \mathbf{r}_0} | \Phi_i \rangle &\approx \langle \Phi_i | 1 + i\mathbf{Q} \cdot \delta \mathbf{r}_0 - \frac{(\mathbf{Q} \cdot \delta \mathbf{r}_0)^2}{2} | \Phi_i \rangle = \\ &= 1 - \frac{Q^2}{6} \langle \Phi_i | \delta r_0^2 | \Phi_i \rangle \approx e^{-Q^2 \langle \delta r_0^2 \rangle / 6}. \end{aligned}$$

Множитель $1/3$ получился за счет усреднения по направлениям вектора $\delta \mathbf{r}_0$, а $\langle \delta r_0^2 \rangle$ есть среднеквадратичное смещение атома. Этот результат оказывается точным в случае теплового распределения фононов, включая $T = 0$, когда все фононы находятся в основном состоянии. Вероятность излучения без отдачи пропорциональна квадрату этого матричного элемента, т. е.

$$e^{-Q^2 \langle \delta r_0^2 \rangle / 3},$$

он называется *фактором Дебая — Уолера*. Аналогично в случае дифракции рентгеновских лучей или нейтронов интенсивность дифракционных максимумов, соответствующих излучению без испускания фононов, пропорциональна тому же фактору.

Для основного состояния системы фактор Дебая — Уолера можно представить в более удобном виде. В этом случае значение $\langle \delta r_0^2 \rangle$ определяется нулевыми колебаниями фононного поля. Для выполнения вычисления можно использовать приближение Дебая, разложив $\delta \mathbf{r}_0$ по нормальным модам, каждая из которых находится в основном состоянии. Вычисления, однако, несколько упрощаются, если воспользоваться приближением Эйнштейна. При этом мы заменяем излучающее ядро гармоническим осциллятором с частотой ω_E . Среднее значение кинетической энергии равно тогда

$$\frac{1}{2} M \omega_E^2 \langle \delta r_0^2 \rangle,$$

среднее значение полной энергии равно просто

$$M \omega_E^2 \langle \delta r_0^2 \rangle$$

и в основном состоянии совпадает с $1/2\hbar\omega_E$. Выразив отсюда $\langle\delta r_0^2\rangle$ через ω_E и подставив полученное выражение в фактор Дебая — Уолера, для основного состояния найдем

$$e^{-1/3Q^2\langle\delta r_0^2\rangle} = e^{-1/3Q^2(\hbar\omega_E/2M\omega_E^2)} = e^{-R/3\hbar\omega_E}.$$

В последнем выражении мы воспользовались тем, что энергия $\hbar^2Q^2/2M$ равна классической энергии отдачи R .

Мы показали, что излучение происходит преимущественно без отдачи, если классическая энергия отдачи мала по сравнению с наибольшей частотой фононов. Этот результат сохраняется и в приближении Дебая.

При возрастании температуры средний квадрат смещений увеличивается и вероятность излучения без отдачи уменьшается. Точно так же, если ослабить связь ядра с кристаллическим окружением, уменьшив силовые постоянные, эйнштейновская частота уменьшается и вероятность отдачи возрастает. Как и предполагалось, вероятность излучения без отдачи не зависит от времени жизни возбужденного состояния ядра. Если мы выразим время распада через энергию отдачи, то оно окажется равным $\hbar/R$.

§ 5. ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛЫ И ДИСПЕРСИЯ ФОНОНОВ

Рассматривая колебания решетки, мы с самого начала ввели феноменологически совокупность констант взаимодействия между атомами. Соответствующие силы можно в принципе определить из уравнения Шредингера для электрон-ионной системы. Были предприняты попытки таких расчетов для кристаллов из атомов инертных газов, ионных кристаллов, простых металлов и полупроводников. Однако только для металлов такого рода расчет является в определенном смысле полным, поскольку в данном случае подход на основании теории псевдопотенциалов наиболее естествен. Сначала мы обсудим простые металлы и сформулируем в общем виде задачу о расчете свойств, зависящих от изменения полной энергии при изменении конфигурации ионов. Колебания решетки являются, конечно, одним из таких свойств.

Мы, как и раньше, будем рассматривать положения ионов с классической точки зрения. Определим координаты $\mathbf{r}_j$ всех N ионов, построим соответствующий псевдопотенциал и вычислим сумму электронных энергий с помощью теории возмущений. Это даст нам один из вкладов в полную энергию системы, который, разумеется, будет зависеть от расположения ионов. Добавим теперь энергию прямого кулоновского взаимодействия между ионами и остальные недостающие члены. В результате мы получим полную энергию системы как функцию координат ионов. Этим выражением

можно было бы в принципе воспользоваться для определения силовых постоянных, которые мы ввели раньше при обсуждении фоновых спектров. Однако оказывается более удобным использовать полученные нами выражения для полной энергии непосредственно.

1. Полная энергия

Зная положения ионов и соответствующий псевдопотенциал, мы можем сразу вычислить энергию электронного состояния. Во втором порядке теории возмущений по псевдопотенциалу она равна

$$E_k = \varepsilon_k + \langle k | W | k \rangle + \sum_q \frac{\langle k | W | k+q \rangle \langle k+q | W | k \rangle}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k+q}}, \quad (4.62)$$

где

$$\varepsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

— кинетическая энергия. Из-за присущей теории неэрмитовости псевдопотенциала выражение (4.62) нужно было бы вывести заново. Однако это выражение оказывается правильным, причем матричные элементы псевдопотенциала должны входить именно так, как записано, а не через $|\langle k+q | W | k \rangle|^2$.

Мы хотим теперь найти сумму таких энергий по всем занятым состояниям. Во втором порядке теории возмущений по псевдопотенциалу достаточно для этого просуммировать по ферми-сфере, которая существовала бы в отсутствие псевдопотенциала, и вычислить интегралы от плохо определенных функций в смысле главного значения. Такую процедуру можно обосновать [13]. При этом существенным является то, что искажение ферми-поверхности — второго порядка малости по псевдопотенциалу, а перераспределение электронов при замене сферы истинной ферми-поверхностью дает вклад в энергию первого порядка малости. Следовательно, полное изменение энергии имеет третий порядок, и в нашей теории, учитывающей все вклады до второго порядка включительно, им можно пренебречь. Таким образом, мы должны просуммировать выражение (4.62) по всем $k < k_F$:

$$E_{\text{tot}} = \sum_{k < k_F} \varepsilon_k + S(0) \sum_{k < k_F} \langle k | w | k \rangle + \\ + \sum_{k < k_F} \sum_q S^*(q) S(q) \frac{\langle k | w | k+q \rangle \langle k+q | w | k \rangle}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k+q}}.$$

Здесь мы, как обычно, представили матричные элементы псевдопотенциала в виде произведения структурных факторов и форм-факторов.

Сумму кинетических энергий можно вычислить непосредственно. Структурный фактор в члене первого порядка равен единице. В члене второго порядка мы поменяем местами суммирование по $\mathbf{q}$ и по $\mathbf{k}$. Теперь удобно записать результат в виде энергии на один ион (Z — число электронов на ион):

$$E = \frac{3}{5} Z \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} + \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{h} < \mathbf{h}_F} \langle \mathbf{k} | \omega | \mathbf{k} \rangle + \sum_{\mathbf{q}} S^*(\mathbf{q}) S(\mathbf{q}) F'(\mathbf{q}), \quad (4.63)$$

где

$$F'(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{h} < \mathbf{h}_F} \frac{\langle \mathbf{k} | \omega | \mathbf{k} + \mathbf{q} \rangle \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \omega | \mathbf{k} \rangle}{\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{q}}}. \quad (4.64)$$

Исключительно важным обстоятельством является тот факт, что члены нулевого и первого порядков абсолютно не зависят от расположения ионов. Они зависят только от полного объема системы ¹⁾. Когда мы будем вычислять изменение энергии при перераспределении ионов, например при наличии колебаний решетки, мы должны будем учитывать лишь небольшие по величине члены второго порядка. Другая очень важная черта полученного результата состоит в том, что функция $F'(\mathbf{q})$ также совершенно не зависит от конфигурации ионов, а зависит лишь от объема системы. Расчет $F'(\mathbf{q})$ оказывается довольно сложным, но, будучи один раз выполненным, он дает простую функцию от абсолютной величины q , которую в дальнейшем можно непосредственно использовать в расчетах любого из атомных свойств простых металлов. Информация о характере конкретного распределения ионов вводится в расчет только через простой геометрический структурный фактор $S(\mathbf{q})$.

Такой подход можно обобщить и на случай переходных металлов [14], если использовать псевдопотенциал для переходных металлов, который мы уже обсуждали в § 9 гл. II. Выражение (2.85), которое там фигурировало, определяло энергию электронных состояний во втором порядке теории возмущений. Тот же смысл имеет и выражение (4.62), полученное нами в настоящем параграфе. В него входят как члены, связанные с псевдопотенциалом, так и члены, определяемые гибридизацией. Каждый из матричных элементов обоих типов выражается в виде произведения структурного фактора и формфактора, что позволяет нам, как и в случае простых металлов, выделить в энергии структурно зависящий член второго порядка и определить функцию $F'(\mathbf{q})$. Как мы уже указывали при обсуждении псевдопотенциалов в переходных металлах, суммирования по состояниям типа плоских волн недостаточно, и мы должны добавить также сумму по атомным d -состояниям.

¹⁾ Точнее, от объема, приходящегося на один ион, т. е. атомного объема Ω_0 . — *Прим. ред.*

Учет последнего вклада, если пользоваться непосредственно теорией возмущений, обоснован только для случая заполненных d -оболочек. Однако альтернативный подход, основанный на использовании одноэлектронных функций Грина (см. п. 3 § 10 гл. II), позволяет приближенно рассматривать полную энергию системы, даже когда d -зоны заполнены только частично [15]. В случае заполненных d -зон суммирование проводится почти таким же образом, как и при определении экранирующего поля (см. п. 4 § 4 гл. III). В результате получаем для $F'(q)$ выражение (в обозначениях гл. II и III)

$$F'(q) = \frac{1}{N} \sum_{k < k_F} \frac{|\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \mathbf{w} | \mathbf{k} \rangle|^2}{E_k - E_{k+q}} + \sum_{k > k_F} \frac{1}{E_k - E_{k+q}} \times \\ \times \left(\sum_d \frac{\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \Delta | d \rangle \langle d | \Delta | \mathbf{k} \rangle \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \mathbf{w} | \mathbf{k} \rangle^*}{E_d - E_k} + \text{компл. сопр.} - \right. \\ \left. - \left| \sum_d \frac{\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \Delta | d \rangle \langle d | \Delta | \mathbf{k} \rangle}{E_d - E_k} \right|^2 \right).$$

Если устремить Δ к нулю, это выражение переходит в (4.64). Как и при вычислении экранирующего поля, области суммирования здесь таковы, что в них знаменатели $E_d - E_k$ не обращаются в нуль, так что расходимостей не возникает. И опять случай незаполненных d -зон можно учесть, поменяв знак перед членом, отвечающим гибридизации, и просуммировав в нем не по $k > k_F$, а по $k < k_F$. Для наших целей сейчас важен тот факт, что функцию $F'(q)$ можно определить не только для простых, но и для благородных и переходных металлов, хотя в последнем случае расчеты более сложны. Коль скоро функция $F'(q)$ известна, расчеты свойств могут проводиться одинаковым образом для всех металлов.

Сумма энергий электронных состояний не равняется, конечно, полной энергии системы. Мы, в частности, должны еще добавить энергию прямого кулоновского взаимодействия между ионами. Кроме того, пользуясь приближением самосогласованного поля, мы учитываем взаимодействие между электронами дважды (этот вопрос уже обсуждался в § 3 гл. II). Поэтому необходимо вычесть из нашего результата соответствующую кулоновскую энергию, которая состоит из энергии невозмущенного состояния в нулевом порядке и энергии экранирующего поля.

Правильно сгруппировать все эти вклады в энергию — довольно кропотливая работа. Однако результат легко предвидеть, и он довольно естествен. Полную энергию системы можно разбить на три части. Первую часть мы будем называть *энергией свободных электронов*. Она содержит среднюю кинетическую энергию электронов и некоторые члены из $\langle \mathbf{k} | \mathbf{w} | \mathbf{k} \rangle$. Эта часть энергии не зависит от конфигурации ионов, а зависит только от атомного объема. Ее учет очень важен, если мы хотим найти полную энергию связи

данного металла, равновесный параметр решетки или сжимаемость. Во всех этих расчетах необходимо также со всем вниманием относиться к вычислению энергии электрон-электронного взаимодействия.

Второй вклад в полную энергию — так называемая *электростатическая энергия*. Она определяется как электростатическая энергия точечных положительных зарядов, расположенных в точках, соответствующих истинным положениям ионов, и окруженных однородно распределенным компенсирующим отрицательным зарядом. Обычно в расчетах заряд этих ионов отличается от истинного заряда ионов; последнее связано с ортогонализацией псевдоволновой функции к функциям внутренних оболочек ионов. Поправка к величине валентного заряда обычно бывает порядка 10%. Введение для описания ионов такой *эффективной валентности* — целиком дело удобства. Если в качестве этой величины мы будем пользоваться другим эффективным зарядом или даже истинным зарядом ионов, это просто изменит оставшиеся члены в энергии, но полная энергия будет математически той же самой. Из-за дальнего действия кулоновского взаимодействия вычисление электростатической энергии представляет собой довольно тонкую проблему. Однако с математической точки зрения она хорошо определена, и соответствующий вклад в энергию можно найти аналитическими методами. Наиболее распространенный подход к решению этой задачи был первоначально развит Эвальдом [16] применительно к вычислению электростатической энергии ионных кристаллов и обобщен на случай металлов Фуксом [17]. Иногда более удобной оказывается другая модификация метода Эвальда (см. [13]).

Третий член в полной энергии называется *энергией зонной структуры*. Его удобно записать в том же виде, что и член второго порядка (4.63):

$$E_{bs} = \sum_q S^*(q) S(q) F(q), \quad (4.65)$$

однако функция $F(q)$, называемая *характеристической функцией*, отличается от $F'(q)$ на члены, соответствующие экранированию.

Если функция $F(q)$ для данного металла известна, очень легко найти, как меняется энергия, зависящая от конфигурации ионов (т. е. сумма электростатической энергии и энергии зонной структуры), при изменении этой конфигурации, но при постоянном объеме.

Прежде чем перейти к рассмотрению одного-двух простых свойств, целесообразно, быть может, привести выражение для характеристической функции в простейшем случае, когда псевдопотенциал является локальным, т. е. формфакторы $\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \omega | \mathbf{k} \rangle$ не зависят от $\mathbf{k}$. Тогда сумма по всем занятым состояниям выражается через диэлектрическую проницаемость Хартри, которую

мы уже получили раньше. В результате

$$F(q) = -\frac{\Omega_0 q^2}{8\pi e^2} \left| \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \omega^0 | \mathbf{k} \rangle \right|^2 \frac{\varepsilon(q) - 1}{\varepsilon(q)}, \quad (4.66)$$

где $\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \omega^0 | \mathbf{k} \rangle$ — формфактор неэкранированного псевдопотенциала. Отметим, что диэлектрическая проницаемость входит в знаменатель в первой степени, поэтому функция $F(q)$ фактически пропорциональна произведению формфакторов неэкранированного и экранированного псевдопотенциалов. Разница между этим выражением и выражением для $F'(q)$ связана с тем, что мы должны были вычесть энергию экранирующего поля, которая в методе самосогласованного поля учитывается дважды. Выражением (4.64) для локального псевдопотенциала широко пользуются при расчетах атомных свойств. Однако необходимо помнить, что это является приближенным.

2. Расчет колебательного спектра ¹⁾

Мы уже вычислили в п. 1 § 4 структурные факторы в решетке с периодическими искажениями. Там же мы установили, что члены в структурных факторах первого порядка по амплитудам смещений отличны от нуля в точках-сателлитах вблизи узлов обратной решетки. Эти члены дают дополнительный вклад в энергию зонной структуры (4.65), который имеет второй порядок малости по амплитудам смещений и, следовательно, соответствует гармоническому приближению. Прежде чем говорить, что мы нашли полное изменение энергии во втором порядке по смещениям, нужно быть уверенным, что учтены все вклады того же порядка. Разлагая структурные факторы по смещениям, как это мы делали в п. 1 § 4, мы найдем, что члены, отличные от нуля в узлах обратной решетки, содержат поправки второго порядка по смещениям. Легко видеть, что при возведении структурного фактора в квадрат эти поправки дают вклад в (4.65) второго порядка, а потому также должны быть учтены. Что касается структурных факторов, которые отличны от нуля в точках-сателлитах вблизи узлов обратной решетки, то их вклад в энергию зонной структуры пропорционален уже четвертой степени смещений.

Собирая вместе все вклады второго порядка в энергию зонной структуры от структурных факторов в узлах обратной решетки и точках-сателлитах, мы получаем

$$\delta E_{bs} = \sum_{\mathbf{q}_0} [|(\mathbf{q}_0 + \mathbf{Q}) \cdot \mathbf{u}_Q|^2 F(\mathbf{q}_0 + \mathbf{Q}) + + |(\mathbf{q}_0 - \mathbf{Q}) \cdot \mathbf{u}_Q|^2 F(\mathbf{q}_0 - \mathbf{Q}) - 2 |\mathbf{q}_0 \cdot \mathbf{u}_Q|^2 F(\mathbf{q}_0)], \quad (4.67)$$

¹⁾ Подробнее см. в [13].

где снова $\mathbf{Q}$ — волновой вектор моды смещений, а суммирование осуществляется по всем узлам обратной решетки $\mathbf{q}_0$, причем плохо определенный член $|\mathbf{q}_0 \cdot \mathbf{u}_{\mathbf{Q}}|^2 F(\mathbf{q}_0)$ при $\mathbf{q}_0 = 0$ должен быть в этой точке опущен.

Если характеристическая функция известна, мы можем провести расчеты для любого интересующего нас волнового вектора $\mathbf{Q}$. Результат пропорционален квадрату амплитуды смещений и поэтому непосредственно входит в динамическую матрицу $\lambda_{\mathbf{Q}}$, определяемую выражением (4.37). Вычисляя структурные факторы, мы считали, что $\mathbf{u}_{\mathbf{Q}} = \mathbf{u}_{-\mathbf{Q}}^*$. Если обе эти величины действительные, то наша сумма в точности совпадает с выражением (4.37). Аналогичным образом можно вычислить и изменение электростатической энергии при введении периодического искажения решетки; для дальнего действующего кулоновского потенциала эта задача решается до конца в аналитическом виде [13].

Получив динамическую матрицу и поделив ее на массу ионов, мы очень просто могли бы вычислить квадрат частоты колебания; на этом расчет закона дисперсии для колебаний решетки можно было бы и закончить. Однако столь просто мы могли бы решить задачу, только если бы заранее задали тип моды колебаний, т. е. если бы знали направление поляризации. Именно так обстоит дело в простых структурах, когда вектор $\mathbf{Q}$ лежит в направлении симметрии. Для произвольного направления распространения колебания энергия является квадратичной формой трех компонент $\mathbf{u}_{\mathbf{Q}}$, и мы должны определять частоты трех мод (точно так же, как в задаче о колебаниях молекулы). В этом случае динамическая матрица $\lambda_{\mathbf{Q}}$, связывающая компоненты вектора $\mathbf{u}_{\mathbf{Q}}$, содержит 9 элементов. В структуре с двумя атомами на ячейку нужно определить уже 6 компонент смещений, в результате чего мы получим 6 мод колебаний: три акустические и три оптические.

До настоящего времени такого рода расчеты были относительно успешными. Оказалось, что электростатическое взаимодействие дает положительный вклад в $\lambda_{\mathbf{Q}}$ и поэтому способствует стабилизации решетки. Энергия зонной структуры обычно вносит в $\lambda_{\mathbf{Q}}$ отрицательный вклад, что приводит к понижению частот. В щелочных металлах энергия зонной структуры, как правило, несущественна, и полная энергия определяется главным образом только электростатическим взаимодействием. Небольшие ошибки, возникающие в $F(\mathbf{q})$ благодаря такой аппроксимации, несущественны, и согласие с экспериментом оказывается неплохим. В металлах более высокой валентности отрицательный вклад энергии зонной структуры сильно возрастает, и результаты становятся очень чувствительными к деталям расчета. В алюминии, например, рассчитанные частоты отличаются от соответствующих экспериментальных значений в 2 раза [13]. Следует, однако, помнить, что речь идет все время о расчетах «из первых принципов», поэтому указанные расхожде-

ния не кажутся особенно обескураживающими. Кроме того, как показали недавние расчеты ¹⁾, большая часть расхождений с экспериментом может быть ликвидирована благодаря более полному, чем это делалось раньше, учету обмена и корреляций.

3. Формула Бома — Стэйвера ²⁾

Есть два аспекта проблемы колебательных спектров, которые нам хотелось бы обсудить. Первый из них касается длинноволновых продольных колебаний. Эти колебания можно изучать так, как описано выше. В частности, мы могли бы также рассмотреть более подробно структурные факторы, отличные от нуля в точках-сателлитах узла $q_0 = 0$. Однако интереснее проанализировать соответствующие моды независимо. Такой анализ как раз приводит к формуле Бома — Стэйвера для скорости продольного звука в металлах.

Длинноволновая продольная волна, распространяясь в кристалле, создает длинноволновой периодический потенциал. Мы определим его, непосредственно вычисляя смещения δr :

$$\delta r = \frac{u_Q e^{iQ \cdot r}}{\sqrt{N}}$$

где r , как и раньше, равновесные положения ионов. В продольной волне смещение u_Q параллельно Q . Объемное расширение, или дилатация, создаваемая такой волной, есть просто дивергенция δr , а соответствующая этой дилатации плотность заряда ионов равна взятому со знаком «минус» произведению дилатации на локальную плотность заряда, т. е. $-Ze/\Omega_0$. Здесь снова Z — валентность иона, а Ω_0 — атомный объем. Таким образом, мы нашли длинноволновую компоненту плотности электростатического заряда ионов

$$\frac{-iZeQu_Q}{\Omega_0 \sqrt{N}} e^{iQ \cdot r}$$

и соответствующий электростатический потенциал

$$-\frac{4\pi Zeu_Q}{Q\Omega_0 \sqrt{N}} e^{iQ \cdot r}.$$

Чтобы определить результирующую силу, действующую на данный ион, нужно умножить Ze на взятый с обратным знаком градиент этого потенциала; она равна

$$-\frac{4\pi Z^2 e^2 u_Q}{\Omega_0 \sqrt{N}} e^{iQ \cdot r}.$$

¹⁾ См., например, работу [18], в которой проведен расчет для Mg в духе подхода, описанного в п. 5 § 4 гл. III.

²⁾ В этом месте все традиционно ссылаются на статью [19], хотя сама формула впервые в явном виде появляется не в этой работе.

Если бы на ион действовали только силы, создаваемые этим электростатическим потенциалом ионов, то они в свою очередь были бы равны произведению массы иона M на вторую производную от u_Q по времени. В этом случае частота колебаний не зависела бы от волнового вектора и равнялась бы просто частоте плазменных колебаний иона:

$$\omega_{IP}^2 = \frac{4\pi Z^2 e^2}{M\Omega_0}.$$

Это выражение в точности аналогично выражению для частоты плазменных колебаний электронов (3.37), только отношение e^2/m заменено на $Z^2 e^2/M$.

Разумеется, в металле на ион действуют и другие силы. В частности, экранирование проявляется в том, что электростатический потенциал, а следовательно, и сила уменьшаются [в знаменателе появляется диэлектрическая функция $\epsilon(q, \omega)$]. Кроме того, возникают силы, связанные с псевдопотенциалом; интересно, однако, проследить, к чему приводит учет только одного экранирования. Мы рассмотрим статическую диэлектрическую функцию, которой, как легко показать, можно пользоваться в случае низких частот. В п. 3 § 4 гл. III было показано, что в длинноволновом пределе диэлектрическая функция равна $4\pi e^2 n(E_F)/q^2$. Тогда частота соответствующей моды в системе с экранированием определяется выражением

$$\omega^2 = \frac{Z^2 Q^2}{M\Omega_0 n(E_F)} = \frac{2ZE_F Q^2}{3M}.$$

Таким образом, мы видим, что если экранирование введено правильно, то частота меняется при $Q \rightarrow 0$ по линейному закону. Этому дисперсионному соотношению отвечает хорошо определенная скорость звука. Эта скорость звука, найденная Бомом и Стэйвером, равна

$$V \sqrt{\frac{2ZeE_F}{3M}}$$

Отметим, что ее можно выразить также в виде произведения множителя $V\sqrt{Zm/3M}$ на фермиевскую скорость электронов. Такая формула дает разумную оценку длинноволновой скорости звука во многих металлах и хорошо иллюстрирует физику происходящих процессов.

4. Коновские особенности [20]

Второй аспект проблемы колебательных спектров, который мы хотели бы обсудить, касается поведения частот более коротковолновых колебаний. Мы уже отмечали, что первая производная диэлектрической функции логарифмически расходится (стремится

к $-\infty$), когда $q = 2k_F$. Та же сингулярность проявляется и в характеристической функции; это особенно легко видеть из выражения (4.66) для локального псевдопотенциала. Диэлектрическая функция фигурирует в формуле (4.66) и в числителе, и в знаменателе, но наиболее сильную сингулярность дает числитель, так как в интересующей нас области диэлектрическая функция близка к единице. Следовательно, появление при $q = 2k_F$ бесконечно большой отрицательной производной в $\epsilon(q)$ приводит к бесконечно большой положительной производной в $F(q)$. Это остается в силе и в том случае, если расчет проводится для полного нелокального псевдопотенциала.

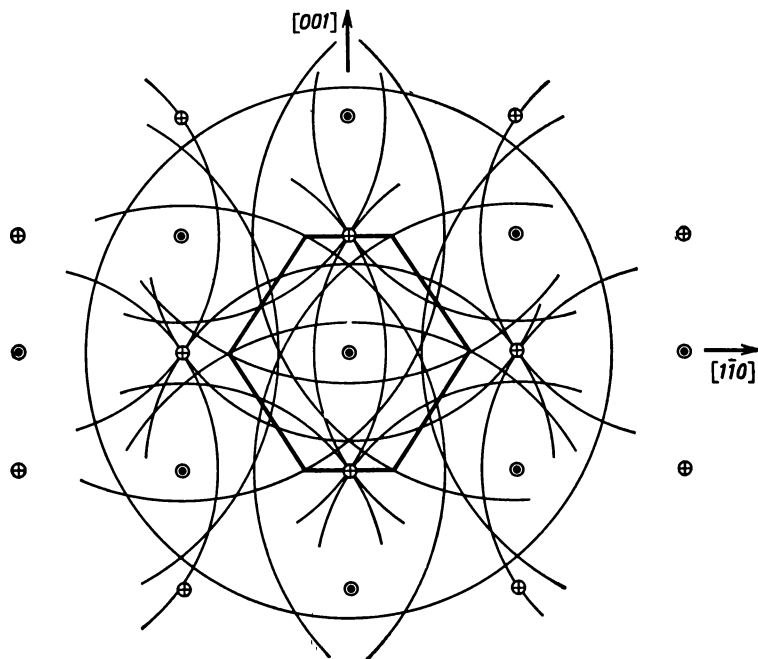
Таким образом, когда при расчете колебательных спектров мы меняем Q в пределах зоны Бриллюэна, появляются, как легко видеть из (4.67), бесконечно быстрые изменения энергии зонной структуры каждый раз, когда величина $|q_0 \pm Q|$ (для любого вектора обратной решетки q_0) проходит через значение $2k_F$. Такие бесконечно быстрые изменения энергии зонной структуры в конечном итоге приводят к бесконечно быстрым изменениям частоты при изменении волнового вектора. Соответствующие аномалии в колебательном спектре получили название *коновских особенностей*. Физически они возникают из-за появления сингулярности в экранировании, когда одна из фурье-компонент проходит через значение волнового вектора $q = 2k_F$ и эффективность экранирования резко падает.

На дисперсионных кривых для данного металла может быть много коновских особенностей. Условием их появления снова является равенство

$$|q_0 \pm Q| = 2k_F.$$

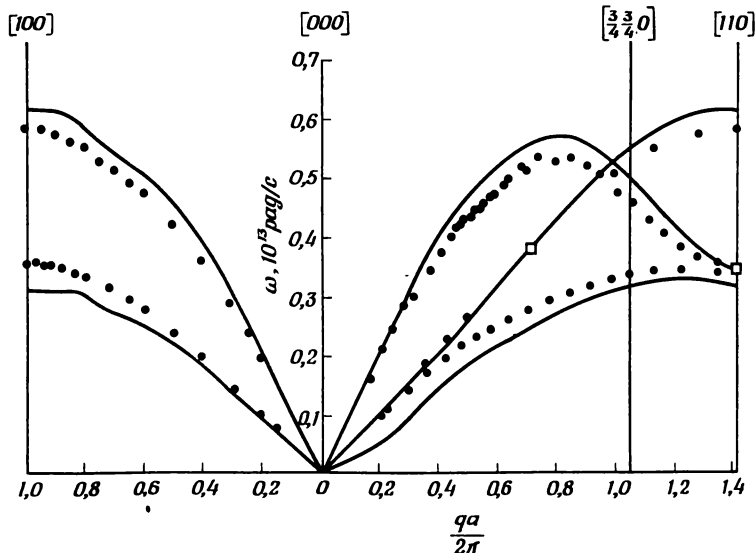
Мы можем найти соответствующие точки в обратном пространстве с помощью *построения Кона*. Приведенное выше условие означает, что конец вектора Q лежит на сфере радиуса $2k_F$ с центром в узле обратной решетки. Следовательно, мы можем поступить почти так же, как при построении ферми-поверхностей свободных электронов, только радиусы сфер нужно увеличить вдвое. Иными словами, мы просто должны построить сферы вокруг каждого из узлов обратной решетки; для алюминия такое построение показано на фиг. 132.

Частота увеличивается бесконечно быстро, когда мы идем от центра сферы, и уменьшается при движении в обратном направлении. Легко видеть, что при движении по зоне Бриллюэна могут возникать соответственно как «аномалии вверх» (upward anomalies), так и «аномалии вниз» (downward anomalies). На фиг. 133 показаны наблюдаемые спектры колебаний алюминия и соответствующие кривые, рассчитанные с помощью локального псевдопотенциала с двумя параметрами, выбираемыми таким образом, чтобы получить



Ф и г. 132. Коновское построение для алюминия.

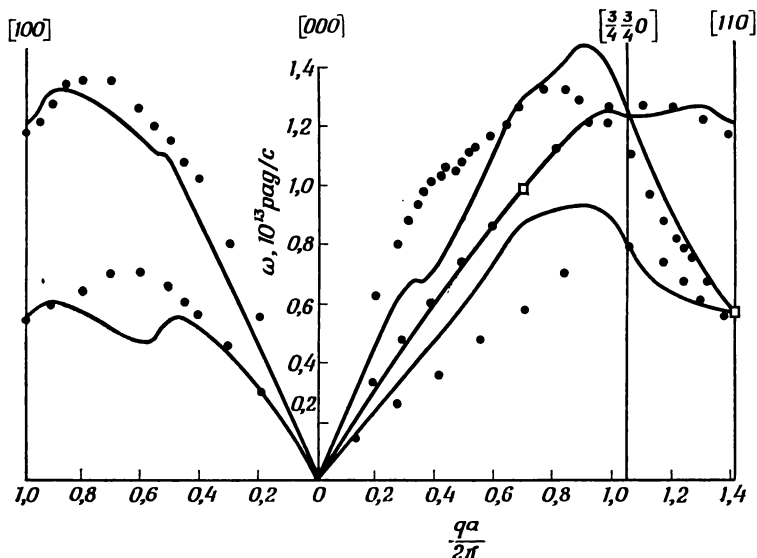
Показано пересечение плоскости (110) в обратном пространстве (содержащей точку $k = 0$) со сферами, которым отвечают сингулярности. Изображено также сечение зоны Бриллюэна, в которой находятся волновые векторы, характеризующие колебания решетки.



Ф и г. 133. Результаты расчета спектра колебаний в алюминии с помощью модельного потенциала (из работы [13]).

Параметры потенциала подбирались таким образом, чтобы в двух точках (указанных квадратами) частоты колебаний совпадали с экспериментальными; экспериментальные точки взяты из работы [31].

совпадение наблюдаемых и рассчитанных кривых в двух точках. На теоретических кривых для алюминия особенности еще можно



Ф и г. 134. Результаты расчета спектра колебаний в свинце с помощью модельного потенциала.

Экспериментальные точки взяты из работы [32].

заметить, хотя на экспериментальных кривых они вряд ли различимы. Для свинца (фиг. 134) коновские особенности значительно сильнее.

§ 6. МЕЖАТОМНЫЕ СИЛЫ И АТОМНЫЕ СВОЙСТВА ¹⁾

Расчет полной энергии системы при различных конфигурациях ионов можно, конечно, использовать для анализа широкого спектра свойств металлов. Колебания решетки — одно из таких свойств. Другая возможность, которая сразу же приходит в голову, — это сравнение энергии кристалла для разных кристаллических структур.

1. Стабильность металлических структур

В различных кристаллических структурах при постоянном объеме изменяются только электростатическая энергия и энергия

¹⁾ Вопросы, излагаемые в п. 1 и 2 настоящего параграфа, более подробно обсуждаются в книге [13]. (См. также статьи Хейне в книгах [33, 34]. — Прим. ред.)

зонной структуры. Оказывается, что электростатические энергии наиболее часто встречающихся металлических структур — гранецентрированной кубической, объемноцентрированной кубической и гексагональной плотно упакованной (с идеальным отношением осей) — почти одинаковы. В любом случае электростатическая энергия непосредственно вычисляется. Расчет энергии зонной структуры для каждой заданной кристаллической структуры также довольно несложен. Нужно только построить обратную решетку, а затем вычислить сумму (4.65) по ее узлам. Функция $F(q)$ убывает с ростом q довольно быстро, поэтому для получения хорошего результата достаточно просуммировать с помощью вычислительной машины по нескольким сотням узлов. При ручном счете, когда суммирование обрывается раньше, бывает важно улучшить сходимость [13]. Этого достигают, заменяя на больших расстояниях суммирование интегрированием.

Первая реальная попытка сравнения энергий различных кристаллических структур была предпринята в работе [21] для натрия, магния и алюминия. Перед этим впервые была определена функция $F(q)$ для тех же металлов [строго говоря, еще раньше был проведен расчет для цинка, в котором использовалась довольно грубая функция $F(q)$, полученная «вручную»]. Сравнивались энергии гранецентрированной кубической, объемноцентрированной и гексагональной плотно упакованной структур. Поскольку величина отношения осей c/a в гексагональной плотно упакованной структуре не определяется симметрией, необходимо было рассчитать энергию этой структуры для ряда значений c/a и выбрать то из них, которому отвечает минимум энергии. Результаты расчетов оказались удивительно хорошими. Было найдено, что как в натрии, так и в магнии наименьшей энергией обладает гексагональная плотно упакованная структура. При низкой температуре оба металла действительно являются гексагональными. Для алюминия наиболее энергетически выгодной оказалась гранецентрированная кубическая решетка, наблюдаемая при низких температурах. Интересно, что для гексагональных структур такие расчеты дают дополнительную информацию. В частности, как в натрии, так и в магнии значения c/a , отвечающие минимуму энергии, оказались близкими к наблюдаемым. Кроме того, из изменения энергии при изменении c/a можно непосредственно определить одну из упругих сдвиговых постоянных. Для магния вычисленная и найденная из эксперимента упругие постоянные оказались исключительно близкими: для натрия в гексагональной модификации соответствующие экспериментальные данные отсутствуют, но теоретическое значение можно считать вполне разумным.

Теперь кажется очевидным, что в успехе расчетов для этих трех металлов был элемент удачи. Более поздние попытки расчета энергий различных структур целого ряда металлов, в которых испол-

зовался грубый локальный псевдопотенциал, снова дали правильные структуры для натрия, магния и алюминия, но для большинства других исследованных металлов структуры оказались неверными. В частности, для цинка в качестве стабильной была найдена гранецентрированная кубическая структура — неправильный результат, полученный ранее для цинка «вручную». Более поздние расчеты Пика [22] и других авторов оказались успешными для одних металлов и неудачными для других.

Оценить степень надежности таких расчетов очень трудно. Всегда есть некоторый произвол в выборе псевдопотенциалов и в численных приближениях, которые делаются в процессе расчета. Кроме того, поскольку правильная структура известна, имеется соблазн улучшать вычисления, пока не будет достигнут нужный результат.

Нет ничего удивительного, что в расчетах такого типа теория оказывается не очень надежной. С самого начала теории присуща неоднозначность и гибкость в выборе используемых псевдопотенциалов. Вычисляемые энергии электронов могли бы не зависеть от этого произвола, если бы расчеты проводились точно. Однако благодаря использованию теории возмущений сами результаты также содержат элемент неоднозначности. Более того, экранирование и электрон-электронное взаимодействие по необходимости учитываются лишь приближенно, и очень трудно оценить ошибки, которые при этом допускаются. Тем не менее кажется ясным, что основные аспекты проблемы в рамках теории псевдопотенциалов оказываются охваченными, и лишь количественная надежность результатов теории остается под вопросом.

Обсуждая стабильность кристаллических структур, необходимо иметь в виду и другие аспекты. Описанный выше расчет дает нам внутреннюю энергию системы при нулевой температуре для различных структур. На самом же деле важно знать полную свободную энергию. При конечной температуре возбуждаются колебания решетки, дающие вклад в свободную энергию. Даже при абсолютном нуле температуры необходимо учитывать вклад во внутреннюю энергию нулевых колебаний системы. Введение в предыдущий расчет поправок на нулевые колебания не влияет на результаты для натрия, магния и алюминия, но это не значит, что соответствующими вкладами в энергию всегда можно пренебречь. Энергия нулевых колебаний равна сумме по всем модам колебаний величин $\frac{1}{2}\hbar\omega_q$. В очень рыхлой решетке все частоты будут низкими, а энергия нулевых колебаний — малой; это выгодно для данной структуры. С повышением температуры энтропия более рыхлой решетки увеличивается быстрее, и в результате свободная энергия становится меньше, чем у жесткой решетки. Например, в объемноцентрированной кубической структуре натрия зона поперечных акустических колебаний лежит в области довольно низких частот. Обычно считают,

что именно увеличение энтропии, связанное с этими колебаниями, и ответственно за переход натрия из низкотемпературной гексагональной плотно упакованной структуры в высокотемпературную объемноцентрированную кубическую структуру ¹⁾. Чтобы вычислить температуру перехода, необходимо не только рассчитать разность внутренних энергий структур, но и определить их свободные энергии как функции температуры. Ясно, что, если бы такой расчет был выполнен для натрия, его результат плохо согласовывался бы с экспериментом, так как вычисленная разность внутренних энергий структур сильно отличается от той, которую можно получить из экспериментальных данных.

Если для данного металла известна характеристическая функция, то уже можно рассчитать широкий круг свойств, хотя всегда остаются некоторые сомнения относительно надежности результатов. *Существует*, однако, подход, который, по-видимому, позволяет сделать результаты более надежными. Он состоит в том, что сначала с помощью некоторого псевдопотенциала вычисляется спектр колебаний. При этом в псевдопотенциал вводится один или несколько параметров, которые затем варьируются таким образом, чтобы получить как можно лучшее согласие результатов расчета с наблюдаемым спектром колебаний. Соответствующую функцию $F(q)$ можно далее использовать для расчета других свойств. Найденный таким образом *феноменологический псевдопотенциал* должен, по-видимому, довольно разумным образом описывать процессы взаимодействия в металле, но нужно быть уверенным, что он уже достаточно хорошо подогнан под известные экспериментальные данные, отражающие определенные аспекты этого взаимодействия.

2. Эффективное взаимодействие между ионами

Большой интерес представляет изучение таких атомных свойств, как структура, энергия образования и динамика дефектов в кристалле. Если, например, мы интересуемся вакансиями в алюминии, мы можем для начала постулировать, что кристалл является совершенным, но один ион из него вынут. Тогда структурные факторы непосредственно вычисляются и легко находится изменение энергии. При выполнении такого расчета нужно соблюдать осторожность, чтобы быть уверенным, что объем системы действительно остается постоянным. Расчет для алюминия дал энергию образования вакансии, примерно в 2 раза большую, чем наблюдается экспериментально. Напомним, что, как предполагалось в этом расчете, соседние ионы при введении вакансии остаются на своих прежних

¹⁾ Эта идея о роли колебаний в температурном полиморфизме была впервые высказана и в настоящее время плодотворно развивается Зинером; см., например, его статью в книге [35].— *Прим. ред.*

позициях. Можно, однако, ожидать, что в реальном кристалле ионы вокруг вакансии будут релаксировать, несколько понижая энергию системы. Эту проблему также можно решить в рамках теории псевдопотенциалов. Мы просто должны допустить, что имеются смещения окружающих вакансию ионов, заново определить структурные факторы (которые меняются при искажении решетки) и затем, варьируя смещения, минимизировать энергию. Это довольно трудоемкий расчет, и для алюминия он еще не выполнен.

Можно также рассчитать зависимость энергии от смещения атома, когда он перемещается в соседний вакантный узел. Такое движение атома эквивалентно движению вакансии, а максимум энергии отвечает энергии активации движения вакансии. В этом расчете опять необходимо принимать во внимание релаксацию ионов. Любой из описанных расчетов можно выполнить непосредственно, если известна характеристическая функция. Однако в некоторых случаях оказывается проще выразить полную энергию через эффективный потенциал взаимодействия ионов. Вернемся снова к выражению (4.65) для энергии зонной структуры и запишем в явном виде структурные факторы. Тогда

$$E_{bs} = \frac{1}{N^2} \sum_q \sum_{i,j} e^{iq \cdot (r_i - r_j)} F(q) = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \frac{1}{N} \sum_q F(q) e^{iq \cdot (r_i - r_j)}.$$

Теперь удобно ввести функцию, фурье-образ которой есть характеристическая функция:

$$\mathcal{V}_{bs}(r) = \frac{2}{N} \sum_q F(q) e^{iq \cdot r} = \frac{2\Omega_0}{(2\pi)^3} \int dq 4\pi q^2 F(q) \frac{\sin qr}{qr};$$

тогда энергию зонной структуры можно записать в виде

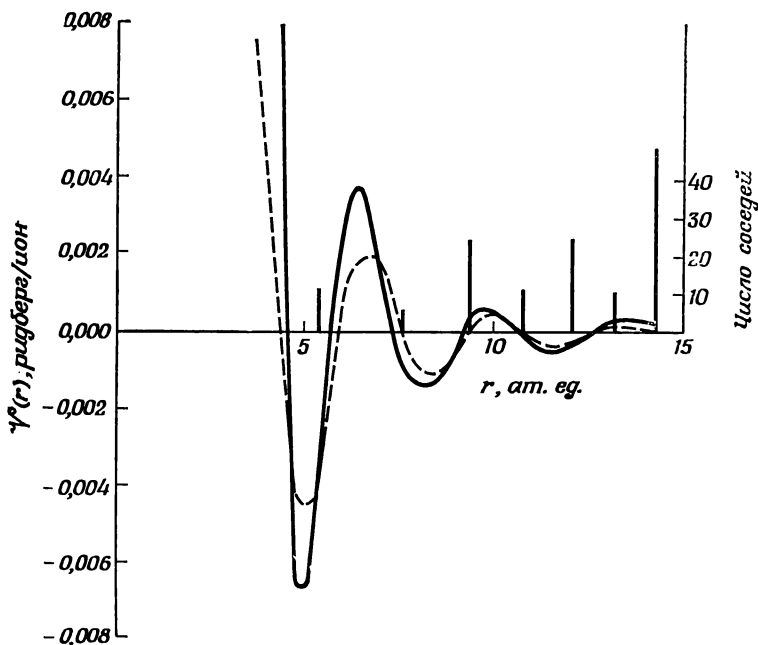
$$E_{bs} = \frac{1}{2} \frac{1}{N} \sum_{i,j \neq i} \mathcal{V}_{bs}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) + \frac{\Omega_0}{(2\pi)^3} \int dq 4\pi q^2 F(q),$$

где мы заменили сумму по волновым векторам интегралом. Мы воспользовались также сферической симметрией функции $F(q)$ и записали в явном виде диагональный член $i = j$. Этот член совершенно не зависит от конкретной конфигурации ионов, поэтому его можно просто добавить к энергии свободных электронов и не учитывать при изучении перестройки ионов при постоянном объеме. Энергия E_{bs} определена здесь на один ион. Умножив ее на полное число ионов N , мы увидим, что наше выражение приобрело вид полной энергии системы ионов, взаимодействующих между собой через эффективный центральный двухчастичный потенциал $\mathcal{V}_{bs}$.

Электростатическую энергию можно, конечно, записать точно в таком же виде с потенциалом взаимодействия

$$\frac{Z^2 e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$$

(если при принятом нами разделении энергии на электростатическую и энергию зонной структуры мы ввели эффективную валентность Z^*). Таким образом мы достигли своей цели и можем записать



Ф и г. 135. Эффективный потенциал межатомного взаимодействия в алюминии при наблюдаемом атомном объеме.

Показано также распределение атомов по координационным сферам для гранецентрированной кубической структуры. Пунктирная кривая — асимптотический потенциал, определяемый выражением (4.68), в котором величина $\langle -k_F | w | k_F \rangle$ принята равной 0,1107 ридберга.

конфигурационную энергию кристалла через двухчастичный центральный потенциал:

$$E_{\text{tot}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \mathcal{V}(r_i - r_j),$$

где

$$\mathcal{V}(r) = \mathcal{V}_{\text{bs}}(r) + \frac{Z^{*2}e^2}{r}.$$

Результат расчета такого эффективного потенциала взаимодействия между ионами показан на фиг. 135¹⁾. Следует обратить внимание на некоторые черты этой кривой. Во-первых, бросается

¹⁾ Соответствующие кривые для большого числа металлов, рассчитанные аналогичным образом, приведены в работе Пика [22]. (См. также статью Пика в книге [35]; в работах [36—38] обсуждается влияние на вид $\mathcal{V}(r)$ нелокальности псевдопотенциала и многоэлектронных эффектов.— Прим. ред.)

в глаза глубокий минимум, соответствующий примерно расстоянию между ближайшими соседями в алюминии. Можно было бы подумать, что для стабильности кристалла требуется, чтобы ближайшие к данному атому соседи находились точно в минимуме. На самом же деле наивно полагать, что структура может быть стабильной только в результате действия одного лишь потенциала $\varphi(r)$. Если мы хотим рассчитать равновесную плотность материала, необходимо обязательно учесть в энергии также члены, зависящие от атомного объема. Если силы, отвечающие этим членам, стремятся расширить решетку, то эффективное взаимодействие между ионами должно ее сжимать. Такая ситуация как раз наблюдается в алюминии.

Во-вторых, как видно из фиг. 135, на больших расстояниях эффективный потенциал начинает осциллировать. Конечно же, это фриделевские осцилляции, и они имеют то же происхождение, что и фриделевские осцилляции электронной плотности. Именно эти осцилляции ответственные за дальнодействующий характер взаимодействия между ионами в простых металлах. Интересно отметить, что осцилляции имеют знак, противоположный знаку, которого на первый взгляд можно было бы ожидать. Осцилляции электронной плотности приводят к осцилляциям электростатического потенциала, которые способствуют тому, чтобы соседние ионы находились в точках, соответствующих максимальной электронной плотности. Однако благодаря своей природе псевдопотенциал создает в основном отталкивание, поэтому ионы стремятся занять положения, отвечающие низкой электронной плотности. Последний эффект особенно отчетливо проявляется в алюминии.

Асимптотический вид потенциала эффективного взаимодействия можно непосредственно найти, интегрируя по частям, так же, как мы это делали, вычисляя флуктуации электронной плотности. Асимптотика потенциала в случае локального псевдопотенциала имеет вид

$$\varphi(r) \sim \frac{9\pi Z^2 (-k_F |\omega| + k_F)^2}{E_F} \frac{\cos 2k_F r}{(2k_F r)^3}. \quad (4.68)$$

Заметим, что знак этих осцилляций не зависит от знака псевдопотенциала, который входит в квадрате. Напротив, мы нашли, что знак осцилляций электронной плотности зависит от знака псевдопотенциала. Одновременное действие обоих эффектов приводит к тому, что ионы в алюминии имеют тенденцию находиться в положениях, отвечающих низкой электронной плотности.

Некоторые свойства, требующие трудоемких расчетов с помощью характеристической функции, легко можно проанализировать в терминах эффективного взаимодействия между ионами. Рассмотрим, например, задачу о релаксации ионов вокруг вакансии, которую мы обсуждали раньше. Мы видим, что между ближайшими соседями существует притяжение, поэтому если вынуть один

из ионов, то его бывшие соседи будут стремиться отодвинуться от вакансии. В других материалах это может быть и не так. Если минимум, отвечающий ближайшим соседям, сдвинут по отношению к точке, характеризующей их положение, направо, то, как это имеет место в натрии, ближайшие соседи отталкиваются, и при образовании вакансии окружающие ее атомы релаксируют во внутрь.

Довольно легко также показать, что потенциал взаимодействия между двумя вакансиями в металле имеет в точности тот же вид, что и потенциал эффективного взаимодействия между ионами. Отсюда легко оценить энергию связи двух вакансий, находящихся в соседних узлах (в отсутствие искажений решетки); она равна просто значению потенциала эффективного взаимодействия двух соседних ионов.

3. Атомные свойства изоляторов и полупроводников

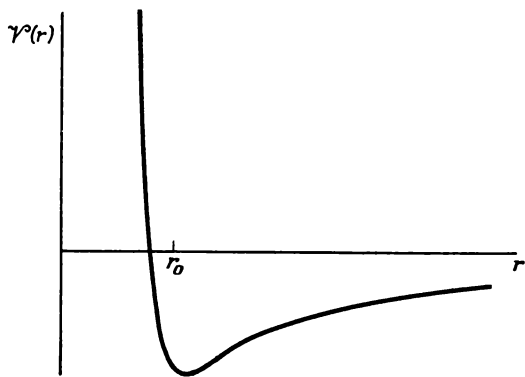
Исключительно важной чертой теории, которую мы сейчас излагаем, является возможность выделить из очень большой энергии, характеризующей связь в металле, небольшие по величине члены, зависящие от конфигурации ионов. Без такой процедуры трудно представить себе изучение свойств, которые мы называли атомными. Хотя теория атомных свойств изоляторов и полупроводников не имеет столь изящного вида, все же и в этих случаях оказывается возможным аналогичное выделение в энергии структурно зависящих членов; это позволяет создать соответствующие методы расчета атомных свойств. Мы обсудим лишь общие черты таких методов; их приложение к изучению конкретных свойств совершенно очевидно и очень похоже на использование эффективного взаимодействия между ионами в металлах.

В гл. II мы отмечали, что энергия связи ионных кристаллов приблизительно равна выигрышу электростатической энергии при сведении ионов из бесконечности в кристалл (за вычетом энергии, необходимой для образования ионов из изолированных атомов). Мы указывали также, что слабые силы связи в молекулярных кристаллах имеют главным образом вандерваальсово происхождение и возникают вследствие существования во взаимодействующих атомах или молекулах скоррелированного движения электронов, приводящего к диполь-дипольному притяжению. В обоих случаях силы притяжения гораздо более дальнедействующие, чем силы отталкивания, которые также должны участвовать в связи. (Без сил отталкивания решетка под влиянием притяжения неизбежно сколлапсировала бы.) Представим себе, что ионы или атомы успевают собраться вместе (это сопровождается выделением энергии), прежде чем вступают в игру силы отталкивания. Когда ионы находятся уже достаточно близко друг к другу, дальнейшее сжатие

прекращается. Таким образом, почти вся энергия сцепления связана с дальнедействующими силами, однако, коль скоро кристалл уже образовался, силы отталкивания, значительно быстрее убывающие с расстоянием, начинают играть доминирующую роль, например в упругом поведении твердого тела. Для атомных свойств, зависящих от конфигурации, силы отталкивания очень существенны.

Было предложено очень много подходов (большинство из них феноменологические) для учета этого отталкивания; два наиболее распространенных из них связаны с потенциалами Борна — Мейера и Леннарда — Джонса ¹⁾.

Сразу же нужно отметить два важных различия между взаимодействием, показанным на фиг. 136, и эффективным межионным



Фиг. 136. Общий вид потенциала взаимодействия между ионами в изоляторе.

Притяжение при этом потенциале кулоновское; оно отвечает взаимодействию ионов противоположного знака в ионном изоляторе.

В молекулярных кристаллах потенциал притяжения убывает на больших расстояниях значительно быстрее — как r^{-6} . Расстояние r_0 равно равновесному расстоянию между ближайшими соседями.

взаимодействием в металлах (фиг. 135). Во-первых, кривая на фиг. 136 описывает полное взаимодействие, ему отвечает полная энергия, и никаких дополнительных членов в энергии, зависящих от удельного объема, как в случае металла, уже нет. Во-вторых, потенциал, показанный на фиг. 136, после минимума нарастает монотонно, без фриделевских осцилляций. Эти различия приводят к целому ряду последствий, которые должны проявиться в любой теории, основывающейся на аналогичной модели. Одно из них — справедливость для системы частиц, находящихся в равновесии только под влиянием сферически симметричного потенциала, соотношений Коши между упругими константами (см. [2]). Соотношения Коши выполняются в NaCl с точностью до 10%, во многих же других изоляторах отклонения более значительны. Заметим, что в случае потенциала, показанного на фиг. 136, силы взаимодействия между всеми соседями, кроме ближайших, неизбежно являются силами притяжения (если, конечно, решетка находится в равно-

¹⁾ Подробное обсуждение этих методов читатель найдет в книге [2].

всии и все атомы одинаковы). В качестве примера можно привести кристалл из атомов инертного газа. Следовательно, если создать вакансию, удалив один из атомов, то ближайшие к вакансии атомы будут смещаться навстречу друг другу. Наконец, отметим, что решетки как ионных, так и молекулярных кристаллов имеют тенденцию расширяться с повышением температуры. Из-за асимметрии потенциала вблизи минимума колебания приводят в среднем к увеличению расстояния между атомами.

Поскольку нельзя достаточно надежно рассчитать потенциал отталкивания, было предложено в качестве потенциала несколько обычно экспоненциальных выражений со свободными параметрами. Параметры подбирались таким образом, чтобы получить совпадение с экспериментом для таких величин, как равновесное смещение и сжимаемость. При отсутствии чисто теоретических расчетов такой подход представлялся вполне разумным, но его результаты оказались ограниченными. Экспериментальные отклонения от соотношения Коши предполагают существование некоторого дополнительного вклада в энергию, сравнимого по величине с разностью энергий различных структур, и говорят о том, насколько важны те вклады в энергию, которые нельзя учесть в сферически симметричной модели.

Теория атомных свойств полупроводников имеет еще более зыбкую основу. Опять проблема состоит не в отыскании самой энергии связи. Даже если мы пренебрежем полупроводниковой природой кремния и будем рассматривать его как простой металл в приближении Вигнера — Зейтца, то мы получим примерно правильные энергии связи и даже равновесный атомный объем [23]. Это не позволяет определить ту конфигурационную зависимость энергии, которая возникает целиком из-за небольших изменений энергии при переходе электронов из металлического состояния в сильно связанное. Однако удача с энергией связи наводит на мысль, что в данном случае мы могли бы воспользоваться методом псевдопотенциалов, как мы это делали для простых металлов [24]. Подобный подход, очевидно, совершенно неприменим к электронным свойствам, когда главным является исчезновение ферми-поверхности. Кроме того, при рассмотрении экранирования возникает принципиальная ошибка в области длинных волн: диэлектрическая функция расходится в области длинных волн вместо того, чтобы стремиться к некоторой константе, как это должно было бы быть. Однако если интересующие нас свойства характеризуются фурье-компонентами потенциала с длинами волн порядка периода решетки, описанный подход может оказаться разумным. Таким образом, в частности, можно получить распределение электронной плотности в кремнии, показанное на фиг. 6, которое, по крайней мере полуколичественно, согласуется с экспериментом. Вместе с тем, определяя наиболее устойчивую структуру, мы не можем

получить правильного результата [24]; что же касается фононных спектров, то они, по-видимому, до сих пор подобным способом не рассчитывались. Такой расчет, безусловно, дал бы нам коновские аномалии, которых на самом деле нет, и вопрос о том, в какой мере его результаты имеют *смысл*, представляется очень туманным. Наконец, есть основания ожидать, что, ограничиваясь вторым порядком теории возмущений — аппроксимацией, которая хороша для металлов, можно упустить некоторые главные черты, присущие взаимодействию, зависящему от конфигурации. Мы вернемся к этому вопросу после обсуждения зон Джонса.

Традиционный подход, который используется для описания зон в полупроводниках, имеет много общего с соответствующим подходом в случае металла (подробнее см. [25]). Мы снова считаем, что валентные электроны образуют свободный газ и имеют сферическую ферми-поверхность. Далее, как и в схеме расширенных зон, мы вводим брэгговские плоскости отражения и предполагаем, что некоторая группа плоскостей, образующая *зону Джонса*, играет доминирующую роль в зонной структуре, так что ферми-поверхность сливается с границами этой зоны («исчезает»). Плоскостям, ограничивающим зону Джонса, отвечают большие значения структурного фактора (в то время, когда разрабатывался описываемый подход, ничего не было известно об относительных значениях формфактора псевдопотенциала); сама зона имеет довольно высокую симметрию, близкую к сферической, причем ее объем должен быть достаточен, чтобы принять соответствующее число электронов на примитивную ячейку. В структуре алмаза выбор зоны Джонса вполне естествен: она образуется плоскостями, которые делят пополам векторы обратной решетки типа $[220] \frac{2\pi}{a}$. Структурный фактор равен единице, и зона имеет точно такую же форму, как и зона Бриллюэна для объемноцентрированной кубической решетки (фиг. 21); симметрия ее действительно довольно близка к сферической и объем имеет требуемую величину. Однако теперь мы знаем и значения формфакторов псевдопотенциала; они также характеризуют относительную важность различных плоскостей. Оказывается, что в кремнии формфактор обращается в нуль очень близко от этих плоскостей [24]; это ставит под сомнение всю картину.

Когда матричные элементы очень малы благодаря случайным обстоятельствам, мы не должны пренебрегать поправками к этим матричным элементам более высокого порядка. Такие поправки описываются выражением (2.69). В данном случае поправки второго порядка больше, чем сам формфактор первого порядка [26, 27], причем главный вклад дают члены второго порядка, в которых оба матричных элемента относятся к узлам обратной решетки $[111] \frac{2\pi}{a}$. Таким образом, предположение о том, что энергетические щели на гранях зоны Джонса играют важную роль, не очень неразумно. Действительно, Хейне и Джонс [28] недавно описали

энергетические зоны полупроводника типа алмаза с помощью именно зоны Джонса, а не приведенной зоны Бриллюэна. Они нашли, что энергетическая щель остается примерно постоянной вдоль всей границы зоны. Это позволило дать простое описание самой энергетической зоны, диэлектрической постоянной и оптического поглощения.

И все же такой подход не может сказать ничего сколько-нибудь определенного об атомных свойствах полупроводников. Однако он учитывает одну важную черту полупроводников, которая остается за пределами досягаемости теории простых металлов. Это подчеркивали также Хейне и Джонс. Учет в матричных элементах членов второго порядка привел бы к вкладу в энергию четвертого порядка. В теории металлов такие члены опускаются, но они, по-видимому, существенны в полупроводниках. Их присутствие не позволяет уже определить характеристическую функцию как функцию, не зависящую от конфигурации ионов, а следовательно, выразить энергию через двухчастичные взаимодействия. Тем не менее вполне возможно, что имеет смысл осуществить такого рода расчет, удерживая в энергии эти члены четвертого порядка. Другие члены четвертого порядка, может быть, можно опустить. Такой анализ еще не был проведен, но он представляется весьма многообещающим, к тому же он является довольно непосредственным обобщением метода псевдопотенциалов для простых металлов на случай валентных кристаллов. Обычно *ковалентность* связывают как раз с наличием поправок более высокого порядка, которые отсутствуют в теории простых металлов. Таким образом, описанная процедура и означала бы учет в этой теории эффектов ковалентности.

Существует также альтернативный подход, который был недавно разработан и должен быть, по-видимому, применим как к изоляторам, так и к валентным кристаллам. Этот подход, естественно, вытекает из теории псевдопотенциалов для переходных металлов, о которой мы уже говорили раньше. Мы строили волновые функции зоны проводимости с помощью теории возмущений в одноволновом *OPW* приближении. Однако, суммируя *OPW* и проходя через резонанс, мы для каждого из присутствующих резонансов опускали по одному члену. Затем мы возвращались к этим неучтенным состояниям, выражая их в нулевом приближении через линейную комбинацию атомных орбиталей (сильно связанных состояний) и затем подмешивая к ним по теории возмущений плоские волны. В точности тот же подход, которым мы пользовались для определения состояний *d*-типа, может быть, по-видимому, непосредственно применим и к валентным состояниям в изоляторах и полупроводниках. На самом деле в последнем случае задача существенно упрощается, так как плоские волны, которые мы должны добавить, отвечают энергиям в нулевом порядке, значительно отличающимся

от энергий в валентной зоне. Таким образом резонансные энергетические знаменатели исчезают, и все члены в ряде теории возмущений ведут себя хорошо. Этот успех компенсируется, однако, дополнительной трудностью, которая состоит в том, что нельзя пренебрегать перекрытием орбиталей соседних атомов, особенно в случае полупроводников. Вместе с тем, интеграл перекрытия орбиталей выступает как параметр теории возмущений, так что в методе расчета энергии всегда есть возможность систематического учета перекрытия орбиталей в нужном порядке по этому параметру. Как и в теории простых металлов, мы могли бы продолжить ряды теории возмущений до тех пор, пока не получили бы интересующего нас главного члена во взаимодействии. Можно надеяться, что мы смогли бы аналогичным образом непосредственно найти и конфигурационную энергию, но, скорее всего, нам пришлось бы определять атомный объем из эксперимента или из отдельного расчета.

Хотя теория атомных свойств изоляторов и полупроводников все еще находится в зачаточном состоянии, маловероятно, чтобы это продолжалось долго.

4. Дислокации ¹⁾

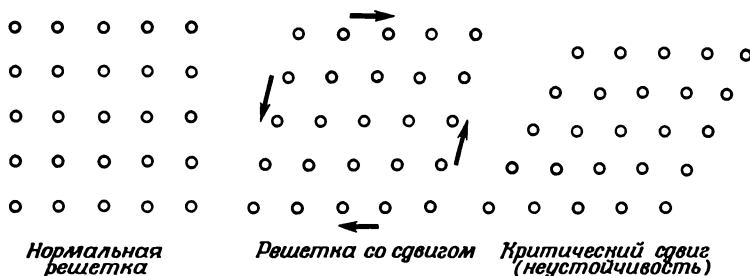
Мы закончим обсуждение атомных свойств, обратившись к одному типу дефектов. Этот дефект очень важен для всех классов твердых тел, и его можно описать, не прибегая к микроскопической теории межатомного взаимодействия.

Существуют два свойства твердых тел, которые совершенно невозможно понять, если считать, что кристаллическая структура является совершенной. Первое из них — пластическая деформация твердых тел при больших напряжениях. Представим себе совершенный кристалл, к которому приложено сдвиговое напряжение, стремящееся вызвать скольжение атомных плоскостей относительно друг друга. Естественно ожидать, что упругая энергия будет увеличиваться до тех пор, пока не будет достигнуто некоторое критическое значение, после чего атомные плоскости сдвинутся на одно межатомное расстояние (фиг. 137). Если мы попытаемся оценить напряжение, необходимое, чтобы вызвать такой сдвиг, мы найдем, что оно исключительно велико по сравнению с теми напряжениями, которые наблюдаются в реальных кристаллах при сдвиге.

Второе аномальное свойство связано со скоростью роста кристаллов из газовой фазы. Атом, попадающий из пара на поверхность кристалла, имеющую атомарную структуру, очень слабо связан с этой поверхностью и может снова быстро испариться. Если, с другой стороны, на такой поверхности уже существует нестроен-

¹⁾ Более подробно о дислокациях можно прочитать в книге [29].

ная атомная плоскость, то атомы из пара, попадающие на край новой плоскости, оказываются сильно связанными. Можно поэтому ожидать, что любая недостроенная плоскость будет быстро достроена, но дальнейший рост должен прекратиться, пока не возникнет



Ф и г. 137. Процесс сдвига идеальной решетки.

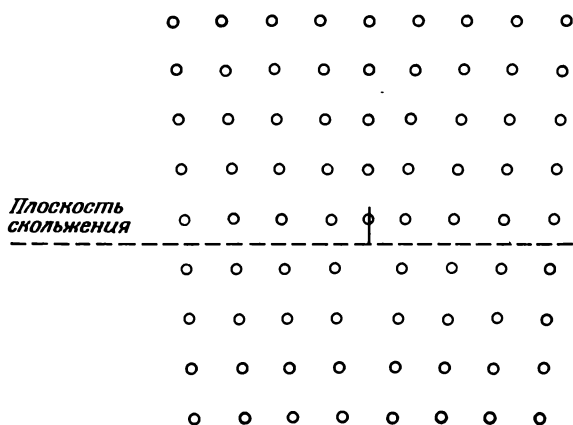
В данном случае перед тем, как в решетке произойдет сдвиг на 45° , в ней развиваются огромные сдвиговые напряжения.

зародыш достаточно большой части новой плоскости. Из оценок вероятности появления такого зародыша следует, что скорость роста кристалла из пара должна быть на много порядков меньше той, которая наблюдается.

Обеих этих трудностей можно избежать, если предположить, что кристалл в общем случае не является совершенным и содержит дефекты, называемые *дислокациями*. Можно представить себе два типа дислокаций, с помощью которых удастся немедленно справиться с указанными проблемами. *Краевую дислокацию* легко вообразить как дополнительную полуплоскость атомов, вставленную, как показано на фиг. 138, внутрь совершенного кристалла. Горизонтальная плоскость, до которой доходит лишняя плоскость, называется плоскостью скольжения. Рассмотрим два крайних слева атома, расположенных друг над другом по разные стороны плоскости скольжения. Будем теперь перебирать такие пары, двигаясь направо, и мы увидим, что верхние атомы смещаются все сильнее и сильнее налево по отношению к нижним атомам, пока в самой дислокации это смещение не достигнет целого межатомного расстояния.

Деформация кристалла будет теперь соответствовать движению дислокации направо или налево, причем для такого движения потребуются пренебрежимо малая энергия активации. Следовательно, в плоскости скольжения краевая дислокация исключительно подвижна. Легко видеть, что движение дислокации через всю плоскость скольжения приведет к смещению верхней половины кристалла относительно нижней на одно межатомное расстояние. В частности, если приложено сдвиговое напряжение, которое

стремится сдвинуть верхнюю часть кристалла направо, то энергия понизится, если дислокация также будет двигаться направо. Следовательно, содержащиеся в кристалле краевые дислокации (как



Ф и г. 138. Краевая дислокация в квадратной решетке.

Дислокационная линия перпендикулярна плоскости фигуры и образует край вставленной полуплоскости атомов. Дислокация может двигаться в плоскости скольжения благодаря локальному смещению атомов.

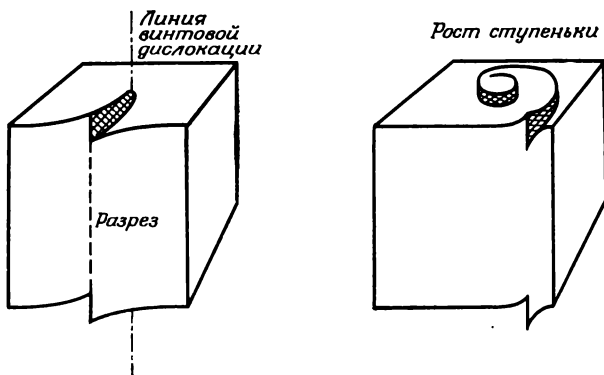
показано на фигуре) будут легко и быстро двигаться таким образом, чтобы снять приложенное к кристаллу напряжение.

Сила, действующая на дислокационную линию со стороны приложенных напряжений, легко вычисляется, особенно для геометрии, показанной на фиг. 138. Пусть кристалл имеет форму куба с ребром L и параметром решетки a , и пусть приложенное напряжение (сила на единицу поверхности) есть σ . Тогда, если f — сила на единицу длины дислокационной линии (величина, которую мы хотим найти), то работа, совершаемая линией при движении ее через весь кристалл, будет fL^2 . Эта работа должна быть также равна работе приложенного напряжения, когда верхняя половина кристалла сдвигается на одно межатомное расстояние, т. е. $\sigma L^2 a$. Следовательно, $f = \sigma a$ и не зависит от размеров кристалла. Видно, что эта сила направлена перпендикулярно дислокационной линии и лежит в плоскости скольжения. Аналогичным образом, если известна полная атомная кинетическая энергия и скорость движения дислокации, можно определить динамическую массу на единицу длины дислокационной линии, а следовательно, уже можно обсуждать и динамику дислокации.

Явление, очень похожее на процесс деформации решетки при движении дислокации, мы можем наблюдать, если хотим сдвинуть ковер на полу. Для этого образуем с одного края ковра рябь на его поверхности, а затем погоним волну к другому краю. Если ковер

достаточно большой. может оказаться очень трудно сдвинуть его с места обычным образом, однако путем небольших волнообразных движений это сделать совсем нетрудно.

Деформации при движении дислокаций легко наблюдать и на модели из мыльных пузырей. Если выдуть на поверхности мыльного раствора большое количество одинаковых маленьких пузырей, они образуют на поверхности плотную упаковку. Приложим теперь к такой плавучей системе сдвиговые напряжения, и мы увидим, как образуется и быстро пробежит через наш мыльный «кристалл»



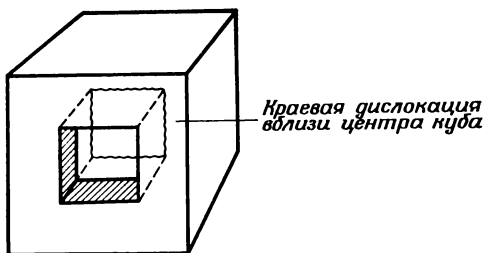
Ф и г. 139. Винтовую дислокацию легко можно получить, если разрезать кристалл на некоторую глубину и затем сместить обе поверхности разреза параллельно краю плоскости разреза.

Отметим, что смещение в той же плоскости, но перпендикулярное данному, образовало бы краевую дислокацию. Винтовая дислокация, вышедшая на поверхность, оставляет на этой поверхности атомную ступеньку. Если атомы из пара садятся на поверхность, ступенька будет расти.

дислокация, оставив после себя сдвиг пузырей. Может показаться удивительным, что дислокации не были постулированы значительно раньше на основе случайного наблюдения «мыльных кристаллов», хотя именно подобным образом и делаются многие открытия.

Винтовую дислокацию легко получить, если разрезать кристалл на половину глубины и затем сместить разрезанные части на одно межатомное расстояние параллельно плоскости разреза, как показано на фиг. 139. Подобно случаю краевой дислокации, кристалл остается совершенным (хотя и несколько искажается) всюду, кроме линии ядра дислокации. Выходя на поверхность кристалла, такая дислокация образует ступеньку, благодаря которой кристалл может расти за счет атомов из окружающего пара. Когда атомы присоединяются к поверхности, эта ступенька перемещается, но совсем исчезнуть не может. Благодаря такому процессу исчезает необходимость в зарождении центра роста плоскости. Таким образом разрешается и вторая трудность, о которой мы упоминали.

Вряд ли можно было бы ожидать, что в процессе роста кристалла ступенька на поверхности останется прямолинейной. Атомы будут садиться на поверхность вблизи ядра дислокации с такой же скоростью, как и вдали от него. Легко видеть, что в результате ступенька должна закручиваться вокруг ядра, образуя спираль, как показано на фиг. 139 справа. Такая конфигурация была теоретически предсказана в самом начале развития теории дислокаций



Ф и г. 140. Построение дислокационной петли внутри кубического кристалла.

Дислокационную петлю можно построить, если сделать четыре частичных надреза (как на фиг. 139) и сместить все атомы, заключенные между четырьмя плоскостями разреза, на одно межатомное расстояние в направлении краев надреза.

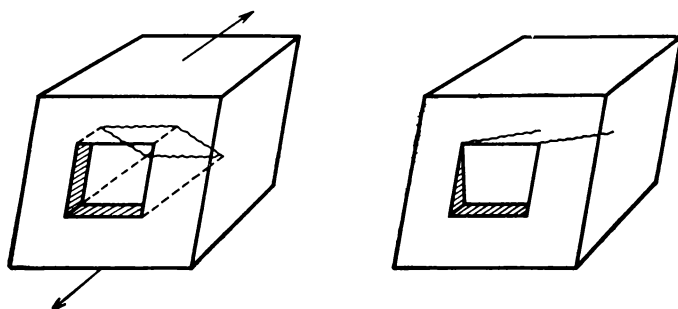
и вскоре была действительно обнаружена при микроскопическом изучении органических кристаллов. Это послужило веским аргументом в пользу теории дислокаций.

Конечно, предположив, что ядра простой краевой и простой винтовой дислокаций образуют прямые линии, мы очень сильно упростили картину. В более общем случае можно представить себе *дислокационную петлю*. Построим внутри кубического кристалла призму из четырех плоскостей, как показано на фиг. 140; сместим теперь все атомы в пределах этой призмы в передней части кристалла на одно межатомное расстояние вглубь. В результате (фиг. 140) в центре кристалла возникнет прямоугольник из краевых дислокаций. Все четыре плоскости, образующие грани призмы, являются в данном случае плоскостями скольжения.

Если мы теперь попытаемся продеформировать кристалл, прикладывая к верхней его части усилие назад, а к нижней — усилие вперед, мы обнаружим, что дислокация, образующая верхнюю сторону прямоугольника, стремится переместиться вперед, а нижняя дислокация — назад. Это видно из фиг. 141. Одновременно дислокации, образующие боковые края прямоугольника, будут наклоняться и удлиняться. Существует, однако, упругая энергия, связанная как с дислокационной линией, так и с ядром дислокации. С увеличением длины дислокационной линии будет расти ее энергия, поэтому при небольших напряжениях петля будет растягиваться, как резиновый жгут, приобретая некоторую равновесную форму. При больших напряжениях можно ожидать, что дислокации выйдут на поверхность, образовав конфигурацию, показанную на фиг. 141 справа. Упругие напряжения, остающиеся как снаружи, так и внутри призмы, в результате приведут к искажению кристалла,

оторое останется даже после снятия внешних напряжений. Такая епрерывная деформация представляет собой просто *пластическое течение*. Отметим также, что в данном случае оставшиеся дислокации, пронизывающие кристалл,— это не те простые краевые дислокации, которые мы определили раньше. Яснее это видно на модели несколько иной геометрии.

Рассмотрим теперь плоскость скольжения краевой дислокации. Дислокация образует в этой плоскости линию и в некоторых точках может уходить из плоскости, как это происходило в только что

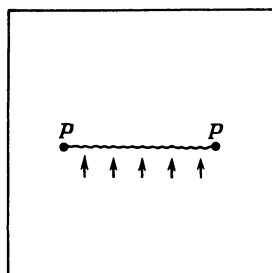


б и г. 141. Внешнее напряжение, приложенное к кристаллу, содержащему дислокационную петлю, заставляет эту петлю деформироваться.

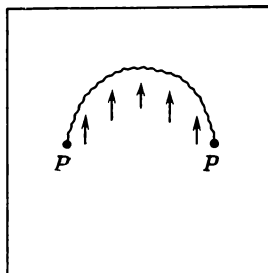
слева показана деформация под действием небольших напряжений. Если приложенные напряжения достаточно велики, так что петля достигает поверхности, то возникает постоянная деформация, которая остается и после снятия напряжений. Такая ситуация показана справа. Из задней плоскости выдавливается призма, имеющая ту же форму, что и призматическая полость на передней поверхности.

ассмотренном случае. В описанной ситуации дислокация легко выглась под действием приложенных напряжений. В реальных кристаллах, однако, часто бывает так, что в некоторых своих очагах дислокационная линия оказывается *закрепленной*. Например, большой примесный атом может существенно понизить свою энергию, если будет все время оставаться в растянутой части ядра краевой дислокации, препятствуя таким образом ее движению. Рассмотрим отрезок дислокационной линии, закрепленной в двух очагах, как показано на фиг. 142. Допустим, что все точки дислокации, кроме этих двух, могут уйти из плоскости скольжения. Тогда приложенные напряжения будут выгибать дислокационную линию между точками закрепления, но она останется неподвижной в самих этих точках. Дислокация опять ведет себя подобно резиновому шнурку, причем увеличение ее энергии, грубо говоря, пропорционально длине линии. Но энергия также и понижается, когда дислокационная линия под действием напряжений движется вверх, это понижение энергии отвечает силе, выгибающей дислокацию.

В центре дуги дислокация остается чисто краевой, однако вблизи точек закрепления смещения параллельны дислокационной линии, что, как легко видеть, соответствует чисто винтовой дислокации.



Напряжений нет

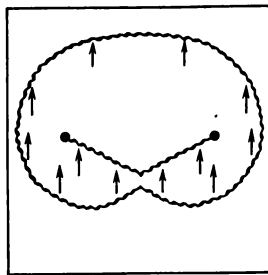
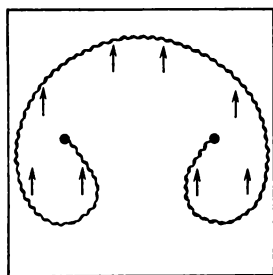


*Напряжения
приложены*

Ф и г. 142. Плоскость скольжения, содержащая краевую дислокацию, заблокирована в точках P .

Стрелки показывают смещения (на межатомное расстояние) атомов в этой области кристалла над плоскостью фигуры.

В промежуточных областях дислокация носит смешанный характер. При дальнейшем увеличении напряжений линия стремится выгнуться таким образом, чтобы площадь под кривой еще более увеличилась (как показано на фиг. 143 слева). Линия все время стремится



Ф и г. 143. Та же картина, что и на фиг. 142, но при больших напряжениях.

Слева — линия дислокации изогнулась, частично оказавшись под исходной линией. Справа — дальнейшее увеличение напряжений привело к тому, что две дуги слились вместе, образовав новую закрепленную линию и петлю. Это и есть источник дислокаций Франка — Рида.

уйти из области, где смещения направлены вверх, так как при этом упругая энергия приложенных напряжений понижается. Ранó или поздно дислокационные линии с двух сторон встретятся, образуя новую дислокационную петлю, которая может выйти на поверхность кристалла, и процесс повторится.

Мы видим, что закрепленная дислокационная линия, которую мы описали, представляет собой источник дислокаций. Такой

механизм был впервые предложен Франком и Ридом [30] и в дальнейшем обнаружен экспериментально.

Для прямого изучения поведения дислокаций особенно успешно применяются два метода. Один из них состоит в том, что примеси, диффундируя в кристалл, селективно конденсируются на дислокационной линии, подобно тому как большие примесные атомы, которых уже говорилось выше, преимущественно оседают на дислокации. Декорированная таким образом дислокационная линия может затем непосредственно наблюдаться. Это способ аблюдения источников Франка — Рида. Конечно, декорирование акрепляет дислокацию по всей длине и препятствует ее дальнейшему движению. Можно также выявлять выход дислокации на поверхность кристалла. Для этого необходимо использовать какой-нибудь травитель, который бы селективно воздействовал на ядро дислокации, создавая ямки в местах ее выхода на поверхность. Такой метод не приводит к закреплению дислокационной линии, и она может двигаться при последующем приложении напряжений. Последовательные положения дислокации опять легко обнаружить путем травления.

В настоящее время удается получать кристаллы кремния, большие участки которых совсем не содержат дислокаций. Однако такая ситуация совершенно необычна; почти во всех кристаллах присутствует значительное количество дислокаций — как правило, порядка 10^{15} дислокационных линий на 1 см^2 . Ясно, что они играют решающую роль, которая и определяет пластические свойства вердых тел. Благодаря этим же дислокациям могут существенно онижаться и модули упругости. Дислокационные линии представляют собой также «туннели», облегчающие диффузию в твердое тело и сток внедренных атомов и вакансий. (Заметим, что вакансии могут поглотиться краевой дислокацией, в результате чего на последней образуется небольшой *перегиб*.) Дислокации оказывают также важное влияние на электрические свойства сильно олоднокатанных материалов. В данном случае высокая плотность возникших дислокаций оказывает существенное влияние на рассеяние электронов, приводя к соответствующему повышению электросопротивления.

Изучение дислокаций и дислокационных эффектов представляет само по себе широкое поле деятельности, которого мы здесь только слегка коснулись.

ЗАДАЧИ

1. Рассмотрим простой кубический кристалл с силовыми постоянными трех типов. Каждый атом связан с каждым из своих шести ближайших соседей пружинками с коэффициентом жесткости κ_1 , т. е.

$$\delta E = \frac{1}{2} \kappa_1 (\delta r)^2,$$

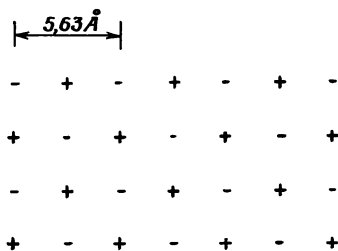
где δr — отклонение от равновесного расстояния между атомами. Каждая пара атомов во второй координационной сфере связана пружинками с постоянной κ_2 . Наконец, изменение угла $\delta\theta$ между направлениями соседних связей ближайших атомов дает

$$\delta E = \frac{1}{2} \kappa_3 a^2 (\delta\theta)^2.$$

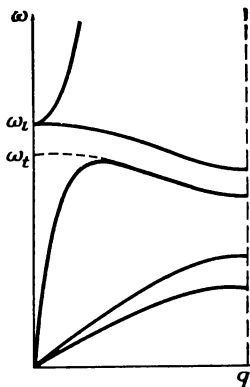
а. Найдите результирующую силовую постоянную для длинноволновых колебаний, распространяющихся в направлении [100]. Определите также максимальную частоту колебаний в этом направлении.

б. Найдите, с какой частотой колебался бы данный атом в направлении [100], если бы все остальные атомы были фиксированы. Этой частоте можно придать смысл эйнштейновской частоты.

2. Рассмотрим следующую модель NaCl: точечные заряды $\pm e$ связаны как электростатическими силами, так и пружинками. (При этом не учитывается электронная поляризуемость индивидуальных ионов, которая в реальном кристалле NaCl существенна.) Пусть статическая диэлектрическая постоянная $\epsilon_s = 4,4$ (эта величина примерно равна истинному значению за вычетом электронной поляризуемости). Расстояние между ионами натрия в направлении [100] равно $5,63 \text{ \AA}$. Требуется оценить частоты продольных и поперечных оптических колебаний ω_l и ω_t (см. фигуру).



Структура NaCl



Оцениваются частоты ω_l и ω_t

а. В качестве первого шага найдите упругую постоянную для однородного распределения Na^+ по отношению к Cl^- , выразив через нее статическую диэлектрическую проницаемость. Последнюю можно, например, записать как отношение напряжений на двух конденсаторах: между пластинами первого из них — вакуум, между пластинами второго — NaCl, причем плотность заряда на пластинах одна и та же.

б. Частоту поперечных колебаний можно рассчитать, предположив, что всякие источники заряда или поверхностные заряды отсутствуют. Продольную частоту можно определить как частоту моды с бесконечной длиной волны и со смещениями, перпендикулярными поверхности, т. е. в этом случае поверхностный заряд имеется.

3. Представьте себе медный пруток в гравитационном поле. Тогда на каждый электрон действует, конечно, гравитационная сила, равная mg . Одновременно возникает и электронное «экранирующее поле».

а. Предположим, что структура меди не искажается гравитационным полем. Какой тогда будет электрическая экранирующая сила? (Ответ легче найти, если заменить силу mg эквивалентным внешним электрическим полем.)

б. Найдите дополнительную силу, возникающую, если структура искажается и имеется дилатация, зависящая от высоты. Для простоты предположим, что все смещения ионов вертикальны. (Ответ можно записать в простой форме, если вспомнить, что соответствующая упругая постоянная c_{11} и плотность меди ρ связаны со скоростью продольного звука соотношением $v_s^2 = c_{11}/\rho$.)

4. Рассмотрим газ из N свободных электронов (все электроны с одинаковыми спинами) в объеме Ω . Пусть взаимодействие каждой пары электронов описывается контактным потенциалом

$$V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = \beta \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \quad (i \neq j),$$

β — некоторая константа. Основное состояние системы описывается плоскими волнами:

$$\Psi = c_N^\dagger c_{N-1}^\dagger \dots c_1^\dagger |0\rangle.$$

Найдите среднее значение оператора электрон-электронного взаимодействия, найдите энергию прямого и обменного взаимодействия электронов. Расчеты могут упроститься, если считать N и Ω конечными.)

5. Рассмотрим газ свободных бесспиновых электронов. Гамильтониан этой системы

$$H_0 = \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}}$$

плотностная функция основного состояния

$$\Psi_0 = \prod_{\mathbf{k} < \mathbf{k}_F} c_{\mathbf{k}}^\dagger |0\rangle.$$

Введем возмущение

$$H_1 = \sum_{\mathbf{k}} V_q c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger c_{\mathbf{k}}$$

единственным $q \neq 0$ и запишем энергию основного состояния во втором порядке по H_1 :

$$E = E_0 + \langle \Psi_0 | H_1 | \Psi_0 \rangle + \sum_n \frac{|\langle \Psi_n | H_1 | \Psi_0 \rangle|^2}{E_0 - E_n}.$$

Энергия нулевого порядка

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \Psi_0 | H_0 | \Psi_0 \rangle = \langle 0 | c_1 c_2 \dots c_N \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^\dagger c_{\mathbf{k}} c_{N-1}^\dagger \dots c_1^\dagger | 0 \rangle = \\ &= \sum_{\mathbf{k} < \mathbf{k}_F} \epsilon_{\mathbf{k}} \langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle = \sum_{\mathbf{k} < \mathbf{k}_F} \epsilon_{\mathbf{k}}. \end{aligned}$$

Найдите энергетический спектр аналогичным образом через V_q и $\epsilon_{\mathbf{k}}$ энергии в первом и во втором порядке. Энергия во втором порядке содержит сумму по $\mathbf{k}$ по некоторой области R . Какой должна быть эта область для двумерного газа?

6. Пусть колебания некоторого кристалла описываются моделью Эйнштейна:

$$H_{\text{Ф}} = \hbar \omega_E \sum_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{q}}^\dagger a_{\mathbf{q}},$$

где q принимает N значений. Пусть также гамильтониан электронов имеет вид

$$H_e = \sum_k \epsilon_k c_k^+ c_k, \quad \epsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}.$$

Наконец, пусть электрон-фононное взаимодействие описывается гамильтонианом

$$H_{e\phi} = \frac{V}{N^{1/2}} \sum_{k,q} c_k^+ c_k (a_q + a_q^+).$$

Бесфононное состояние нулевого приближения имеет волновую функцию $c_{k_0}^+ |0\rangle$ и энергию ϵ_{k_0} .

а. Рассчитайте энергию до второго порядка по V .

б. Каково среднее значение полного числа фононов n в соответствующем состоянии первого порядка? Это число представляет собой безразмерную константу связи. Если $\langle n \rangle \ll 1$, мы имеем случай слабой связи и теория возмущений применима; при $\langle n \rangle \gg 1$ связь сильная.

7. Определите поляроноподобный сдвиг энергии электронов в полупроводнике для зоны проводимости с $m^* = m$. Учитывайте только продольные волны и считайте закон дисперсии фононов дебаевским. Начните с выражения

$$\delta E = \sum_{k,q} D^2 q^2 \frac{\hbar}{2MN\omega_q} \frac{\langle 0 | c_k^+ c_{k+q} c_{k+q}^+ c_k | 0 \rangle}{\epsilon_k - \epsilon_{k+q} - \hbar\omega_q}$$

В качестве волновой функции нулевого порядка возьмите

$$|0\rangle = C_k^+ |\text{Вакуум}\rangle$$

с $k = 0$. Ограничьтесь только самым низшим порядком по $mv_s/\hbar q$ или $mv_s^2/\hbar\omega_D$. Получите окончательный результат для $D = 5$ эВ, $M = 6 \cdot 10^4$ масс электрона и $\hbar\omega_D = 0,025$ эВ.

8. Потенциал взаимодействия при рассеянии электрона атомом примеси, закрепленным в точке $\mathbf{r}_0$, есть $\psi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|)$. В свободном состоянии атом примеси при рассеянии испытывает отдачу, в реальном же кристалле он связан со своими соседями. Используя аппроксимацию п. 4 § 4, оцените вероятность того, что при рассеянии отдача не произойдет (при нулевой температуре). Получите грубую оценку для случая рассеяния на атоме цинка в меди.

9. Рассмотрим одномерный кристалл, полная энергия которого (при постоянной длине) равна

$$E = \sum_q F(q) S(q) S(q),$$

где $F(q) = A/q^2$ ридберг/ион, A — константа.

Пусть кристалл имеет параметр решетки a , но содержит два атома на ячейку; второй атом отстоит от первого на расстояние δ : $x_i = 0, \delta$; $a, a + \delta$; $2a, 2a + \delta$. Найдите полную энергию как функцию δ . Какова наиболее стабильная (в смысле величины δ) структура кристалла? Воспользуйтесь тем, что

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} = \frac{\pi^2}{6},$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos nx}{n^2} = \frac{(x-\pi)^2}{4} - \frac{\pi^2}{12}, \quad 0 \leq x \leq 2\pi.$$

10. Наметьте путь расчета энергии активации для диффузии вакансии в металле с одним ионом на примитивную ячейку.

Предположите, что диффузия происходит путем движения ближайшего к вакансии иона (отстоящего от нее на r_0) в вакантный узел, и никаких других искажений решетки не возникает.

Получите выражение для S^*S в кристалле как функцию координаты этого иона и запишите разность между S^*S со смещением и без смещения вакансии.

Энергию зонной структуры

$$\sum_q \delta [S^*(q) S(q)] F(q)$$

можно выразить как интеграл плюс сумма [электростатическая энергия имеет аналогичный вид с соответствующей функцией $F(q)$, но мы ее не будем рассматривать]. Напишите полное изменение энергии зонной структуры, упростив интеграл путем интегрирования по углам. На этом задача кончается.

Обратите внимание на то, что энергия симметрична по смещению относительно середины расстояния между узлами. В этой точке можно ожидать максимума энергии; здесь $q \cdot r$ — целое кратное π , и сумма по узлам обратной решетки упрощается.

11. Рассмотрим простую кубическую решетку металла с одним электроном на ион и параметром решетки a . Предположим, что энергию можно разбить на две части: энергию, зависящую только от объема, и эффективное взаимодействие между ионами. Первое слагаемое есть просто кинетическая энергия (на один ион)

$$E_{fe} = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$$

(она, конечно, зависит от объема через k_F), а второе есть

$$\frac{1}{2N} \sum_{i,j}' V(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|),$$

где

$$V(r) = \begin{cases} V_0 \left(\frac{a_0^2}{r^2} - \frac{a_0}{r} \right), & \text{при } r, \text{ равном расстоянии между} \\ & \text{ближайшими соседями,} \\ 0 & \text{при больших } r. \end{cases}$$

Здесь a_0 и V_0 — константы, не зависящие от объема. Других членов в энергии нет.

Получите формулу для равновесного параметра решетки a . Как будут релаксировать ближайшие к вакансии соседи — внутрь или наружу?

12. Рассмотрим закрепленную краевую дислокацию, показанную на фиг. 142. Пусть параметр решетки есть a , а расстояние между точками закрепления L . Если энергия образования дислокационной линии на единицу длины $\delta E / \delta l$ не зависит от ориентации, то однородные внешние напряжения σ изогнут линию в круг.

а. Получите выражение для радиуса круга.

б. Найдите минимальное напряжение, при котором линия превратится в источник Франка—Рида. Выразите результат в дин/см², если $a = 3 \text{ \AA}$, $L = 10^{-4} \text{ см}$ и $\delta E / \delta l = 1 \text{ эВ/\AA}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. «Lattice Dynamics», ed. Wallis R. F., New York, 1965.
2. *Seitz F.*, Modern Theory of Solids, New York, 1940. (Имеется перевод: *Зейтц Ф.*, Современная теория твердого тела, М.—Л., 1949.)
3. *Elliott R. J.*, в книге: «Phonons», ed. Stevenson W. H., Edinburgh, 1966.
4. *Sievers A. J.*, *Takeno S.*, Phys. Rev., **140**, A1030 (1965).
5. *Meijer H. J. G.*, *Polder D.*, Physica, **19**, 355 (1963).
6. *Harrison W. A.*, Phys. Rev., **100**, 903 (1956).
7. *Anderson P. W.*, Rev. Mod. Phys., **38**, 298 (1966).
8. *Wilson A. H.*, The Theory of Metals, 2d ed., London, 1954. (Имеется перевод первого издания: *Вильсон А.*, Квантовая теория металлов, ОГИЗ, 1941.)
9. *Fan H. Y.*, в книге: «Solid State Physics», eds. Seitz F., Turnball D., vol. 1, New York, 1955.
10. «The Fermi Surface», eds. Harrison W. A., Webb M. B., New York, 1960.
11. *Kittel C.*, Quantum Theory of Solids, New York, 1963. (Имеется перевод: *Куммель Ч.*, Квантовая теория твердых тел, изд-во «Наука», 1967.)
12. *Frauenfelder H.*, The Mössbauer Effect, New York, 1962.
13. *Harrison W. A.*, Pseudopotentials in the Theory of Metals, New York, 1966. (Имеется перевод: *Харрисон У.*, Псевдопотенциалы в теории металлов, изд-во «Мир», 1968.)
14. *Harrison W. A.*, Phys. Rev., **181**, 1036 (1969).
15. *Moriarty J.*, Phys. Rev., в печати.
16. *Ewald P. P.*, Ann. Physik, **64**, 253 (1921).
17. *Fuchs K.*, Proc. Roy. Soc., **A151**, 585 (1935).
18. *Shaw R. W.*, Jr., в печати.
19. *Bohm D.*, *Staver T.*, Phys. Rev., **84**, 836 (1950).
20. *Kohn W.*, Phys. Rev. Lett., **2**, 393 (1959).
21. *Harrison W. A.*, Phys. Rev., **136**, A1107 (1964).
22. *Pick R.*, Journ. Phys. (France), **28**, 539 (1967).
23. *Brooks H.*, Trans. AIME, **227**, 546 (1963).
24. *Harrison W. A.*, Physica, **31**, 1692 (1965).
25. *Anderson P. W.*, Concepts in Solids, New York, 1964.
26. *Kleinman L.*, *Phillips J. C.*, Phys. Rev., **125**, 819 (1962).
27. *Phillips J. C.*, Phys. Rev., **166**, 832 (1968).
28. *Heine V.*, *Jones R. O.*, Sol. Stat. Phys., **2**, 719 (1969).
29. *Friedel J.*, Dislocations, Oxford, 1964. (Имеется перевод: *Фридель Ж.*, Дислокации, изд-во «Мир», 1967.)
30. *Frank F. C.*, *Read W. T.*, Phys. Rev., **79**, 722 (1950).
31. *Yarnell J. L.*, *Warren J. L.*, *Koenig S. H.*, в книге: «Lattice Dynamics», ed. Wallis R. F., New York, 1965.
32. *Brockhouse B. N.*, *Arase T.*, *Caglioti G.*, *Rao K. R.*, *Woods A. D. B.*, Phys. Rev., **128**, 1099 (1962).
- 33*. *Heine V.*, *Weaire D.*, в книге: «Solid State Physics», eds. Ehrenreich H., Seitz F., Turnbull D., Vol. 24, New York, 1970.
- 34*. «Физика металлов. I. Электроны» под ред. Дж. Займана, изд-во «Мир», 1972.
- 35*. «Устойчивость фаз в металлах и сплавах», изд-во «Мир», 1970.
- 36*. *Wei-Mei Shyu*, *Singwi K. S.*, *Tosi M. P.*, Phys. Rev., **83** 237 (1971).
- 37*. *Wei-Mei Shyu*, *Wehling J. H.*, *Cordes M. R.*, *Gaspari G. D.*, Phys. Rev., **84**, 1802 (1971).
- 38*. *Shaw R. W.*, Jr., *Heine V.*, Phys. Rev., **85**, 1646 (1972).

КООПЕРАТИВНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Изучение магнетизма и изучение сверхпроводимости твердых тел представляют собой две очень большие и интенсивно развивающиеся области. Оба эти явления сугубо кооперативные, поскольку возникают как результат взаимодействия между электронами. Один электрон сам по себе не может стать ни ферромагнетиком, ни сверхпроводником — для этого требуется конденсация, являющаяся следствием взаимодействия. Сначала мы займемся магнетизмом, рассмотрение которого несколько проще, и разовьем те идеи, которые используются для изучения этого явления. Как и раньше, основной упор при определении свойств ферромагнетиков мы будем делать на метод самосогласованного поля, хотя последние многочастичные теории дают более точное их описание.

А. МАГНЕТИЗМ¹⁾

Вскоре после создания квантовой механики выяснилось, что причина ферромагнетизма — обменное взаимодействие. Однако оно весьма сложно для математического рассмотрения, и поэтому для его описания были развиты феноменологические представления. Почти все работы, посвященные ферромагнетизму, основываются на этих простых феноменологических представлениях. В течение нескольких последних лет оказалось возможным получать свойства ферромагнетиков более непосредственно, исходя из самого обменного взаимодействия. Прежде чем перейти к феноменологическим представлениям, на которых базируется большинство теорий магнетизма, мы начнем с обсуждения одного из недавних направлений. Почти всюду ниже мы направим наше внимание на изучение именно кооперативных магнитных явлений, а не на магнитные свойства простых материалов, некоторые из которых обсуждались уже выше.

¹⁾ Последовательное и развернутое изложение этого вопроса можно найти в книге [1]. (См. также [28]. — *Прим. ред.*.)

§ 1. ОБМЕН

В п. 2 § 4 гл. IV мы выписали взаимодействие между электронами в представлении вторичного квантования:

$$V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \rightarrow \frac{1}{2} \sum_{\substack{k_1, k_2 \\ k_3, k_4}} \langle \mathbf{k}_4, \mathbf{k}_3 | V | \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_1 \rangle c_{k_4}^+ c_{k_3}^+ c_{k_2} c_{k_1}. \quad (5.1)$$

Здесь $\mathbf{k}_i$ — квантовые числа некоторой полной системы одноэлектронных волновых функций, которые могут быть, а могут и не быть плоскими волнами, причем $\mathbf{k}_i$ включают в себя и спиновое квантовое число.

Рассмотрим теперь решение многоэлектронной задачи более внимательно. Если мы *аппроксимируем* состояние системы, как это уже делалось раньше, одним слэтеровским детерминантом

$$|\Psi\rangle = \prod_{k_i} c_{k_i}^+ |0\rangle,$$

то придем к приближению Хартри — Фока, что было описано в § 3 гл. II. Коль скоро мы получим путем решения уравнения Хартри — Фока функции ψ_{k_i} , вклад электрон-электронного взаимодействия в энергию будет равен

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \langle \Psi | V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) | \Psi \rangle &= \frac{1}{2} \prod_{k_i} \langle 0 | c_{k_i} \sum_{k k'}' \langle \mathbf{k}', \mathbf{k} | V | \mathbf{k}', \mathbf{k} \rangle c_{k'}^+ c_k^+ c_{k'} c_k + \\ &+ \langle \mathbf{k}', \mathbf{k} | V | \mathbf{k}, \mathbf{k}' \rangle c_{k'}^+ c_k^+ c_k c_{k'} \rangle | 0 \rangle. \end{aligned} \quad (5.2)$$

Это выражение — прямое обобщение соотношения (4.30) на случай многих электронов. Произведение здесь берется по всем занятым состояниям $\mathbf{k}_i$, а сумма — по всем $\mathbf{k}'$, не равным $\mathbf{k}$. Слагаемое с матричным элементом

$$\langle \mathbf{k}', \mathbf{k} | V | \mathbf{k}, \mathbf{k}' \rangle$$

представляет собой прямое взаимодействие и его можно включить во внешний потенциал. Слагаемое с матричным элементом

$$\langle \mathbf{k}', \mathbf{k} | V | \mathbf{k}', \mathbf{k} \rangle$$

отвечает обменному взаимодействию и дает вклад в энергию, только если состояния $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$ имеют одинаковый спин. Сам этот матричный элемент равен

$$\langle \mathbf{k}', \mathbf{k} | V | \mathbf{k}', \mathbf{k} \rangle = \int \psi_{k'}^*(\mathbf{r}_1) \psi_k^*(\mathbf{r}_2) V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \psi_{k'}(\mathbf{r}_2) \psi_k(\mathbf{r}_1) d^3 r_1 d^3 r_2. \quad (5.3)$$

Сразу же видно, каким образом обменное взаимодействие может привести к магнетизму. В его отсутствие слэтеровский детерминант с наинизшей энергией отвечает одноэлектронным состояниям,

занятым парами электронов со спинами вверх и вниз. Однако, если величина $\langle \mathbf{k}', \mathbf{k} | V | \mathbf{k}', \mathbf{k} \rangle$ положительна, обменное слагаемое понижает энергию такой конфигурации, в которой преобладает одно направление спинов, поскольку

$$c_{\mathbf{k}}^+ c_{\mathbf{k}}^+ c_{\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}'} = -n_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}'},$$

т. е. величина отрицательная. Таким образом, в кристалле с одним электроном на атом, для которого справедливо приближение сильной связи, обменное взаимодействие между соседями может способствовать выстраиванию спинов в одном направлении, т. е. ферромагнетизму.

Состояние

$$|\Psi\rangle = \prod_i c_{\mathbf{k}_i}^+ |0\rangle$$

не может, однако, быть основным состоянием этой системы, поскольку оно не есть собственное состояние гамильтониана. Действуя на состояние $|\Psi\rangle$, оператор (5.1) приводит к новым слэтеровским детерминантам, если $\mathbf{k}_4, \mathbf{k}_3$ не равны $\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_1$, и к исходному состоянию $|\Psi\rangle$, если $\mathbf{k}_4, \mathbf{k}_3$ равны $\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_1$. Электрон-электронное взаимодействие связывает множество различных слэтеровских детерминантов, и точное решение должно быть линейной комбинацией их всех. Так же как и для приближения Хартри — Фока (5.2), существует всего лишь один матричный элемент, связывающий $|\Psi\rangle$ с детерминантом, генерируемым тем слагаемым (5.1), в котором спины состояний $|\mathbf{k}_1\rangle$ и $|\mathbf{k}_2\rangle$ совпадают. Если же спины противоположны, то таких матричных элементов два. Этот второй матричный элемент, возникающий в случае параллельных спинов, также называется обменным взаимодействием. Если бы нам удалось учесть все такие слагаемые, мы бы получили точное решение многоэлектронной задачи. Для нахождения наиболее существенных матричных элементов в газе свободных электронов использовались методы квантовой теории поля. В изучении магнетизма существуют два различных приближения.

Первое состоит в замене электрон-электронного взаимодействия в гамильтониане самосогласованным потенциалом и некоторым фиктивным, зависящим от спинов слагаемым. К этому типу относится и метод Гейзенберга. При этом предполагается, что такое зависящее от спинов слагаемое в гамильтониане описывает влияние всех зависящих от спинов матричных элементов гамильтониана электрон-электронного взаимодействия. Это — в высшей степени плодотворное приближение, хотя оно и не выводится непосредственно из основных уравнений.

Второй подход состоит в пренебрежении всеми недиагональными матричными элементами и учете лишь прямого и обменного взаимодействий, фигурирующих в соотношении (5.2). Это — приближение

Хартри — Фока. Оно близко по духу к тому методу, с помощью которого мы учитывали взаимодействие при расчете электронной структуры, и мы начнем именно с этого подхода, сделав предварительно дополнительное упрощение обменного взаимодействия, которое уже проводили в связи с анализом экранирования в п. 2 § 3 гл. II и п. 5 § 4 гл. III.

§ 2. ФЕРРОМАГНЕТИЗМ ЗОННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Обменный интеграл можно вычислить исходя из электронных состояний, отвечающих плоским волнам. Тогда, согласно соотношению (5.3), обменный матричный элемент для электронов с параллельными спинами есть

$$\langle \mathbf{k}', \mathbf{k} | V | \mathbf{k}', \mathbf{k} \rangle = \frac{1}{\Omega^2} \int e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)} V(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) d^3 r_1 d^3 r_2;$$

здесь $V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ представляет собой просто кулоновский потенциал, а интегрирование по $\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$ приводит к фурье-образу от V . Оставшееся интегрирование дает нормировочный объем Ω . Таким образом,

$$\langle \mathbf{k}', \mathbf{k} | V | \mathbf{k}', \mathbf{k} \rangle = \frac{4\pi e^2}{\Omega |\mathbf{k}' - \mathbf{k}|^2}.$$

Далее, если $\mathbf{k}'$ отлично от $\mathbf{k}$,

$$c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}} = -c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}'} c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}} = -n_{\mathbf{k}'} n_{\mathbf{k}}.$$

Для электронного газа, в котором заняты все состояния с $k < k_F$, можно сразу же вычислить полную обменную энергию

$$E_{\text{ex}} = -\frac{1}{2} \frac{4\pi e^2}{\Omega} \sum_{\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}} \frac{n_{\mathbf{k}'} n_{\mathbf{k}}}{|\mathbf{k}' - \mathbf{k}|^2} \quad (5.4)$$

(множитель $1/2$ фигурирует в выражении для энергии электрон-электронного взаимодействия). Так как $n_{\mathbf{k}}$ и $n_{\mathbf{k}'}$ входят в выражение одинаково, мы можем вместо того, чтобы суммировать по $\mathbf{k}'$, вычислить обменную энергию электрона с волновым вектором $\mathbf{k}$. Результат в отличие от энергии прямого взаимодействия окажется зависящим от $\mathbf{k}$. Поэтому мы не можем ввести самосогласованного поля в том смысле, в каком мы могли бы это сделать для прямого взаимодействия. Даже если мы пожелаем учесть эту зависимость от волнового вектора, введя зависящий от $\mathbf{k}$ обменный потенциал, все равно возникнут трудности. Найденная обменная энергия имеет логарифмическую сингулярность при $k = k_F$, возникающую при интегрировании (5.4). Это приводит к плотности состояний, обращаемой в нуль на поверхности Ферми, что противоречит экспе-

рименту. Возникшая ошибка вытекает из сделанного нами предположения о том, что состояние системы описывается всего лишь одним детерминантом Слэтера. В многочастичной теории учитывается как возмущение зацепление за другие слэтеровские детерминанты, что приводит в конечном счете к уничтожению сингулярности при $k = k_F$. Эти поправки к энергии, дополнительные к энергии прямого и обменного взаимодействий, представляют собой описанную в п. 5 § 4 гл. III корреляционную энергию.

Мы можем, однако, используя выражение (5.4), вычислить полную обменную энергию на электрон как функцию электронной плотности и выразить обменный интеграл через эту величину, как это уже делалось в п. 5 § 4 гл. III. Полная обменная энергия на электрон задается выражением

$$\frac{E_{ex}}{N} = -\frac{4\pi e^2}{2N\Omega} \sum_{k, k'} \frac{n_k n_{k'}}{|k' - k|^2} = -\frac{4\pi e^2}{2N} \frac{\Omega}{(2\pi)^6} \int d^3k' d^3k \frac{n_k n_{k'}}{|k' - k|^2}.$$

Для фермиевской функции заполнения, когда заняты все состояния с $k < k_F$, это выражение можно вычислить, прибегая, правда, к некоторым ухищрениям [2]. Самые интересные особенности, однако, можно увидеть сразу. Интегрирование следует проводить внутри сферы Ферми, где n_k и $n_{k'}$ равны единице. Поэтому переменную интегрирования можно заменить на k/k_F , и тогда становится ясным, что интеграл пропорционален k_F^4 . Объем же Ω/N , приходящийся на один электрон, пропорционален k_F^3 . Таким образом, обменная энергия на электрон равна величине $e^2 k_F$, умноженной на некоторую числовую константу. Более удобно выразить этот результат через электронную плотность, пропорциональную, конечно, величине k_F^3 . В результате получим

$$\frac{E_{ex}}{N} = -\frac{3}{4} e^2 \left(\frac{3\rho}{8\pi} \right)^{1/3},$$

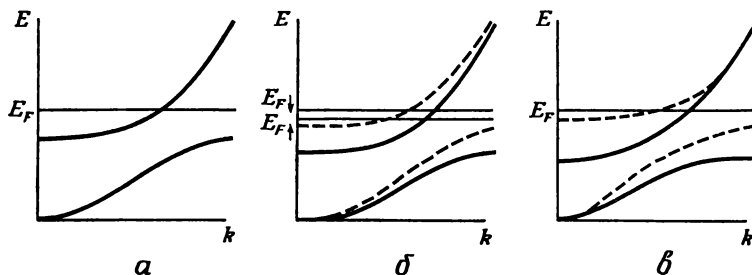
где ρ — плотность электронов (с обоими направлениями спина). Таким образом, мы нашли обменную энергию на электрон для однородного электронного газа с плотностью ρ .

Наконец, можно найти обменный потенциал, определяемый Коном и Шемом как dE_{ex}/dN или Слэтером как $2E_{ex}/N$. В обоих случаях мы получаем самосогласованный потенциал, пропорциональный плотности в степени $1/3$. Он часто называется обменным потенциалом $\rho^{1/3}$. Такое описание обменного взаимодействия приближенное, однако в этом приближении уничтожается сингулярность на поверхности Ферми, обусловленная обменом. Кроме того, используя такой потенциал, мы игнорируем корреляционные эффекты.

Учет обменного взаимодействия для свободных электронов при вычислении энергетических зон не приводит ни к каким фундаментальным изменениям. Он может лишь несколько перестроить диэлект-

рическую функцию, определяющую потенциал, как это было показано раньше. Не ясно даже, улучшает ли это точность результатов.

Обменное взаимодействие, однако, может привести к спонтанной намагниченности системы. Это иллюстрируется на фиг. 144. Для нормального металла мы должны предполагать равную заселенность



Ф и г. 144. Схематическое изображение зон, поясняющее возникновение ферромагнетизма зонных электронов.

а — заполнение состояний с противоположными спинами предполагается одинаковым; для состояний с обоими направлениями спинов обменная энергия одинакова, соответствующие им зоны совпадают, и для тех и других электронов получаются одинаковые энергии Ферми; *б* — ситуация, в которой число электронов со спином вверх слегка превышает число электронов со спином вниз. Изменение обменной энергии понижает зоны, отвечающие спину вверх (сплошные линии), и повышает их для состояний со спином вниз (пунктирные линии). Тогда энергии Ферми для этих зон, вычисленные исходя из заранее предположенного их заполнения, могут отличаться. Если энергия Ферми электронов со спином вверх окажется ниже, то неферромагнитное состояние *а* будет неустойчивым. Еще большее заполнение состояний со спином вверх приведет к совпадению энергий Ферми электронов с противоположными спинами, что означает возникновение самосогласованного ферромагнитного состояния *в*.

электронами состояний со спином, направленным вверх и вниз. Тогда обменный потенциал одинаков для электронов с любым спином. Энергетические зоны окажутся одинаковыми, и мы находим для них самосогласованное решение. С другой стороны, если сделать заселенность состояний со спином вверх большей, чем со спином вниз, мы обнаружим, что величина обменного потенциала для электронов со спином вверх окажется большей. Так как обменный потенциал соответствует притяжению, отвечающие этому спину зоны окажутся ниже по энергии, чем зоны со спином вниз. По завершении всех вычислений мы увидим, совпадут ли уровни Ферми, выбранные нами для электронов с противоположными направлениями спинов. В общем случае они не совпадают, однако можно выбрать полный спин таким образом, чтобы решение получилось самосогласованным. Для газа свободных электронов, если только его плотность не очень низкая, имеется только одно самосогласованное решение, отвечающее нормальному (с нулевым спином) газу. Поэтому ожидать ферромагнетизма в простых металлах нельзя.

В переходных же металлах, где плотность состояний носит весьма нерегулярный характер, возможно и второе самосогласованное решение с ненулевым полным спином. (Мы получим критерий возникно-

вения такой спонтанной намагниченности для простых систем в § 7 в связи с обсуждением локализованных моментов.) Как было показано в работах Вако и Ямаситы [3] и Конноли [4], именно так обстоит дело в случае никеля и железа. Ферромагнетизм зонных электронов обсуждался ранее на более феноменологическом уровне Стонером [5]. Воспользовавшись самосогласованным решением, можно сразу же найти полное число нескомпенсированных спинов и, умножив его на магнитный момент, соответствующий одному спину, получить равновесную намагниченность материала. Оказывается, что полученный таким образом результат находится в разумном согласии с экспериментом.

Хотя описанный здесь метод рассмотрения обменного взаимодействия приближенный, он тем не менее представляет собой попытку получить ферромагнетизм, исходя из первых принципов. Сделанные при этом приближения состоят, во-первых, в том, что состояния системы, как мы предположили, описываются единственным слэтеровским детерминантом, и, во-вторых, в использовании обменного взаимодействия, найденного для свободных электронов. Мы увидим, что для феноменологического гейзенберговского обменного взаимодействия необходимости в этих приближениях не возникает.

Мы предполагали также, что электроны могут распространяться по кристаллу, т. е. описываться блоховскими функциями. Как мы уже указывали ранее, возникает вопрос: не происходит ли здесь чего-то, подобного моттовскому переходу, и не становится ли поэтому более подходящим описание, основывающееся на представлениях о локализованных состояниях?

§ 3. ОПЕРАТОРЫ СПИНА

В дальнейшем при обсуждении магнетизма окажется удобным выразить гамильтониан и другие операторы через операторы спина. Так как этот формализм нами до сих пор не использовался, мы, прежде чем двигаться дальше, дадим краткую сводку основных его положений. Сейчас мы просто введем обозначения. Когда мы будем использовать их позже, то все те результаты, которые будут получены с помощью метода вторичного квантования, мы выразим эквивалентным образом через операторы спина. Эквивалентность можно проверить путем выполнения определенных в этом параграфе операций. Начнем с состояний одного электрона, а затем обобщим результаты на атомы с полным спином, большим $1/2$.

Спиновое состояние электрона можно представить с помощью нормированного вектора $\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$. Спину вверх отвечает вектор $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$, а спину вниз — вектор $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$. Таким образом, состояние i -го электрона

задается, например, как $\psi_h(\mathbf{r}_i) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_i$. Операторы спина, фигурирующие в гамильтониане или других динамических переменных, можно выразить через спиновые матрицы Паули. Три компоненты оператора спина $\mathbf{S}$ суть

$$\begin{aligned} S_i^x &= \frac{1}{2} \sigma_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_i; \quad S_i^y = \frac{1}{2} \sigma_y = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}_i; \\ S_i^z &= \frac{1}{2} \sigma_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}_i. \end{aligned} \quad (5.5)$$

Индекс i показывает, что матрица действует на i -е спиновое состояние. Можно непосредственно получить результат действия каждой из компонент спина на данное спиновое состояние. Например,

$$S_i^x \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_i = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_i.$$

В выражениях, содержащих операторы спинов, три их компоненты рассматриваются как компоненты векторов ¹⁾. Так, например, можно вычислить скалярное произведение спинов двух состояний:

$$\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = S_i^x S_j^x + S_i^y S_j^y + S_i^z S_j^z. \quad (5.6)$$

Компоненты $\mathbf{S}$ для различных электронов действуют, конечно, на разные координаты и поэтому коммутируют друг с другом. Коммутационные соотношения для компонент спина одного электрона можно получить из (5.5), и они имеют вид

$$S_i^x S_i^y - S_i^y S_i^x = i S_i^z, \quad (5.7)$$

$$S_i^y S_i^z - S_i^z S_i^y = i S_i^x, \quad (5.8)$$

$$S_i^z S_i^x - S_i^x S_i^z = i S_i^y. \quad (5.9)$$

В большинстве случаев оказывается более удобным использовать операторы S_i^+ и S_i^- , определяемые как

$$S_i^+ = S_i^x + i S_i^y \left[= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}_i \text{ для электронов} \right], \quad (5.10)$$

$$S_i^- = S_i^x - i S_i^y \left[= \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}_i \text{ для электронов} \right]. \quad (5.11)$$

¹⁾ Точнее, псевдовекторов.— Прим. ред

Отсюда сразу видно, что

$$S_i^+ \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_i = 0, \quad S_i^+ \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_i = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_i, \quad (5.12)$$

$$S_i^- \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_i = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_i, \quad S_i^- \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_i = 0, \quad (5.13)$$

$$S_i^z \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_i = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_i, \quad S_i^z \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_i = -\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_i. \quad (5.14)$$

Таким образом, по аналогии с операторами рождения и уничтожения фононов оператор S_i^+ увеличивает z -компоненту спина на 1, а S_i^- уменьшает ее на 1. Оператор S_i^z задает эту компоненту. Легко проверить, что скалярное произведение выражается через эти операторы следующим образом:

$$\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = \frac{1}{2} (S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+) + S_i^z S_j^z. \quad (5.15)$$

Из соотношений (5.7) — (5.9) вытекают правила коммутации:

$$S_i^+ S_i^- - S_i^- S_i^+ = 2S_i^z, \quad (5.16)$$

$$S_i^- S_i^z - S_i^z S_i^- = S_i^-, \quad (5.17)$$

$$S_i^z S_i^+ - S_i^+ S_i^z = S_i^+. \quad (5.18)$$

Все эти результаты получены для электрона со спином $1/2$. Соотношения (5.5), (5.12) — (5.14) и те, что стоят в квадратных скобках (5.10), справедливы только для этого случая. Выражения же для скалярного произведения и коммутационные соотношения такие же, как для общего оператора углового момента, и поэтому соотношения (5.6) — (5.9) и (5.15) — (5.18) применимы в случае ионов или атомов с произвольным полным спином [6]. Используя соотношения (5.6) — (5.9), можно убедиться в том, что S_i^z коммутирует с $\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_i$, поэтому состояния могут быть собственными состояниями обоих этих операторов одновременно. Можно также сразу показать, что, действуя на собственное состояние оператора S_i^z , оператор S_i^+ увеличивает собственное значение на 1, а оператор S_i^- уменьшает его на 1, оставляя собственное значение оператора $\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_i$ неизменным.

Из соотношения (5.6) или (5.15) ясно, что величина $\langle S_i^z \rangle^2$ ограничена заданным полным спином, поэтому последовательное действие оператора S_i^+ на заданное состояние приведет к такому состоянию, действие оператора S_i^+ на которое дает нуль. Обозначив максимальное собственное значение оператора S_i^z через S из соотношений (5.15) и (5.16), получим, что $\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_i$ равно

$$S + S^2 = S(S + 1).$$

Полагая S равным полному спину атома, находим, что, как хорошо известно, собственное значение $S_i \cdot S_i$ есть $S(S + 1)$, а оператор S_i^z может иметь собственные значения, отстоящие друг от друга на целое число в интервале от $-S$ до S . Число S может быть либо целым, либо полуцелым.

Можно видеть, что, подобно фоновым операторам рождения и уничтожения, S_i^+ и S_i^- не сохраняют нормировку. Для заданного полного спина S собственные состояния можно классифицировать по собственным значениям оператора S^z , обозначенным как S_z . Тогда если $|S_z\rangle$ нормировано, то нормировочный интеграл для состояния $S^+ |S_z\rangle$ есть

$$\langle S_z | S^- S^+ | S_z \rangle = \langle S_z | S^+ S^- | S_z \rangle - \langle S_z | 2S^z | S_z \rangle.$$

Рассмотрим теперь состояние с $S_z = -S$. Тогда

$$\langle S_z | S^+ S^- | S_z \rangle = 0,$$

так что

$$\langle S_z | S^- S^+ | S_z \rangle = 2S,$$

и состояние $S^+ |S_z\rangle$ не нормировано, исключая только случай частиц со спином $1/2$, т. е. таких, как электрон.

После этого краткого введения в свойства спиновых операторов мы можем заняться феноменологическим рассмотрением обменного взаимодействия.

§ 4. ГЕЙЗЕНБЕРГОВСКИЙ ОБМЕННЫЙ ГАМИЛЬТОНИАН

Начнем с описания зависящего от спинов взаимодействия между электронами, которое можно связать с введенным ранее обменным взаимодействием. Полученные при этом результаты и формализм, однако, оказываются непосредственно применимыми и для ионов, и для атомов. Мы постулируем, что зависящему от спина взаимодействию в гамильтониане соответствует слагаемое

$$\mathcal{H}_{\text{ex}} = - \sum_{i,j} J_{ij} S_i \cdot S_j. \quad (5.19)$$

Такой гамильтониан называется *гейзенберговским обменным гамильтонианом* и суммирование в нем проводится по всем парам электронов. Коэффициенты J_{ij} называются обменными интегралами, и позднее мы выразим их через матричные элементы приближения Хартри — Фока.

Если два рассматриваемых состояния представляют собой состояния свободного атома, величина J имеет тенденцию быть положительной. Спины стремятся стать параллельными, как этого требует правило Хунда. Если взаимодействуют два состояния различных атомов, то величина J имеет тенденцию быть отрицательной. Это

ответствует тому факту, что в связывающих состояниях электроны имеют антипараллельные спины. В твердых телах знак J может быть любым.

Представляет интерес вычислить прежде всего среднее значение обменного гамильтониана (5.19) для одного слэтеровского детерминанта, как это делалось в предыдущих параграфах. Рассмотрим его среднее значение для двухэлектронного состояния с двумя спинами, направленными вверх, и для состояния, в котором один спин направлен вверх, а другой — вниз. Чтобы сделать это, обозначим спиновое состояние i -го электрона как $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_i$ и заметим, что оператор S_i действует только на это состояние. Таким образом, пользуясь соотношением (5.6), находим

$$\begin{aligned} S_i \cdot S_j \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_i \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_j &= \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_i \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_j - \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_i \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_j + \\ &+ \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_i \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_j = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_i \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_j, \\ S_i \cdot S_j \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_i \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_j &= \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_i \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_j + \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_i \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_j - \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_i \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_j. \end{aligned} \quad (5.20)$$

Мы видим, что x - и y -компоненты спина в скалярном произведении переворачивают оба спина и дают состояние, ортогональное исходному. Поэтому только z -компонента приводит к состоянию, ающему вклад в среднее значение:

$$\begin{aligned} \left\langle \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_j \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_i \middle| \mathcal{H}_{\text{ex}} \middle| \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_i \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_j \right\rangle &= -\frac{1}{4} J_{ij}; \\ \left\langle \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_j \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_i \middle| \mathcal{H}_{\text{ex}} \middle| \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_i \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_j \right\rangle &= +\frac{1}{4} J_{ij}. \end{aligned}$$

Если бы мы захотели сопоставить эти матричные элементы с обменным взаимодействием приближения Хартри — Фока, мы должны были бы сопоставлять разность двух этих матричных элементов обменному интегралу $\langle ij | V | ij \rangle$ и, кроме того, гейзенберговский гамильтониан дал бы добавку в прямое взаимодействие. Достаточно точное определение обменных интегралов и дополнительного прямого взаимодействия дало бы возможность восстановить все матричные элементы многоэлектронной задачи. При этом мы, конечно, ничего не заработаем и не для этого используется гейзенберговский гамильтониан. Прежде всего обменное взаимодействие используется наиболее часто для описания взаимодействия между полными спинами различных атомов. При этом обменные интегралы выбираются очень простым виде. Используемый обычно гейзенберговский гамильтониан выходит за рамки приближения Хартри — Фока

в других отношениях. В частности, здесь учитываются недиагональные матричные элементы. В этом проще всего убедиться, вернувшись к описанной выше задаче о двух электронах.

Из выписанных там состояний системы двух электронов только первое есть собственное состояние полного гамильтониана, включающего и гейзенберговское обменное слагаемое. Это следует из того факта, что оператор $S_i \cdot S_j$, действуя на второе состояние, приводит к состоянию с другим спином. Можно, однако, найти собственные состояния обменного оператора, если использовать соотношения (5.20) и искать его в виде линейной комбинации связываемых оператором $\mathcal{H}_{ex}$ состояний. Мы получаем

$$\begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_i \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_j - \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_i \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_j \right], & \mathcal{H}_{ex} \psi_1 &= \frac{3}{4} J_{ij} \psi_1, \\ \psi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_i \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_j + \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_i \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_j \right] \\ \psi_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_i \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_j + \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_i \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_j \right] \\ \psi_4 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_i \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}_j - \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_i \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}_j \right] \end{aligned} \quad \left. \begin{aligned} \mathcal{H}_{ex} \psi_n &= -\frac{1}{4} J_{ij} \psi_n \\ \text{для } n &= 2, 3, 4. \end{aligned} \right\}$$

Это знакомые синглетное и триплетное состояния двух электронных спинов. Заметим, что приемлемы лишь ортогональные комбинации трех последних.

Сами собственные значения легче получить, если использовать векторные свойства операторов спинов

$$(S_i + S_j)^2 = S_i^2 + S_j^2 + 2S_i \cdot S_j,$$

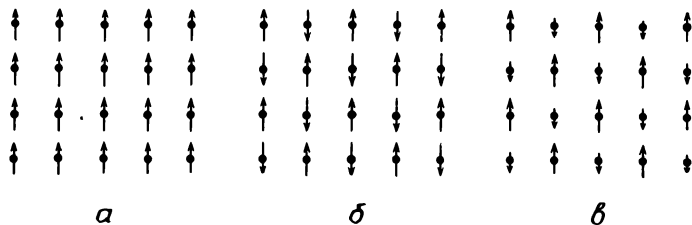
или

$$S_i \cdot S_j = \frac{1}{2} [(S_i + S_j)^2 - S_i^2 - S_j^2] = \frac{1}{2} S(S+1) - S_i(S_i+1),$$

где S — квантовое число, отвечающее полному спину и принимающее значение 1 или 0; S_i — квантовое число, отвечающее спину отдельного электрона, равному $1/2$. Отсюда немедленно следуют выписанные выше собственные значения. Соответствующие результаты в этом простом случае можно было бы получить и для электрон-электронного взаимодействия, хотя это и не столь просто.

Обратимся теперь к атомным спинам. Если представить себе решетку локализованных моментов, взаимодействующих друг с другом посредством гейзенберговских обменных сил, то можно сразу понять природу собственных состояний. Если обменные интегралы положительны, гамильтониан приводит к тому, что спины стремятся стать параллельными друг другу. Мы видели, что для двух электронов параллельная ориентация спинов отвечает собственному состоянию

гейзенберговского гамильтониана [см. (5.20)]. Поэтому мы можем схематически представить основное состояние системы с помощью его классического аналога, изображенного на фиг. 145, *а*. Оно,



Ф и г. 145. Состояния системы классических спинов со взаимодействием $-\sum_{i>j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j$.

Они дают представление о соответствующих состояниях системы квантовых спинов с тем же взаимодействием. *а* — положительные значения J_{ij} (ферромагнетик); *б* — отрицательные значения J_{ij} (антиферромагнетик); *в* — отрицательные значения J_{ij} , причем противоположно направленные спины имеют отличающиеся магнитные моменты (ферримагнетик).

конечно же, соответствует ферромагнитному состоянию. Если каждый атом представлен только своим спином, мы можем также убедиться в том, что это состояние соответствует квантовомеханическому собственному состоянию системы электронов с взаимодействием, связывающим лишь состояния с тем же полным спином.

Мы можем сделать предположение о природе состояния и в случае, когда обменный интеграл отрицателен и связывает лишь ближайшие спины. Гейзенберговское обменное взаимодействие приводит здесь к тому, что изображено на фиг. 145, *б* и что обычно соответствует представлению об антиферромагнитном состоянии. Необходимо, однако, отметить, что такое состояние не есть собственное состояние гейзенберговского гамильтониана, что можно усмотреть из соотношений (5.20). Действие гейзенберговского обменного гамильтониана на такое состояние приводит к перевороту соседних спинов по отношению к постулированному исходному состоянию. Поэтому истинное антиферромагнитное состояние намного сложнее, однако и в нем соседние спины преимущественно антипараллельны, как и в классическом состоянии, представленном на фиг. 145, *б*. Антиферромагнетизм свойствен оксидам переходных металлов. Во многих таких случаях взаимодействие между моментами ионов переходных металлов описывают с помощью представлений о *суперобмене*. Это — не прямое обменное взаимодействие между ионами переходных металлов через промежуточные ионы кислорода. Спин иона переходного металла поляризует соседний кислород, который в свою очередь взаимодействует с соседним ионом переходного металла. Во многих подобных случаях спины двух подрешеток лучше описывать как *наклоненные* друг относительно друга, а не просто антипарал-

лельные. Другая ситуация возникает в ферритах, где также имеется антиферромагнитная конфигурация, но величины моментов двух подрешеток не совпадают. Это приводит к возникновению полного намагничивания. Такое состояние называют *ферримагнитным*, и оно изображено на фиг. 145, в.

Гейзенберговский обменный гамильтониан оказывается очень эффективным и дает очень удобный формализм для описания и истинного антиферромагнитного основного состояния, и спиновых волн, и многих процессов рассеяния, связанных с магнитными ионами. Для выяснения некоторых простых свойств, оказывается, можно заменить гейзенберговский гамильтониан *моделью Изинга* или использовать приближение молекулярного поля.

Состояние совокупности спинов можно определить, задав компоненту каждого спина вдоль любой из осей. В *модели Изинга* гейзенберговский гамильтониан заменяют на

$$- \sum_{i>j} J_{ij} S_z(i) S_z(j),$$

т. е. ограничиваются последними слагаемыми в соотношениях (5.20). Представленное на фиг. 145, б антиферромагнитное состояние есть собственное состояние в модели Изинга. Кроме того, она оказывается полезной при статистическом изучении магнетизма. Она, однако, представляет собой приближение по отношению к гейзенберговскому обменному гамильтониану.

§ 5. ПРИБЛИЖЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛЯ И ФЕРРОМАГНИТНЫЙ ПЕРЕХОД

Еще в 1907 г. Вейсс предложил одну из наиболее ранних теорий ферромагнетизма, которая носит название *приближение молекулярного поля*. В то время, конечно, она была сугубо феноменологической и предшествовала уяснению того факта, что спины выстраиваются параллельно благодаря обменному взаимодействию. Полезно, однако, посмотреть, каким образом это приближение вытекает из гейзенберговского обменного гамильтониана. Мы хотим выяснить, как ведет себя спин отдельного атома в результате взаимодействия со всеми остальными атомами. Это можно сделать приближенно, если так же, как в п. 2 § 4 гл. IV, выделить самосогласованное поле

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{ex}} &= - \sum_{i>j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \approx - \sum_k \left(\sum_{i>k} J_{ik} \langle \mathbf{S}_i \rangle \cdot \mathbf{S}_k + \sum_{j<k} J_{kj} \mathbf{S}_k \cdot \langle \mathbf{S}_j \rangle \right) = \\ &= - \sum_k \mathbf{S}_k \cdot \left(\sum_i' J_{ik} \langle \mathbf{S}_i \rangle \right), \end{aligned} \quad (5.21)$$

где $\langle \mathbf{S}_j \rangle$ — среднее значение спина $\mathbf{S}_j$. В начальной форме гамильтониана стоит J_{ij} при $i > j$. В конечной мы положили $J_{ij} = J_{ji}$

при $j > i$. В ферромагнетике $\langle S_j \rangle$ — вектор, параллельный полному спину системы, в антиферромагнетике он параллелен или антипараллелен спину подрешетки. Сделав это приближение, мы заменили двухэлектронный оператор одноэлектронным. Положим теперь, что эта система обладает полным упорядоченным спином (ферромагнетик), который мы будем считать направленным вдоль оси z . Тогда если любой заданный спин S_i взаимодействует с настолько большим числом соседей, чтобы имело смысл статистическое описание (даже 8 или 12 ближайших соседей может быть достаточным), то взаимодействие i -го иона задается просто произведением его z -компоненты на поле, пропорциональное полной спиновой поляризации. Мы получаем выражение, очень похожее на модель Изинга, но в котором все эквивалентные ионы «видят» одно и то же поле.

Интересно отметить, что конечное выражение в (5.21) имеет ту же форму, что и гамильтониан взаимодействия магнитного момента иона с магнитным полем, т. е. $-\mu \cdot H$. Магнитный момент иона задается гиромагнитным отношением (или g -фактором, равным 2 для электрона), умноженным на магнетон Бора

$$\mu_0 = \frac{e\hbar}{2mc}$$

и умноженным еще на спин S . Удобно поэтому выразить взаимодействие (5.21) через эффективное магнитное поле H_I , называемое иногда *молекулярным*, а иногда *внутренним полем*. Полагая ось z направленной вдоль $\langle S_j \rangle$, получаем

$$\mathcal{H}_{\text{ex}} = - \sum_i (g\mu_0 S_i^z) H_I,$$

где

$$H_I = \frac{1}{g\mu_0} \sum_j' J_{ij} \langle S_j^z \rangle.$$

Заметим, что H_I пропорционально и параллельно намагниченности единицы объема

$$M_z = \frac{g \langle S_j^z \rangle \mu_0}{\Omega_0}.$$

Тогда можно ввести связывающий их феноменологический параметр

$$H_I = \lambda M. \quad (5.22)$$

Чтобы получить гамильтониан с учетом обмена в любом внешнем магнитном поле, к последнему нужно добавить молекулярное поле (5.22). В изотропной системе оба их можно считать направленными вдоль оси z , и гамильтониан с учетом взаимодействия с внешним полем принимает форму

$$\mathcal{H} = - \sum_i \mu_i^z (H + H_I), \quad (5.23)$$

где

$$\mu_i^z = g\mu_0 S_i^z.$$

Этот гамильтониан настолько прост, что легко найти собственные состояния системы как без внешнего поля, так и с ним.

Перейдем к вычислению намагниченности, а значит, и магнитной восприимчивости как функции температуры и приложенного поля. Намагниченность находится путем суммирования по единичному объему:

$$M = \sum_i \mu_i^z = N \langle \mu^z \rangle,$$

где N — число ионов на единицу объема. Используя гамильтониан (5.23) и соотношения обычной статистической механики, получаем

$$\langle \mu^z \rangle = \frac{\sum_{\mu_z} \mu_z e^{(H_I + H)\mu_z/KT}}{\sum_{\mu_z} e^{(H_I + H)\mu_z/KT}}, \quad (5.24)$$

где сумма по μ^z означает суммирование по всем возможным ориентациям спина. В классической механике это среднее по всем углам, в квантовой это сумма по $2S + 1$ состояниям. Для простоты мы вычислим среднее (5.24) для $S = 1/2$ и $g = 2$. Тогда $\mu^z = \pm \mu_0$ и

$$\langle \mu^z \rangle = \mu_0 \operatorname{th} \frac{(H + H_I) \mu_0}{KT} \quad (5.25)$$

Прежде чем приступить к вычислению молекулярного поля, интересно рассмотреть тот простой случай, в котором обменного поля нет:

$$H_I = 0.$$

Тогда полная намагниченность на единицу объема есть

$$M = N\mu_0 \operatorname{th} \frac{H\mu_0}{KT}.$$

При малых полях это дает

$$M = \frac{N\mu_0^2}{KT} H.$$

Множитель пропорциональности

$$\frac{N\mu_0^2}{KT}$$

есть *восприимчивость*. Будучи выраженным через

$$\langle \mu^2 \rangle = (2\mu_0)^2 S(S+1) = 3\mu_0^2,$$

это соотношение приводит к *закону Кюри* для магнитной восприимчивости

$$\chi = \frac{N \langle \mu^2 \rangle}{3KT}. \quad (5.26)$$

Он дает хорошую оценку для парамагнитной восприимчивости многих твердых тел с некомпенсированными моментами каждого иона. Обычно полученная из этого выражения восприимчивость очень мала. Полная поляризация на 1 кГс при комнатной температуре составляет величину порядка $2 \cdot 10^{-4}$.

Включим теперь молекулярное поле, выраженное через намагниченность, согласно соотношению (5.22). Тогда, используя соотношение (5.25), получаем уравнение

$$M = N\mu_0 \operatorname{th} \frac{(H + \lambda M)\mu_0}{KT}, \quad (5.27)$$

из которого должна быть найдена намагниченность M .

Если намагниченность опять мала, то гиперболический тангенс можно разложить в ряд по M и сразу решить получившееся уравнение. Мы найдем, что восприимчивость равна

$$\frac{N\mu_0^2}{KT - N\mu_0^2\lambda}.$$

Выразив ее опять через $\langle \mu^2 \rangle$, приходим к *закону Кюри—Вейсса*

$$\chi = \frac{N \langle \mu^2 \rangle}{3K(T - \theta)},$$

где введена температура Кюри

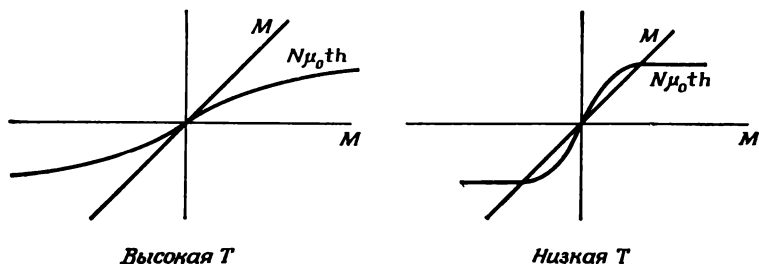
$$\theta = \frac{N \langle \mu^2 \rangle \lambda}{3K}.$$

Это выражение хорошо описывает магнитную восприимчивость ферромагнитных материалов выше температуры Кюри, где намагниченность мала. Однако оно приводит к расходящейся восприимчивости при приближении температуры к температуре Кюри. При этой температуре происходит фазовый переход, и мы должны уточнить наше решение уравнения (5.27). Это легко сделать графически.

На фиг. 146 мы изобразили правую и левую части уравнения (5.27). При этом внешнее поле положено равным нулю. При высоких температурах имеется только одно решение, отвечающее отсутствию намагниченности при нулевом внешнем поле. Наличие поля просто сдвигает кривую гиперболического тангенса влево или вправо и возникает парамагнетизм, отвечающий закону Кюри — Вейсса. При низких температурах, однако, имеется три решения — парамагнитное решение и два решения с ненулевой намагниченностью. Два последних описывают ферромагнетизм и соответствуют более

низкой энергии ¹⁾. Таким образом, когда температура опускается ниже температуры Кюри, возникает спонтанная намагниченность, что соответствует кооперативному переходу в ферромагнитное состояние.

Спонтанная намагниченность есть величина порядка той, которая отвечает всем одинаково ориентированным спином. (Они могут быть,



Ф и г. 146. Графическое решение уравнения для намагниченности M в отсутствие магнитного поля.

Пересечение кривых M и $N\mu_0 \text{th} (\lambda M \mu_0 / KT)$ дает самосогласованное значение намагниченности.

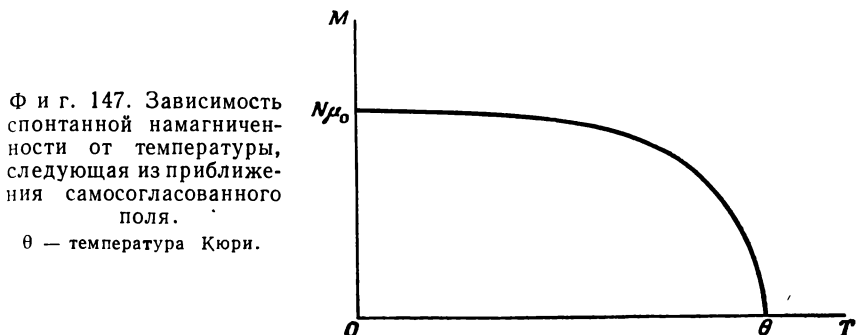
конечно, направлены как по, так и против оси z .) Решая уравнение (5.27) графически для разных температур, можно получить зависимость спонтанной намагниченности от температуры. Результат представлен на фиг. 147.

Ясно, что аналогичное рассмотрение можно провести и для антиферромагнетизма. Решетка делится на подрешетки: одну — со спином вверх, другую — со спином вниз. Далее предполагается, что спин данного атома находится под действием молекулярного поля другой подрешетки. Мы получаем два связанных уравнения для определения намагниченности подрешеток. Опять-таки возникает критическая температура, называемая в теории антиферромагнетизма *температурой Нееля*. Можно вычислить намагниченность как функцию приложенного магнитного поля и температуры. Ясно также, что этот формализм можно использовать для описания термодинамических свойств ферро- и антиферромагнетиков. В обоих случаях такое описание приближенное, но оно учитывает многие физические черты проблемы.

В последние годы изучались более точные приближения и особое внимание уделялось самому переходу. Вблизи температуры перехода возникают большие статистические флуктуации магнитного порядка, которые оказывают сильное воздействие на все свойства. Их рассмотрение формально совпадает с обсуждением в п. 5 § 10 соответствующих флуктуаций в сверхпроводниках. Нам просто

¹⁾ Точнее, свободной энергии. — Прим. ред.

удобнее рассмотреть этот вопрос не здесь, а там. Особо интенсивно обсуждается вопрос о *критических показателях*, который, однако, мы не будем детально освещать ни здесь, ни там. Один из таких показателей можно определить с помощью фиг. 147. Мы видим, что при приближении к критической температуре снизу намагниченность



обращается в нуль как $(\theta - T)^\beta$. Разлагая гиперболический тангенс в уравнении (5.27) по M при $H = 0$, можно легко получить, что критический показатель β равен $1/2$. Экспериментально найдено, что он ближе всего к $1/3$. Вычисления, использующие модель Изинга, также приводят к значению, близкому к $1/3$. Это было получено путем чрезвычайно сложных числовых расчетов и, кажется, не пролило много света на проблему. Однако интенсивная деятельность, направленная на выяснение критических показателей, описывающих поведение системы вблизи магнитного и многих других фазовых переходов, упорно продолжается.

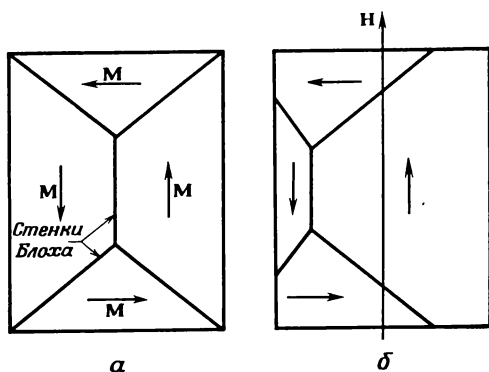
§ 6. НЕОДНОРОДНОСТИ

Учение о магнетизме включает и вопрос о свойствах неоднородных ферромагнетиков. Двумя такими неоднородностями, которые легко представлять себе классически, являются стенки Блоха и спиновые волны.

1. Стенки Блоха

Обычно ферромагнитный кристалл разбит *стенками Блоха* на *домены* с отличающимися ориентациями намагниченности. Это понятно с энергетической точки зрения, поскольку такое разбиение уничтожает внешнее магнитное поле, которое создалось бы при единой ориентации намагниченности. Такая конфигурация представлена на фиг. 148, *а*. Домены выстроены так, чтобы не было поля вне кристалла. Если приложить магнитное поле, то стенки Блоха

сдвинутся и, как показано на фиг. 148, б, возникает полное намагничивание. То, что представлено на фиг. 148, свойственно сильно



Ф и г. 148. Простая доменная структура ферромагнетика.

а — магнитный момент равен нулю; б — к кристаллу приложено магнитное поле, сдвигающее доменные стенки и вызывающее тем самым намагничивание всего образца.

анизотропным материалам, где намагниченность в пределах каждого домена стремится ориентироваться в каком-нибудь симметричном направлении.

Спины в стенке Блоха можно представлять себе повернутыми так, как это показано на фиг. 149. Такой конфигурации соответ-



Ф и г. 149. Стрелкам отвечают магнитные моменты отдельных атомов.

Переходная область между двумя доменами с противоположными направлениями намагниченности называется стенкой Блоха.

ствует увеличение энергии, которое можно описать как поверхностную энергию стенки Блоха. В отсутствие приложенных полей, однако, это увеличение энергии с лихвой компенсируется уменьшением энергии магнитного поля.

2. Спиновые волны

Возбужденные состояния магнитной системы также соответствуют появлению пространственной неоднородности. Низколежащее возбужденное состояние в ферромагнетике можно было бы представлять себе как переворот отдельного спина, что требует энергии $2\mu H_1$. Однако сразу видно, что такое состояние не есть собственное состояние гейзенберговского обменного гамильтониана. Для системы с взаимодействием между ближайшими соседями действие гамильтониана на состояние с каким-либо одним перевернутым спином

приводит к состоянию с перевернутыми спинами в соседних узлах. Мы можем тем не менее получить возбужденные состояния, очень близкие к собственным состояниям гейзенберговского гамильтониана, взяв линейную комбинацию ферромагнитных состояний, в каждом из которых один из спинов перевернут и которые берутся фазовыми множителями $e^{iq \cdot r_j}$, где r_j — координата перевернутого спина. Такое возбуждение называется *спиновой волной*, или, когда оно квантовано, *магноном*.

Более последовательно и очень просто можно описывать спиновые волны для линейной цепочки с взаимодействием ближайших соседей. Эта модель, подобно модели решеточных колебаний с постоянными силовыми константами, содержит основную физическую суть системы. (Более общее рассмотрение содержится в книге [2].) В этом случае гейзенберговский обменный гамильтониан (5.19) принимает следующую форму:

$$\begin{aligned} H &= -J \sum_i S_i \cdot S_{i+1} = \\ &= -J \sum_i \left[S_i^z S_{i+1}^z + \frac{1}{2} (S_i^+ S_{i+1}^- + S_i^- S_{i+1}^+) \right]. \end{aligned} \quad (5.28)$$

Найдем сначала основное состояние для взаимодействия, отвечающего ферромагнетизму, т. е. при $J > 0$. Ему соответствует такое состояние каждого иона, в котором $S_z = S$:

$$\Psi_0 = \prod_i |S\rangle_i.$$

Чтобы проверить, что это собственное состояние системы, подействуем на него гамильтонианом (5.28) и учтем при этом, что действие S_i^+ на Ψ_0 дает нуль, а действие S_i^z на Ψ_0 приводит к $S\Psi_0$. Тогда немедленно получаем

$$H\Psi_0 = -NJS^2\Psi_0,$$

где N — полное число ионов в цепочке. Энергия основного состояния

$$E_0 = -NJS^2.$$

Можно было бы искать возбужденные состояния как такие состояния, в которых z -компонента отдельного спина уменьшилась на 1. (Для спина $1/2$ это означало бы его «переворот».) Уменьшив компоненту n -го спина на единицу, мы приходим к состоянию

$$\Psi_n = S_n^- \Psi_0 = S_n^- \prod_i |S\rangle_i,$$

выписанному с точностью до нормировочного множителя. Это состояние, однако, не есть собственное состояние гамильтониана H ,

как на это уже указывалось ранее и в чем сейчас можно убедиться непосредственно:

$$H\Psi_n = -J(NS^2 - 2S)\Psi_n - JS(S_{n+1}^-\Psi_0 + S_{n-1}^-\Psi_0). \quad (5.29)$$

При выводе мы использовали правило коммутации (5.16):

$$S_{n+1}^- S_n^+ (S_n^- \Psi_0) = S_{n+1}^- S_n^- S_n^+ \Psi_0 + S_{n+1}^- 2S_n^z \Psi_0 = 0 + 2S(S_{n+1}^- \Psi_0).$$

Таким образом, из соотношения (5.29) видно, что результат действия H на Ψ_n сводится не только к умножению Ψ_n на константу, но и содержит дополнительные слагаемые, соответствующие уменьшению спина ближайших соседей.

Как это следует из трансляционной симметрии системы, возбужденные состояния можно представлять в форме

$$\Psi = \sum_n \Psi_n e^{iqan} = \sum_n S_n^- \Psi_0 e^{iqan}, \quad (5.30)$$

где a — расстояние между ионами. Нормировочный множитель здесь опущен. Можно проверить, что это собственное состояние гамильтониана H . Используя соотношение (5.29) и выражение (5.30), немедленно получаем

$$\begin{aligned} H\Psi &= -J(NS^2 - 2S)\Psi - JS \sum_n (S_{n+1}^- \Psi_0 e^{iqan} + S_{n-1}^- \Psi_0 e^{iqan}) = \\ &= -J(NS^2 - 2S)\Psi - JS(e^{-iqa} + e^{+iqa})\Psi. \end{aligned}$$

При вычислении двух сумм мы заменили индексы суммирования $n+1$ на n' и $n-1$ на n' соответственно. Таким образом, Ψ есть собственное состояние с зависящей от q энергией

$$E_q = E_0 + 2JS(1 - \cos qa) = E_0 + 4JS \sin^2 \frac{qa}{2}.$$

При малых q энергия возбуждений стремится к нулю как JSq^2a^2 в отличие от энергии, необходимой для переворота отдельного спина и равной $2JS$. При приближении q к границе зоны Бриллюэна она стремится к константе. Существование возбуждений со сколь угодно низкой энергией столь же важно для многих свойств ферромагнетика, как и различия между эйнштейновским и дебаевским приближениями для фононных спектров.

Поскольку энергия возбуждения квадратична по q при малых q , мы можем представлять себе такие возбуждения, как частицы, магноны, с эффективной массой m^* , определяемой равенством

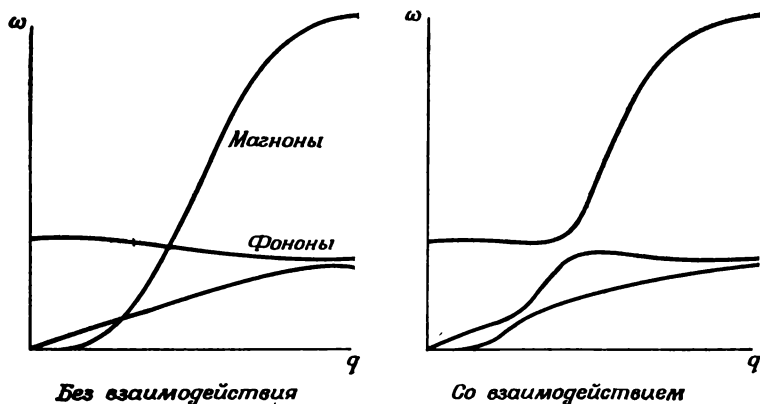
$$\frac{\hbar^2 q^2}{2m^*} = JSa^2 q^2.$$

Величина этой массы составляет примерно 10 масс электрона.

Интересно развить концепцию магнонов несколько дальше. Из соотношения (5.30) мы видим, что оператор

$$a_q^+ = A^+ \sum_j S_j^- e^{iq \cdot r_j}$$

порождает магнон с волновым вектором q , так как состояние $\Psi = a_q^+ \Psi_0$ содержит такое возбуждение. Здесь мы ввели множитель A^+ таким образом, чтобы волновая функция Ψ была нормированной



Ф и г. 150. Схематическое изображение дисперсионных кривых магнонов и фононов.

Кривая, относящаяся к магнонам, для наглядности сжата по вертикали в 10 раз.

(A^+ зависит от S и N), и произвели обобщение на случай трехмерной системы. Операторы a_q^+ и ему сопряженные a_q^- называются операторами рождения и уничтожения магнонов соответственно.

Можно убедиться в том, что магноны представляют собой почти бозевские частицы. Каждое слагаемое волновой функции

$$a_q^+ \Psi_0 = A^+ \sum_j S_j^- \prod_i |S_i\rangle$$

отличается от основного состояния всего лишь одним из N спиновых состояний. Поэтому повторное действие оператора a_q^+ приводит к состоянию $a_q^+ a_q^+ \Psi_0$, которое с точностью до ошибки порядка $1/N$ есть снова собственное состояние системы с энергией, отличающейся от энергии основного состояния на удвоенную энергию возбуждения, т. е. на величину порядка $1/N$. Таким образом, в каждой магнонной моде (т. е. для каждого q) можно говорить об n_q магнонах и энергии возбуждения $n_q E_q$ до тех пор, пока выполняется неравенство $n_q \ll N$. Ограничение на величину n_q следует, конечно, из ограничений на величину допустимого уменьшения z -компоненты спина каждого иона. Магнонные моды, подобно фононным, образуют сово-

купность возбуждений ферромагнитной системы. Таким образом, они дают возможность статистического описания термодинамических свойств ферромагнетиков. Подобным же образом магноны можно построить и для антиферромагнитных кристаллов [2] и на их основе — теорию термодинамических свойств. В обоих случаях эти возбуждения вносят вклад в теплоемкость. Ясно, что тепловое возбуждение магнонов в ферромагнетиках уменьшает величину намагниченности системы.

Магноны взаимодействуют с нейтронами из-за присущего последним магнитного момента, и их можно поэтому обнаружить с помощью дифракции нейтронов. Они взаимодействуют и с фононами вследствие того, что силы взаимодействия между ионами зависят от спина. Так как дисперсионные кривые магнонов и фононов пересекаются, что показано на фиг. 150, существуют области значений волновых векторов, где эти возбуждения сильно перемешаны.

Легко видеть, что включение направленного вдоль оси z магнитного поля приводит к сдвигу энергии магнонов на величину $2\mu_0 H$ (μ_0 — магнетон Бора), так как при появлении каждого магнонного возбуждения среднее значение z -компоненты полного спина системы уменьшается на единицу. Таким образом магнитное поле сдвигает кривые на фиг. 150.

§ 7. ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ МОМЕНТЫ

В последние годы очень интенсивно проводилось изучение свойств магнитных примесей, таких, как марганец и железо, растворенных в нормальных металлах, например в меди. Многие свободные ионы переходных металлов с частично заполненными d -оболочками имеют в основном состоянии нескомпенсированный электронный спин, а следовательно, и отличный от нуля магнитный момент. Проведенный нами анализ зон переходных металлов и резонансных состояний показал, что такие ионы, будучи растворенными в простых металлах, сохраняют в основном свои атомные характеристики. Поэтому можно ожидать, что они будут приводить к возникновению магнитных моментов в простых металлах, локализованных вблизи такой примеси. Так оно часто и бывает, и эти моменты дают вклад в парамагнитную восприимчивость и во многие другие свойства сплавов.

Следует заметить, что здесь мы выходим за рамки одноэлектронной зонной картины в том смысле, в котором мы до сих пор ее использовали. Нас интересуют как раз те ситуации, в которых неприменима теорема Купмэнса. Хотя эти состояния и можно рассматривать как резонансные, а не как локализованные, заполнение резонансного состояния со спином вверх может сдвигать энергию соответствующего резонанса со спином вниз выше энергии Ферми.

Резонансное d -состояние мы будем рассматривать в духе обсуждавшейся ранее псевдопотенциальной теории переходных металлов. Теперь, однако, мы добавим к гамильтониану слагаемое, отвечающее точному электрон-электронному взаимодействию. Кроме того, мы усовершенствуем теорию возмущений при изучении слагаемого, отвечающего гибридизации. Рассматривая сначала изолированный резонансный центр и проводя некоторые дополнительные упрощения гамильтониана, мы сможем описать резонансное взаимодействие более точно, чем это делалось раньше. Полученные результаты совпадают с прежними, когда резонансы далеки от энергии Ферми, но они справедливы и для резонанса, лежащего вблизи нее.

1. Образование локализованных моментов

Мы используем модель, данную Андерсоном [7]. Она призвана описать поведение примеси переходного металла в простом металле. Здесь мы получим ее как приближение в уравнении с псевдопотенциалом для переходного металла, которое было разработано намного позже и возникло фактически частично под влиянием модели Андерсона. Это приближение имеет то преимущество, что позволяет придать точный смысл входящим в модель Андерсона параметрам, а значит, и вычислить их.

Здесь удобно слегка видоизменить форму уравнения с псевдопотенциалом. В частности, мы желаем сделать псевдоволновую функцию ортогональной d -состоянию свободного иона; прежде мы этого не делали, но это всегда возможно. Кроме того, вклад внутренних оболочек мы включим в потенциал, так как он нас непосредственно не интересует. Тогда волновую функцию можно представить в виде точного разложения

$$|\psi\rangle = \sum_k a_k |k\rangle + \sum_d a_d |d\rangle, \quad (5.31)$$

но теперь функция

$$\varphi = \sum_k a_k |k\rangle$$

ортогональна к $|d\rangle$. Как и раньше, действие гамильтониана на d -состояние приводит к результату

$$(T + V)|d\rangle = E_d |d\rangle - \Delta |d\rangle,$$

где величины Δ и E_d были уже определены. Теперь можно подставить разложение (5.31) в уравнение на собственные значения

$$(T + V - E)|\psi\rangle = 0$$

и получить

$$\sum_k a_k (T + V - E) |k\rangle + \sum_d a_d (E_d - E - \Delta) |d\rangle = 0. \quad (5.32)$$

Умножим это уравнение слева на $\langle d |$, подействуем оператором $T + V$ налево и, замечая, что функция $|d\rangle$ ортогональна к $\sum_k a_k |k\rangle$, найдем

$$-\sum_k a_k \langle d | \Delta | k \rangle + a_d (E_d - E) = 0. \quad (5.33)$$

Подобным же образом умножим уравнение (5.32) слева на $\langle k |$ и воспользуемся уравнением (5.33), чтобы выразить возникающее при этом слагаемое

$$\sum_d a_d (E_d - E) \langle k | d \rangle.$$

Заменим сначала в (5.32) k на k' . Это даст

$$a_k \left(-\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \langle k | V | k \rangle + \sum_d \langle k | d \rangle \langle d | \Delta | k \rangle - E \right) + \\ + \sum_{k'} a_{k'} \left(\langle k | V | k' \rangle + \sum_d \langle k | d \rangle \langle d | \Delta | k' \rangle \right) - \sum_d a_d \langle k | \Delta | d \rangle = 0. \quad (5.34)$$

Поэтому если мы определим псевдопотенциал как

$$\langle k | \tilde{W} | k' \rangle = \langle k | V | k' \rangle + \sum_d \langle k | d \rangle \langle d | \Delta | k' \rangle$$

(это определение вследствие используемого здесь условия ортогональности несколько отличается от данного ранее) и положим

$$E_k = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \langle k | \tilde{W} | k \rangle,$$

то уравнение (5.34) примет форму

$$(E_k - E) a_k + \sum_{k'} \langle k | \tilde{W} | k' \rangle a_{k'} - \sum_d \langle k | \Delta | d \rangle a_d = 0. \quad (5.35)$$

До сих пор не было сделано никаких приближений. Уравнения (5.33) и (5.35) образуют алгебраическую систему уравнений, которые, будучи решенными точно, приводят к тем же собственным значениям, что и исходное уравнение Шредингера.

С этого момента мы опустим матричные элементы $\tilde{W}$, приводящие к возникновению зонной структуры, поскольку они нас не интересуют. Это допустимо, хотя и не вполне оправданно, так как тем самым мы выбрасываем все неэрмитовы слагаемые и, следовательно, все эффекты, связанные с неортогональностью переполненной системы функций. Однако при обсуждении проблемы псевдопотенциалов переходных металлов мы убедились в том, что имеется взаимно однозначное соответствие между оставшимися базисными состояниями и решениями задачи. Поэтому можно ожидать, что такое приближение имеет смысл. Кроме того, для простоты мы пре-

небрежем зависимостью матричных элементов Δ от k и будем считать величину $\langle k | \Delta | d \rangle$ параметром, равным Δ . Это приближение не принципиальное. Таким образом, уравнения (5.33) и (5.35) перейдут в уравнения, которые точно следуют из гамильтониана, имеющего вид

$$H = \sum_k E_k c_k^\dagger c_k + \sum_d E_d c_d^\dagger c_d - \sum_{k,d} (\Delta c_k^\dagger c_d + \Delta^* c_d^\dagger c_k).$$

До этого момента не имело смысла использовать формализм вторичного квантования. Теперь он окажется полезным. Мы вывели простое приближенное уравнение, содержащее гибридизацию. Все входящие в него параметры хорошо определены, и их можно получить, исходя из структуры рассматриваемого атома.

Теперь мы хотим добавить точное взаимодействие между электронами, находящимися в d -состояниях этого атома. Мы рассматриваем, в частности, только одно состояние и утверждаем, что имеется дополнительная энергия кулоновского взаимодействия U , если в свободном атоме заняты оба состояния — со спином вверх и со спином вниз. Известно, что такое слагаемое присутствует, и это мы уже обсуждали раньше. Следовательно, взаимодействие возникнет и в металле, коль скоро заняты оба состояния $|d+\rangle$ и $|d-\rangle$ (здесь знаки $+$ и $-$ означают спин). В нашей модели отвечающие такому заполнению операторы суть

$$n_{d+} = c_{d+}^\dagger c_{d+} \quad \text{и} \quad n_{d-} = c_{d-}^\dagger c_{d-}.$$

Заметим, что здесь это сделано точнее, чем в атоме, благодаря нашему требованию ортогональности. Таким образом, к гамильтониану добавляется дополнительное слагаемое

$$U n_{d+} n_{d-}.$$

Коэффициент U , так же как и другие параметры гамильтониана, можно получить исходя из волновых функций свободного атома. В результате мы приходим к *гамильтониану Андерсона*, который был им постулирован из интуитивных соображений:

$$H = \sum_{k,\sigma} E_k n_{k\sigma} + E_d (n_{d+} + n_{d-}) + U n_{d+} n_{d-} - \Delta \sum_{k,\sigma} (c_{k\sigma}^\dagger c_{d\sigma} + c_{d\sigma}^\dagger c_{k\sigma}). \quad (5.36)$$

Мы положили параметр Δ действительным и записали

$$c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} = n_{k\sigma},$$

где σ — спиновый индекс.

Пренебрежем сначала слагаемым, отвечающим гибридизации, положив $\Delta = 0$. Предположим далее, что $E + U$ лежит выше энергии Ферми простого металла, хотя E и лежит ниже. Тогда ясно, что в основном состоянии системы будут заняты все состояния k

с энергией E_k , меньшей энергии Ферми, и лишь одно d -состояние. Это основное состояние вырождено, поскольку занятым может быть либо состояние $|d + \rangle$, либо состояние $|d - \rangle$. Таким образом, локализованный момент d -состояния может давать вклад в парамагнетизм и приводить к закону Кюри (5.26).

Учет гибридизации делает задачу намного более сложной. Занятая d -орбиталь, скажем $d+$, гибридизируется с состояниями зоны проводимости, и среднее значение n_{d+} оказывается несколько меньшим единицы. Подобным же образом гибридизируется и незаполненное d -состояние, так что среднее значение n_{d-} оказывается большим нуля. В чистых переходных металлах именно эти состояния приводят к обсуждавшемуся в § 2 ферромагнетизму зонных электронов. Здесь мы имеем дело с отдельной примесью и можем описывать волновые функции с помощью фаз. Резонанс со спином вверх лежит ниже энергии Ферми, а резонанс со спином вниз — выше.

Без учета гибридизации операторы n_d равны либо нулю, либо единице, и задача по существу сводится к задаче о невзаимодействующих частицах. При учете гибридизации слагаемое, отвечающее кулоновскому взаимодействию, делает проблему существенно многочастичной. Ее, однако, можно решить в приближении самосогласованного поля. При рассмотрении состояния со спином вверх оператор n_{d-} в кулоновском слагаемом мы заменяем его средним значением. Это приближение совершенно аналогично используемой при вычислениях зонной структуры замене кулоновского взаимодействия потенциалом, отвечающим средней плотности заряда всех других электронов. Тогда гамильтониан (5.36) для состояний со спином вверх принимает форму

$$H_+ = \sum_k E_k n_{k+} + (E_d + U \langle n_{d-} \rangle) n_{d+} - \Delta \sum_k [c_{k+}^\dagger c_{d+} + c_{d+}^\dagger c_{k+}].$$

Этот гамильтониан имеет одноэлектронные собственные состояния

$$|\psi_k\rangle = (ac_k^\dagger + bc_d^\dagger)|0\rangle, \quad (5.37)$$

где a и b — функции только от k . Таким образом, задача для каждой спиновой ориентации в точности сводится к той, которая уже решалась в связи с уравнением с псевдопотенциалом для переходных металлов в § 9 гл. II. Но теперь мы хотим провести суммирование по всем занятым состояниям для того, чтобы найти, например, величину $\langle n_{d-} \rangle$.

С этого момента мы встаем на путь интуитивных рассуждений. Анализ можно сделать и более строго [7] с помощью описанных в п. 3 § 10 гл. II одноэлектронных функций Грина. Результаты, однако, оказываются теми же самыми.

Сначала мы будем искать собственные состояния гамильтониана (5.37), рассматривая слагаемое, отвечающее гибридизации, как

возмущение. Для состояния, которое в нулевом порядке отвечает состоянию зоны проводимости, в первом порядке

$$a = 1 \quad \text{и} \quad b_{\pm} = -\frac{\Delta}{E_k - E_{d\pm}}.$$

Индекс при b означает спин рассматриваемого состояния и

$$E_{d\pm} = E_d + U \langle n_d \rangle,$$

т. е. представляет собой фактическую энергию состояния $d \pm$.

Вычислим, например, величину $\langle n_{d+} \rangle$, для чего просуммируем квадрат амплитуды при d -компоненте, b_+^2 , по всем занятым состояниям. Наше приближенное выражение для $b_{\pm}$ в низшем порядке по Δ годится всюду, за исключением той области, где энергетический знаменатель приближается к нулю. В отличие от суммирования, проводимого для вычисления электронной плотности или полной энергии, суммирование b_+^2 приводит к расходящемуся результату. Чтобы избежать расходимости, добавим в знаменатель малую положительную константу ε^2 :

$$b_+^2 = \frac{\Delta^2}{(E_k - E_{d-})^2 + \varepsilon^2},$$

причем такую, чтобы она стремилась к нулю при стремлении к нулю Δ и это выражение было правильным в низшем порядке по Δ вдали от резонанса. Мы можем найти величину ε точно, потребовав, чтобы интегрирование вблизи резонанса приводило к той же плотности состояний, что и действие дополнительного состояния в пределе стремящегося к нулю параметра Δ . При выполнении этого требования мы, проведя суммирование по всем волновым векторам, получим как вклад состояний d -типа, так и вклад состояний k -типа. Таким образом,

$$\begin{aligned} \lim_{\varepsilon, \Delta \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\Delta^2 n(E) dE}{(E - E_{d-})^2 + \varepsilon^2} &= \lim_{\varepsilon} \frac{\Delta^2 n(E_{d-})}{\varepsilon} \operatorname{arctg} \frac{E - E_{d-}}{\varepsilon} \Big|_{-\infty}^{+\infty} = \\ &= \frac{\Delta^2 \pi n(E_{d-})}{\varepsilon} = 1, \end{aligned}$$

где пределы интегрирования выбраны чуть выше и чуть ниже E_{d-} . Фактически мы можем пренебречь изменением плотности состояний во всей области интересующих нас энергий. Тогда для состояний и со спином вверх и со спином вниз получим

$$\varepsilon = \Delta^2 \pi n(E_F).$$

Зная ε , можно немедленно найти и $\langle n_{d+} \rangle$:

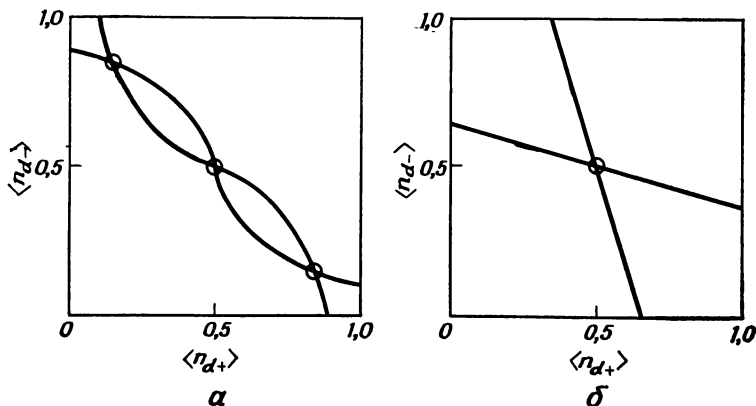
$$\langle n_{d+} \rangle = \int_{-\infty}^{E_F} b_+^2(E) dE = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{E_F} \frac{\varepsilon dE}{(E - E_{d-})^2 + \varepsilon^2} =$$

$$= \frac{1}{\pi} \arctg \frac{E_d - E_F}{\varepsilon}. \quad (5.38)$$

Аналогичное выражение получается и для $\langle n_{d-} \rangle$. Уравнения, которые должны быть решены самосогласованным образом, имеют вид

$$\begin{aligned} \langle n_{d+} \rangle &= \frac{1}{\pi} \arctg \frac{E_d - E_F + \langle n_{d-} \rangle U}{\varepsilon}, \\ \langle n_{d-} \rangle &= \frac{1}{\pi} \arctg \frac{E_d - E_F + \langle n_{d+} \rangle U}{\varepsilon}. \end{aligned} \quad (5.39)$$

Те приближения, которые мы использовали ранее при рассмотрении псевдопотенциалов переходных металлов, отвечают членам низшего порядка по ε в разложении $\arctg$ в этих уравнениях. Все



Ф и г. 151. Зависимость $\langle n_{d-} \rangle$ от $\langle n_{d+} \rangle$, получаемая в приближении самосогласованного поля [7].

- а) $U = 5\varepsilon$ и $E_F - E_d = 2,5\varepsilon$. В этом случае возникают три решения, два из которых отвечают локализованному моменту.
 б) $U = \varepsilon$ и $E_F - E_d = 0,5\varepsilon$. Существует только одно решение $\langle n_{d-} \rangle = \langle n_{d+} \rangle$, и локализованного момента нет.

остальные слагаемые в разложении $\arctg$ в (5.39) устраняют ту расходимость, которая появляется, когда резонанс оказывается вблизи энергии Ферми, и результат (5.39) имеет смысл при всех энергиях.

Эти уравнения легко решить графически, если построить кривые зависимости $\langle n_{d-} \rangle$ от $\langle n_{d+} \rangle$ и $\langle n_{d+} \rangle$ от $\langle n_{d-} \rangle$ и искать их пересечение. На фиг. 151 сделано такое построение для двух наборов значений параметров. На фиг. 151, а расщепление d -состояния велико, а невозмущенное d -состояние лежит заметно ниже энергии Ферми. Можно видеть, что наинизшая энергия отвечает тем пересечениям, которым соответствуют не равные друг другу моменты. Третьему пересечению отвечает локальный максимум энергии. В низшем энергетическом состоянии локальный момент задается раз-

$$\langle n_{d+} \rangle - \langle n_{d-} \rangle$$

и равен $\pm 0,644$ магнетона Бора.

Малому значению параметра U отвечает фиг. 151, б; в этом случае невозмущенное состояние лежит ближе к энергии Ферми. Имеется только одно решение, и ему отвечает равный нулю момент.

Мы видим, что образование локализованного момента представляет собой коллективный эффект, требующий того, чтобы параметры лежали в нужной области. Он возникает как следствие присутствия взаимодействия $Un_{d+}n_{d-}$ в гамильтониане. Интересно также отметить, что, хотя мы исходили из локализованного d -состояния, величина локализованного момента оказалась нецелым числом. Нецелочисленное значение момента свойственно обычно не только магнитным примесям, но и чистым магнитным кристаллам, таким, как железо. Мы могли видеть, каким образом формируются нецелочисленные моменты в чистых материалах, когда обсуждали вопрос о ферромагнетизме зонных электронов. Мы могли бы, с другой стороны, описывать чистые материалы, представляя себе, что сначала формируются локализованные на каждом атоме моменты, а уж затем происходит размытие в зоны.

Такая точка зрения позволяет избежать неприятностей при интерпретации оптических свойств и фотоэлектронной эмиссии ферромагнитных металлов вблизи температуры Кюри. Вначале мы предполагали, что возникновение ферромагнетизма при температуре Кюри сопровождается изменениями зонной структуры от той, которая соответствует немагнитному состоянию (фиг. 144, а), до магнитной зонной структуры (фиг. 144, в). Столь значительные изменения сказались бы на оптических свойствах, чего, однако, не наблюдается. Теперь становится ясным, что даже при температуре, превышающей температуру Кюри, в материале сохраняются локализованные на каждом атоме моменты, которые оказываются не упорядоченными, как в ферромагнитном состоянии, а разупорядоченными. Таким образом, даже выше температуры Кюри плотность состояний примерно соответствует зонной структуре на фиг. 144, в, а не фиг. 144, а. Разупорядочение несколько искажает зоны подобно тому, как это происходит в жидкостях, но не оказывает существенного влияния на их энергии, характерные ширины и количество состояний, которые в них содержатся. Можно ожидать, что сдвиги в плотности состояний имеют величину порядка $K\theta$ (т. е. порядка 0,01—0,1 эВ), а не U (т. е. порядка 1 эВ). Отметим, наконец, что в условиях, когда локализованные моменты уже образовались, но величина U слишком мала, система оказывается «мягкой» относительно появления флуктуаций локального спина, т. е. для их возбуждения необходима малая энергия. Соответствующие нулевые флуктуации спиновой плотности велики и называются *парамагнонами*.

2. Взаимодействие Рудермана — Киттеля

Выше мы показали, что при благоприятных обстоятельствах на изолированных примесях в простых металлах может возникнуть локализованный момент. Это коллективный эффект, появляющийся вследствие взаимодействия двух электронов, центрированных на одном ионе. Разумно представить себе далее, что если в системе имеется много таких локализованных моментов, то из-за возможного взаимодействия между ними существует вероятность их коллективного упорядочения.

Между магнитными моментами отдельных примесей имеется, конечно, прямое магнитное взаимодействие. Оно, однако, всегда очень мало. Взаимодействие между моментами возникает и вследствие электрон-электронного взаимодействия. Физически такое взаимодействие связано с тем, что электрон проводимости, рассеиваясь на одной примеси, чувствует связанный с ней локализованный спин, и затем переносит информацию об этом спине к другой примеси и рассеивается на ней в соответствии с ее локализованным моментом. Чтобы понять этот эффект в больших деталях, рассмотрим сначала взаимодействие электрона с одной примесью.

s — d-взаимодействие. Обратимся, во-первых, к слагаемым, появляющимся из-за электрон-электронного взаимодействия. Воспользуемся выражением (4.28):

$$V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 \\ \mathbf{k}_3 \mathbf{k}_4}} \langle \mathbf{k}_4, \mathbf{k}_3 | V | \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_1 \rangle c_{\mathbf{k}_4}^{\dagger} c_{\mathbf{k}_3}^{\dagger} c_{\mathbf{k}_2} c_{\mathbf{k}_1}, \quad (5.40)$$

где

$$\begin{aligned} & \langle \mathbf{k}_4, \mathbf{k}_3 | V | \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_1 \rangle = \\ & = \int d^3 r_1 d^3 r_2 \psi_{\mathbf{k}_4}^*(\mathbf{r}_1) \psi_{\mathbf{k}_3}^*(\mathbf{r}_2) V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \psi_{\mathbf{k}_2}(\mathbf{r}_2) \psi_{\mathbf{k}_1}(\mathbf{r}_1). \end{aligned} \quad (5.41)$$

Нас интересуют такие процессы, в которых происходит рассеяние электрона проводимости, а *d*-состояние остается занятым как до, так и после акта рассеяния. Таким образом, одно из состояний $\mathbf{k}_4, \mathbf{k}_3$ и одно из состояний $\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_1$ должно быть *d*-состоянием. Поэтому в качестве *d*-состояния мы выберем $\mathbf{k}_2$, а в качестве состояния из зоны проводимости выберем $\mathbf{k}_1$ и выбросим множитель $1/2$ перед всем взаимодействием. Так как потенциал взаимодействия $V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)$ не зависит от спина, спины состояний $\mathbf{k}_4$ и $\mathbf{k}_1$ должны совпадать со спинами $\mathbf{k}_3$ и $\mathbf{k}_2$. Имеются восемь типов слагаемых, четыре из которых представлены в табл. 3.

Таблица 3

Матричные элементы, вносящие вклад в $s-d$ -взаимодействие

$\langle k_4, k_3 V k_2, k_1 \rangle c_{k_4}^+ c_{k_3}^+ c_{k_2} c_{k_1}$	Состояние $c_{d+}^+ c_{k+}^+ 0 \rangle$	Состояние $c_{d-}^+ c_{k+}^+ 0 \rangle$
$V_1(k', k) c_{d+}^+ c_{k+}^+ c_{d+} c_{k+}$	$-V_1(k', k) c_{d+}^+ c_{k+}^+ 0 \rangle$	0
$V_2(k', k) c_{k+}^+ c_{d+}^+ c_{d+} c_{k+}$	$+V_2(k', k) c_{d+}^+ c_{k+}^+ 0 \rangle$	0
$V_1(k', k) c_{d+}^+ c_{k-}^+ c_{d-} c_{k+}$	0	$-V_1(k', k) c_{d+}^+ c_{k-}^+ 0 \rangle$
$V_2(k', k) c_{k+}^+ c_{d-}^+ c_{d-} c_{k+}$	0	$V_2(k', k) c_{d-}^+ c_{k+}^+ 0 \rangle$

+ члены, полученные обращением всех спинов.

Оставшиеся четыре получаются обращением всех спинов. Следует обратить внимание на то, что имеется два различных типа матричных элементов, совпадающих лишь в случае контактного взаимодействия

$$V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = V_0 \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2).$$

Используя соотношение (5.20), легко показать, что оператор

$$V_{sd} = \sum_{\substack{k, k' \\ \sigma, \sigma'}} c_{k'\sigma'}^+ \left[-2V_1(k', k) S_d \cdot S_c - \frac{V_1(k', k)}{2} \delta_{\sigma\sigma'} + V_2(k', k) \delta_{\sigma\sigma'} \right] c_{k\sigma} \quad (5.42)$$

приводит к тому же результату, что и оператор (5.40), если последний действует на состояния

$$c_{d+}^+ c_{k+}^+ | 0 \rangle \text{ и } c_{d-}^+ c_{k+}^+ | 0 \rangle$$

или состояния, получающиеся из них обращением всех спинов. Чтобы убедиться в этом, необходимо пояснить правила действия всех операторов. Оператор спина S_d действует на спиновые координаты d -состояний и коммутирует с операторами c , c^+ и S_c , которые действуют на подпространстве электронов проводимости. Оператор S_c можно разложить по компонентам S_c^+ , S_c^- и S_c^z . Тогда в комбинациях типа $c_{k'\sigma'}^+ S_c^+ c_{k\sigma}$ оператор S_c^+ увеличивает индекс σ . Используя соотношение (5.12), получаем

$$\sum_{\sigma, \sigma'} c_{k'\sigma'}^+ S_c^+ c_{k\sigma} = c_{k'+}^+ c_{k-}. \quad (5.43)$$

Подобным же образом

$$\sum_{\sigma, \sigma'} c_{k'\sigma'}^+ S_c^- c_{k\sigma} = c_{k'+}^+ c_{k+}, \quad (5.44)$$

$$\sum_{\sigma, \sigma'} c_{k'\sigma}^* S_c c_{k\sigma} = \frac{1}{2} (c_{k'+}^* c_{k+} + c_{k'-}^* c_{k-}). \quad (5.45)$$

Два последних слагаемых в выражении (5.42) не зависят от спинов каждого из состояний и, следовательно, сохраняют спины каждого из них в отдельности. Они имеют ту же форму, что и члены, возникающие от простого потенциала. Первое слагаемое имеет форму обменного гамильтониана Гейзенберга

$$V_{sd} = -\frac{1}{N} \sum_{\substack{k, k' \\ \sigma, \sigma'}} J(k', k) c_{k'\sigma}^* S_d \cdot S_c c_{k\sigma} \quad (5.46)$$

и носит название $s-d$ -обменного взаимодействия, причем величины J выражаются через электрон-электронное взаимодействие. Мы ввели множитель, равный обратному числу имеющихся электронов, так чтобы J не зависело от размеров системы. J имеет размерность энергии и составляет величину порядка электронвольта. Выражение (5.46) будет использовано далее для нахождения взаимодействия между моментами различных ионов, а слагаемое с $V_2(k', k)$, приводящее к рассеянию, будет опущено, поскольку к указанному взаимодействию оно не приводит.

Взаимодействие между моментами. Начальный вывод взаимодействия, которое мы желаем получить, относился непосредственно к случаю ядерных моментов [8]. Но он основывался на выражении, имеющем форму (5.46), поэтому результаты оказываются совершенно аналогичными.

До сих пор речь шла об одном локализованном состоянии. Теперь нужно ввести зависимость взаимодействия между двумя моментами от их взаимного расположения. Вернемся для этого к выражению (5.41), взяв в качестве волновых функций зоны проводимости плоские волны, а для d -состояний — соответствующие d -функции, центрированные на ионе в узле $\mathbf{R}$. Воспользовавшись таблицей матричных элементов, величину $V_1(k', k)$ можно записать в виде

$$\begin{aligned} V_1(k', k) &= \frac{1}{\Omega} \int d^3r_1 d^3r_2 \psi_d^*(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}) e^{-ik' \cdot \mathbf{r}_2} V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \psi_d(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}) e^{ik \cdot \mathbf{r}_1} = \\ &= e^{-i(k' - k) \cdot \mathbf{R}} \frac{1}{\Omega} \int d^3r_1 d^3r_2 \psi_d^*(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}) e^{-ik' \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{R})} V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \times \\ &\quad \times \psi_d(\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}) e^{ik \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{R})}. \end{aligned}$$

Последний интеграл уже не зависит от $\mathbf{R}$, а вся зависимость сосредоточена в стоящем перед ним фазовом множителе. Таким образом,

$$J(k', k; \mathbf{R}) = e^{-i(k' - k) \cdot \mathbf{R}} J(k', k),$$

что совпадает с ранее полученным результатом при $\mathbf{R} = 0$.

Найдем теперь сдвиг энергии системы в низшем порядке по V_{sd} . Ясно, что такой сдвиг появится лишь во втором порядке теории возмущений, где каждый из двух матричных элементов относится к одной из примесей. Он имеет вид

$$\delta E = \sum_i \frac{\langle 0 | V_{sd}(\mathbf{R}_1) | i \rangle \langle i | V_{sd}(\mathbf{R}_2) | 0 \rangle}{E_0 - E_i} + \sum_i \frac{\langle 0 | V_{sd}(\mathbf{R}_2) | i \rangle \langle i | V_{sd}(\mathbf{R}_1) | 0 \rangle}{E_0 - E_i},$$

где $\mathbf{R}_1$ и $\mathbf{R}_2$ — координаты двух примесей, $|0\rangle$ — исходное основное состояние, а $|i\rangle$ — промежуточное состояние.

Обе суммы дают одинаковые результаты, поэтому мы вычислим лишь первую и умножим ее затем на 2. Используя выражение (5.46), получаем

$$\delta E = \frac{2}{N^2} \sum_{\substack{\mathbf{k}, \mathbf{k}' \\ \sigma, \sigma'}} \frac{J(\mathbf{k}, \mathbf{k}') J(\mathbf{k}', \mathbf{k})}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'}} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot (\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1)} \times \\ \times \langle 0 | c_{\mathbf{k}\sigma}^+ (S_{d_1} \cdot S_c) c_{\mathbf{k}'\sigma} c_{\mathbf{k}'\sigma'}^+ (S_{d_2} \cdot S_c) c_{\mathbf{k}\sigma} | 0 \rangle,$$

где S_{d_1} и S_{d_2} — спинные операторы, относящиеся к локальным состояниям в узлах $\mathbf{R}_1$ и $\mathbf{R}_2$ соответственно.

Произведение операторов уничтожения и рождения ограничивает суммирование по $\mathbf{k}$ областью ниже, а по $\mathbf{k}'$ — выше энергии Ферми. Можно, однако, суммировать по всем $\mathbf{k}'$, так как для $\mathbf{k}'$, меньших фермиевского импульса, каждая пара состояний $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2$ появляется один раз как $\mathbf{k}, \mathbf{k}'$ и один раз как $\mathbf{k}', \mathbf{k}$. Вследствие же изменения знака энергетического знаменателя соответствующие им слагаемые взаимно уничтожаются. (Таким образом, принцип Паули не сказывается на результате вычисления поправки второго порядка; это, однако, не относится к случаю рассеяния, рассматриваемому в следующем параграфе.)

Вычислять произведение спинных операторов удобнее, если представить его в форме

$$(S_d \cdot S_c) = \left[S_d^z \cdot S_c^z + \frac{1}{2} (S_d^+ S_c^- + S_d^- S_c^+) \right].$$

Электроны проводимости в состоянии $|0\rangle$ имеют точно определенные спины. Оператор S_c^+ , содержащийся во втором множителе выражения

$$(S_{d_1} \cdot S_c) (S_{d_2} \cdot S_c),$$

действуя, скажем, на электронное состояние со спином вверх, дает нуль, а оператор S_c^- , который входит только в комбинации с S_c^+ в первый множитель, дает величину

$$\frac{1}{4} S_{d_1}^- S_{d_2}^+ (S_c^+ S_c^-) = \frac{1}{4} S_{d_1}^- S_{d_2}^+.$$

Аналогичным образом произведения операторов S_c^z дают

$$S_{d_1}^z S_{d_2}^z S_c^z S_c^z = \frac{1}{4} S_{d_1}^z S_{d_2}^z.$$

Учитывая вклад состояний со спином вниз, в результате получаем

$$\begin{aligned} \langle 0 | (S_{d_1} \cdot S_c) (S_{d_2} \cdot S_c) | 0 \rangle &= \langle 0 | \frac{1}{4} S_{d_1}^- S_{d_2}^+ + \\ &+ \frac{1}{4} S_{d_1}^+ S_{d_2}^- + \frac{1}{2} S_{d_1}^z S_{d_2}^z | 0 \rangle = \frac{1}{2} \langle 0 | S_{d_1} \cdot S_{d_2} | 0 \rangle. \end{aligned}$$

Это выражение зависит только от спинов d -состояний, и его можно вынести из-под знака суммы по k и k' . Заменяя k' на $k + q$, получаем

$$\delta E = \langle 0 | S_{d_1} \cdot S_{d_2} | 0 \rangle \sum_q \frac{e^{-iq \cdot (R_2 - R_1)}}{N^2} \sum_{k < k_F} \frac{J(k, k+q) J(k+q, k)}{\epsilon_k - \epsilon_{k+q}}. \quad (5.47)$$

Суммирование по спинам электронов здесь уже проведено.

С точностью до зависящего от спинов множителя перед суммами это выражение имеет ту же форму, что и выражение для непрямого взаимодействия между ионами, получаемое с помощью метода псевдопотенциалов и определяемое выражениями (4.63) и (4.64) в § 5 гл. IV. Чтобы убедиться в этом, представим себе, что речь идет об одновалентном металле, где число электронов N совпадает с числом ионов. Вычисленный для двух примесей структурный фактор

$$S^*(q) S(q) = \left(\frac{1}{N^2} \right) (2 + e^{-iq \cdot (R_2 - R_1)} + e^{-iq \cdot (R_1 - R_2)})$$

совпадает с соответствующим структурно зависящим фактором в выражении (5.47). Тогда, если величине $J(k + q, k)/2$ сопоставить $\langle k + q | w | k \rangle$, становится ясным, что выражения идентичны.

Проведя это сравнение, мы можем немедленно заключить, что связь между моментами осуществляется за счет *непрямого обменного взаимодействия*, зависящего от расстояния между ионами R . Из соотношения (4.68) сразу же следует асимптотическая форма этого взаимодействия при больших R :

$$V_{\text{ind}}(R) \sim \frac{9\pi}{4E_F} J(-k_F, k_F)^2 \frac{\cos 2k_F R}{(2k_F R)^3} \langle 0 | S_{d_1} \cdot S_{d_2} | 0 \rangle.$$

Таким образом, в гамильтониан ионов добавляется слагаемое

$$\frac{1}{2} \sum_{ij} V_{\text{ind}}(R_i - R_j)$$

с $\langle 0 | S_{d_1} \cdot S_{d_2} | 0 \rangle$, замененным на $S_{d_1} \cdot S_{d_2}$. В соответствующем выражении, полученном Киттелем [2], фигурирует не зависящая от волновых векторов величина J , связанная с нашей величиной

$J(k', k)$ соотношением

$$J = \frac{\Omega J(k', k)}{N}.$$

Мы нашли, что между локализованными моментами возникает осциллирующее обменное взаимодействие, причем, сравнив его с псевдопотенциальным межзонным взаимодействием, можно заключить, что оно способствует параллельной ориентации спинов ближайших соседей. Из-за осцилляций, однако, такое взаимодействие может приводить к сложной антиферромагнитной структуре [9].

3. Эффект Кондо

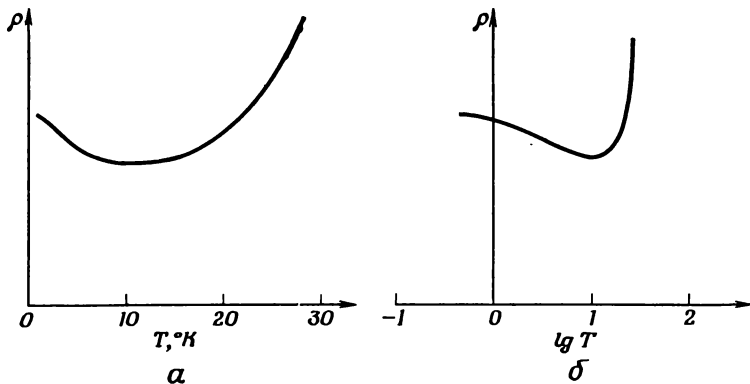
В п. 2 настоящего параграфа мы видели, как взаимодействие между электронами проводимости и локализованными моментами может привести к гейзенберговскому обменному взаимодействию между последними. Мы видели, каким образом это взаимодействие сдвигает энергию электронов и вызывает не прямое взаимодействие между двумя локализованными моментами в металле. Не вызывает, конечно, сомнений, что это взаимодействие обуславливает и рассеяние электронов проводимости, давая вклад в сопротивление. Такое рассеяние в отличие от рассеяния на обычном потенциале может приводить к перевороту спина электрона. Будучи, однако, вычисленными в низшем порядке, такие процессы приводят к простой добавке к сопротивлению.

Кондо [10] обратил внимание на то, что в высших порядках теории возмущений ситуация с рассеянием не столь проста. При получении взаимодействия Рудермана — Киттеля мы отмечали, что во втором порядке принцип Паули не играет роли для промежуточного состояния. Это обстоятельство, характерное для физики твердого тела. При вычислении же рассеяния электронов на локализованных моментах соответствующие эффекты, возникающие из-за принципа Паули, не пропадают. Кондо показал, что во втором порядке они приводят к расходимости вероятности рассеяния для электронов с энергией, очень близкой к энергии Ферми. Это в свою очередь приводит к бесконечно возрастающему сопротивлению при стремящейся к нулю температуре. Такой механизм может объяснить давно известный и загадочный минимум в зависимости сопротивления от температуры (фиг. 152) для сплавов, содержащих локализованные моменты.

Конечно, возникновение расходимости во втором порядке теории возмущений указывает на ее неприменимость при описании соответствующего явления и ставит под сомнение такого рода вычисления. После появления работы Кондо было предпринято много усилий для того, чтобы с помощью сложной техники найти правильное выражение для вероятности рассеяния. Однако возникновение рас-

ходимости, подобное возникновению неустойчивости относительно образования куперовских пар, которую мы обсудим в следующем параграфе в связи со сверхпроводимостью, отражает самую суть проблемы, и мы вкратце остановимся на ней.

Мы опять воспользуемся $s-d$ -взаимодействием, задаваемым соотношением (5.46). Для простоты, однако, мы не будем учитывать



Ф и г. 152. a — схематическое изображение зависимости сопротивления ρ от температуры, минимум которого теперь связывают с эффектом Кондо; $б$ — зависимость сопротивления от логарифма температуры, иллюстрирующая линейную связь между ρ и $\lg T$.

При самых низких температурах сопротивление оказывается меньше того, которое задается прямой $\rho = \lg T$.

зависимость J от k' и k . Раскрыв произведение $S_d \cdot S_c$, получим

$$V_{sd} = -\frac{J}{N} \sum_{\substack{k, k' \\ \sigma, \sigma'}} c_{k'\sigma'}^+ \left[\frac{1}{2} (S_d^+ S_c^- + S_d^- S_c^+) + S_d^z S_c^z \right] c_{k\sigma}.$$

Мы хотим написать матричный момент второго порядка, связывающий состояния k, σ и k', σ' . Он имеет вид

$$\langle k', \sigma' | M | k, \sigma \rangle = \langle k', \sigma' | \left(V_{sd} + \sum_i \frac{V_{sd} | i \rangle \langle i | V_{sd}}{E_0 - E_i} \right) | k, \sigma \rangle, \quad (5.48)$$

где суммирование ведется по всем промежуточным состояниям. Вычисления оказываются весьма сложными, но они несколько упрощаются, если и начальное и конечное состояния имеют спин электрона проводимости, направленный вверх.

Заметим сначала, что в такого рода матричный элемент дает вклад слагаемое первого порядка, причем вклад равен $-JS_d^z/2N$. В этом и остальных выражениях мы будем сохранять оператор спина d -состояния, который затем должен быть выражен через спин d -электрона, участвующего в рассеянии. Оператор же спина элект-

рона *проводимости* мы исключаем, воспользовавшись соотношениями (5.43) — (5.45).

Каждое слагаемое второго порядка классифицируется по индексам k'', σ'' , определяющим промежуточное состояние. Промежуточное состояние может входить двояко. Если состояние k'', σ'' было сначала не занято, то оно может после первого этапа перехода оказаться занятым, а после второго — снова пустым. Если же оно сначала занято, то после первого этапа оно становится пустым и снова заполняется после второго. Две эти возможности отвечают двум различным промежуточным состояниям. Вклады от них удобно записать отдельно:

$$\sum_i \frac{V_{sd} |i\rangle \langle i| V_{sd}}{E_0 - E_i} = \frac{J^2}{N^2} \sum_{k'', \sigma''} \frac{c_{k'+}^\dagger \cdot S_d \cdot S_c c_{k''\sigma''} c_{k''\sigma''}^\dagger S_d \cdot S_c c_{k+}}{\epsilon_k - \epsilon_{k''}} + \\ + \frac{c_{k''+}^\dagger \cdot S_d \cdot S_c c_{k+} + c_{k'+}^\dagger \cdot S_d \cdot S_c c_{k''\sigma''}}{\epsilon_{k''} - \epsilon_{k'}}. \quad (5.49)$$

Слагаемые обоих этих типов связывают те же начальное и конечное состояния и описывают переход электрона из $k+$ в $k'+$. Заметим, что разность энергий промежуточного и начального состояний зависит только от волновых векторов занятых состояний электронов проводимости. При вычислении рассеяния нас интересуют лишь матричные элементы между начальными и конечными состояниями с одинаковой энергией, так что

$$\epsilon_{k''} - \epsilon_{k'} = -(\epsilon_k - \epsilon_{k''}).$$

Рассмотрим сначала промежуточные состояния со спином вверх. Тогда единственное слагаемое скалярного произведения $S_d \cdot S_c$, дающее вклад в этом случае, есть $S_d^z S_c^z$ [см., например, соотношения (5.43) — (5.45)]. Вычисление соответствующего слагаемого в (5.49) дает

$$\frac{1}{4} \frac{J^2}{N^2} \sum_{k''} \frac{S_d^z S_c^z}{\epsilon_k - \epsilon_{k''}} (c_{k''+} c_{k'+}^\dagger + c_{k'+}^\dagger c_{k''+}) c_{k'+}^\dagger + c_{k+}. \quad (5.50)$$

Мы опять-таки использовали соотношения (5.43) — (5.45) для того, чтобы исключить операторы спина электронов проводимости, и, заметив, что все волновые векторы k , k' и k'' различны, переставили операторы уничтожения и рождения. Изменение знака вследствие различия в энергетических знаменателях скомпенсировалось изменением знака, возникающим при перестановке операторов $c_{k'+}^\dagger$ и c_{k+} . Точно так же, как и при вычислении поправки к энергии второго порядка или рассеяния потенциалом во втором порядке теории возмущений, зависимость от степени заполнения промежуточного состояния исчезла, так как

$$c_{k'+} c_{k'+}^\dagger + c_{k'+}^\dagger c_{k'+} = 1.$$

Найдем теперь, какой вклад дают в сумму (5.49) промежуточные состояния со спином вниз. Из каждого произведения $S_d \cdot S_c$ останутся лишь слагаемые $1/2 S_d^+ S_c^-$ или $1/2 S_d^- S_c^+$. Таким образом, получаем

$$\frac{1}{4} \frac{J^2}{N^2} \sum_{k''} \frac{1}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k''}} (S_d^- S_d^+ c_{k''}^- - c_{k''}^+ + S_d^+ S_d^- c_{k''}^+ - c_{k''}^-) c_{k'}^+ + c_{k+}. \quad (5.51)$$

Здесь из-за некоммутативности операторов S_d^- и S_d^+ зависимость от заполнения промежуточных состояний не исчезает. Эта трудность возникает лишь при таких актах рассеяния, при которых переход в промежуточное состояние сопровождается переворотом спина.

Если же мы будем рассматривать матричные элементы перехода между начальным и конечным состояниями с противоположными спинами, аналогичное положение возникнет из-за того, что не коммутируют операторы S_d^+ и S_d^z или S_d^- и S_d^z .

Замечая, что, например,

$$S_d^- S_d^+ = \frac{1}{2} (S_d^- S_d^+ + S_d^+ S_d^-) - S_d^z,$$

мы можем переписать соотношение (5.51) в более удобной форме:

$$\frac{1}{4} \frac{J^2}{N^2} \sum_{k''} \frac{1}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k''}} \left[\frac{S_d^+ S_d^- + S_d^- S_d^+}{2} + S_d^z (c_{k''}^+ - c_{k''}^- - c_{k''}^- - c_{k''}^+) \right] c_{k'}^+ + c_{k+}. \quad (5.52)$$

Комбинируя соотношения (5.50) и (5.52) и добавляя слагаемое первого порядка, получаем выражение для матричного элемента (5.48)

$$\langle k' + | M | k + \rangle = -\frac{J S_d^z}{2N} + \frac{1}{4} \frac{J^2}{N^2} \sum_{k''} \frac{S_d \cdot S_d + S_d^z [2f(k'') - 1]}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k''}},$$

где оператор чисел заполнения $c_{k''}^+ - c_{k''}^-$ мы заменили средним его значением, т. е. функцией распределения Ферми $f(k'')$.

Кроме этих, имеются, конечно, и другие матричные элементы между $k +$ и $k' +$, такие же, как и те, которые появляются из-за рассеивающего потенциала. Слагаемое с произведением $S_d \cdot S_d$ входит точно так же, как и те, которые возникают из-за рассеивающего потенциала, и их мы отбрасываем. Вероятность рассеяния с точностью до третьего порядка теории возмущений пропорциональна

$$| \langle k' + | M | k + \rangle |^2 = \left(\frac{J}{2N} \right)^2 \langle S_{dz} \rangle^2 \left[1 - \frac{J}{2N} \sum_{k''} \frac{2f(k'') - 1}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k''}} \right]^2.$$

Посмотрим теперь, как этот результат приводит к расходимости. Если бы не было зависимости от k'' через $f(k'')$, то при суммировании по k можно было бы получить сходящийся результат, беря

сумму при $\epsilon_k = \epsilon_k$ в смысле главного значения. Однако числитель в этой сумме изменяет знак при энергии Ферми, и если начальное значение энергии ϵ_k совпадает с энергией Ферми, при $T = 0$ сумма расходится. Это и соответствует бесконечной вероятности рассеяния при температуре, приближающейся к абсолютному нулю.

Можно найти характер такой расходимости, заменив сумму интегралом. Будем отсчитывать все энергии от энергии Ферми и обозначим плотность состояний на единицу энергии для электронов со спином вниз как $N(0)/2$. Пусть начальная энергия отличается от фермиевской на величину $\delta\epsilon$. Подставляя распределение Ферми при $T = 0$, находим

$$-\frac{JN(0)}{4N} \int \frac{d\epsilon'' [2f(\epsilon'') - 1]}{\epsilon_k - \epsilon''} \approx -\frac{JN(0)}{4N} \left(\int \frac{d\epsilon''}{\delta\epsilon - \epsilon''} - \int_0^{\delta\epsilon} \frac{d\epsilon''}{\delta\epsilon - \epsilon''} \right) \approx \approx \frac{JN(0)}{2N} \ln \left| \frac{\delta\epsilon}{E_F} \right|, \quad (5.53)$$

где в качестве предела интегрирования мы взяли величину порядка энергии Ферми. Заметим наконец, что при конечных температурах интересующие нас электроны лежат в интервале энергий порядка KT вблизи фермиевской энергии, а величина $N(0)/N$ — порядка E_F^{-1} . Таким образом, можно полагать, что расходимость в сопротивлении будет иметь вид

$$R \approx R_0 \left[1 + \frac{J}{E_F} \ln \left(\frac{KT}{E_F} \right) \right].$$

Такая расходимость сопротивления при низких температурах носит название эффекта Кондо. Довольно трудно простым способом объяснить физическую причину его происхождения. Мы видели, что расходимость появляется из-за принципа Паули, когда рассеивающий центр имеет какие-то степени свободы, которыми в нашем случае служит ориентация спина.

Прежде чем кончить с этим эффектом, нужно заметить, что следует ожидать сильной зависимости расходимости от магнитного поля, хотя здесь имеется одна хитрость. Представим себе, что действует настолько сильное магнитное поле, что все моменты, связанные с d -состояниями, направлены в одну сторону. Рассеяние с переворотом спина может происходить лишь при одновременном уменьшении компоненты спина d -состояния, если спин электрона проводимости переворачивается снизу вверх. Если гиромангнитное отношение для локального состояния такое же, как и для электрона проводимости, то соответствующие изменения магнитных энергий взаимно компенсируются и энергетический знаменатель остается тем же самым. Однако энергия электрона проводимости понижается, в то время как энергия Ферми для электронов со спином вверх и спином вниз остается одинаковой. Поэтому для электрона, находящегося сначала

при энергии Ферми, заполнение промежуточного состояния входит так, как будто бы начальное состояние было сдвинуто от энергии Ферми на зеемановскую энергию

$$\delta\epsilon = -\mu_0 H.$$

Из соотношения (5.53) мы видим, что это точно так же, как и температура, уничтожает расходимость. Такая зависимость сингулярности от магнитного поля наблюдалась экспериментально.

Между способами рассмотрения эффекта Кондо и сверхпроводимости существует определенное математическое сходство. Одно время даже считали, что системы, в которых имеется эффект Кондо, при достаточно низких температурах должны претерпевать некоторый фазовый переход. Однако сейчас ясно, что это сходство только формальное и никакого фазового перехода не возникает.

Б. СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

Можно указать три основные монографии, посвященные сверхпроводимости. Книга Риккайзена [11] наиболее близка к тому, как этот вопрос излагается здесь. Книга Шриффера [12] носит несколько более формальный характер и содержит главным образом изложение основ микроскопической теории. В монографию Де Жена [13] включены многочисленные приложения, опирающиеся на широкое использование феноменологической теории.

Сначала мы сосредоточим внимание на микроскопической теории сверхпроводимости, следуя при этом работе Бардина, Купера и Шриффера [14]. Теперь хорошо известно, что сверхпроводящее состояние возникает вследствие взаимодействия электронов с колебаниями кристаллической решетки металлов. Это, однако, не следовало с очевидностью из ранних экспериментов по сверхпроводимости. Сверхпроводящее состояние впервые было обнаружено еще в 1911 г., но лишь в 1950 г. Фрейлих обратил внимание на то, что здесь замешано электрон-фононное взаимодействие. Примерно в то же время экспериментально был найден изотопический эффект, состоящий в зависимости температуры перехода в сверхпроводящее состояние от изотопической массы ядер металла, что подтвердило высказанные Фрейлихом соображения. Ранние попытки Бардина и Фрейлиха получить сверхпроводимость на основе этого взаимодействия не были успешными. Сверхпроводящее состояние они пытались получить по теории возмущений, исходя из нормального основного состояния металла. Теперь стало ясно, что получить сверхпроводимость таким путем невозможно.

Для пояснения заметим, что и ферромагнитное состояние нельзя получить с помощью теории возмущений, отправляясь от нормального парамагнитного состояния. При рассмотрении ферромагне-

тизма зонных электронов мы уже видели, что неферромагнитное состояние есть также собственное состояние системы. Оно, однако, неустойчиво, и упорядочение электронных спинов приводит к понижению энергии системы. Аналогичная неустойчивость, приводящая к возникновению сверхпроводимости, была обнаружена Купером [15], и именно ее мы и рассмотрим прежде всего.

§ 8. КУПЕРОВСКИЕ ПАРЫ

Когда мы обсуждали вопрос об электрон-фононном взаимодействии, используя при этом формализм вторичного квантования, то обнаружили, что оно приводит к возникновению эффективного взаимодействия между самими электронами. Теперь мы покажем, что такое эффективное межэлектронное взаимодействие может привести к неустойчивости нормального (несверхпроводящего) состояния электронов. Рассмотрим для этого два электрона системы, взаимодействующие друг с другом, и пренебрежем всеми остальными взаимодействиями между электронами. Тогда становится возможным построить волновую функцию двух электронов, зависящую только от их координат. При этом предполагается, что остальные электроны образуют основное состояние $\prod_{h < h_F} c_h^+ | 0 \rangle$.

Предполагается также, что при взаимодействии между электронами сохраняются полный импульс и спин. Именно так и обстоит дело в случае обсуждавшегося выше эффективного взаимодействия. Полный спин системы двух электронов может равняться либо 0, либо 1. Если он равен 0, то спиновая волновая функция антисимметрична, а следовательно, пространственная симметрична. Если же полный спин равен 1, то пространственная волновая функция должна быть антисимметричной. Оказывается, что наименьшей энергией обладает состояние с симметричной пространственной волновой функцией. Поэтому в наинизшем по энергии состоянии спины двух электронов антипараллельны. Кроме того, ясно, что наинизшему состоянию двух электронов отвечает равный нулю полный импульс. Таким образом, если перейти к координате относительного движения $\rho = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ и координате центра масс, то волновая функция будет зависеть лишь от первой из них. Поэтому координатную часть волновой функции можно полагать функцией одной лишь координаты ρ

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rightarrow \psi(\rho).$$

Нормальному (несверхпроводящему) основному состоянию такой системы без взаимодействия отвечает волновая функция

$$\Phi = \Omega^{-1} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_1 - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_2)}.$$

Так как все состояния с $\mathbf{k} < \mathbf{k}_F$ заняты другими электронами, наименьшая энергия такой пары составляет $2E_F$.

Чтобы найти более низкую энергию системы *со взаимодействием*, попытаемся представить волновую функцию рассматриваемой нами пары в виде суперпозиции состояний пар с противоположными спинами и импульсами, причем такими, что все они лежат вне сферы Ферми. Такой выбор оставляет все остальные электронные состояния неизменными. В отсутствие электрон-электронного взаимодействия среднее значение энергии такого состояния окажется, очевидно, большим вследствие дополнительной кинетической энергии, которой обладают состояния над поверхностью Ферми. Однако при наличии взаимодействия мы можем получить состояние и с меньшей энергией, чем нормальное.

Чтобы убедиться в этом, запишем волновую функцию в виде общего разложения по различным состояниям пары

$$\psi = \sum_{\mathbf{k}' > \mathbf{k}_F} a_{\mathbf{k}'} e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{k}' > \mathbf{k}_F} a_{\mathbf{k}'} e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}_1} e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}_2}.$$

Подставим его в уравнение для собственных значений энергии, имеющее вид

$$(H_0 + V_{\text{el el}}) \psi = E \psi,$$

или

$$(E - H_0) \psi = V \psi,$$

где H_0 — гамильтониан системы без взаимодействия, т. е. просто кинетическая энергия, а $V = V_{\text{el el}}$ — потенциал эффективного взаимодействия между электронами. Подставляя сюда разложение для ψ , умножая это уравнение слева на $(e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_1} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_2})^* / \Omega$ и интегрируя по $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$, получаем

$$(E - 2\varepsilon_{\mathbf{k}}) a_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{k}'} \langle \mathbf{k}, -\mathbf{k} | V | \mathbf{k}', -\mathbf{k}' \rangle a_{\mathbf{k}'}, \quad (5.54)$$

где

$$\langle \mathbf{k}, -\mathbf{k} | V | \mathbf{k}', -\mathbf{k}' \rangle = \frac{1}{\Omega^2} \iint d^3r_1 d^3r_2 e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2),$$

а $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ — одноэлектронное собственное значение гамильтониана H_0 . Это уравнение нужно решить относительно коэффициентов $a_{\mathbf{k}}$ и найти состояние с наименьшей энергией.

Решить его в случае взаимодействия общего вида, равно как и в случае найденного нами ранее эффективного взаимодействия, не удастся. Можно, однако, изучить свойства этого уравнения, предположив, что взаимодействие имеет простую форму, а именно полагая, что оно может быть факторизовано:

$$\langle \mathbf{k}, -\mathbf{k} | V | \mathbf{k}', -\mathbf{k}' \rangle = \lambda \omega_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}'}.$$

Постоянная λ отрицательна в случае притяжения и положительна в случае отталкивания. Для этого простого взаимодействия легко найти решение. Уравнение (5.54) принимает форму

$$(E - 2\varepsilon_k) a_k = \lambda \omega_k \sum_{k'} \omega_{k'} a_{k'}. \quad (5.55)$$

Сумма по k' не зависит от k , и поэтому ее можно заменить константой

$$C = \sum_{k'} \omega_{k'} a_{k'}.$$

Коэффициенты разложения a_k можно выразить через эту константу:

$$a_k = \frac{\lambda \omega_k C}{E - 2\varepsilon_k}.$$

Выражая теперь константу C через эти коэффициенты a_k , находим

$$C = \sum_k \omega_k a_k = C \lambda \sum_k \frac{\omega_k^2}{E - 2\varepsilon_k}.$$

Величины C в обеих сторонах этого уравнения сокращаются, и мы получаем условие существования нетривиального решения уравнения (5.55), аналогичное секулярному уравнению для системы уравнений,

$$1 = \lambda \sum_k \frac{\omega_k^2}{E - 2\varepsilon_k}, \quad (5.56)$$

Суммирование проводится здесь по $k > k_F$.

Чтобы найти точное решение этого уравнения, нужно знать функцию ω_k . Можно, однако, искать решение графически, предположив для простоты, что ω_k есть медленно меняющаяся функция k , и построив левую и правую части этого уравнения. Заметим, что оно очень похоже на уравнение (4.21), приводящее к частотам локальных колебаний кристаллов с дефектами, и график, отвечающий уравнению (5.56), почти совпадает с графиком на фиг. 121. Мы не будем поэтому повторять основанных на этом графике рассуждений, а соответствующие выводы получим непосредственно, анализируя уравнение (5.56).

Если взаимодействие отвечает отталкиванию, т. е. $\lambda > 0$, то решение с энергией E , меньшей $2E_F$, для системы без взаимодействия не существует, поскольку правая часть уравнения (5.56) оказывается при таких энергиях отрицательной. Так же как и в том случае, когда речь идет о частотах колебаний при наличии тяжелой примеси, каждая энергия возбуждений оказывается слегка сдвинутой в сторону увеличения. Если, с другой стороны, взаимодействие отвечает притяжению и $\lambda < 0$, то в результате подстановки E ,

меньшего $2E_F$, каждое из слагаемых суммы в правой части уравнения (5.56) становится положительным и существует решение с энергией, лежащей ниже энергии системы без взаимодействия. Кроме того, энергии высших возбужденных состояний оказываются слегка смещенными в сторону уменьшения. Состояние, которому соответствует отщепившаяся энергия, называется *куперовской парой*. В результате взаимодействия мы выигрываем более чем достаточную энергию, чтобы скомпенсировать возрастание кинетической энергии. Это и означает неустойчивость системы. Для рассмотренной модельной системы мы нашли такое состояние, энергия которого меньше энергии нормального состояния.

Можно продвинуться несколько дальше и вычислить энергию связи куперовской пары. Если функция w_k не зависит от k , то интеграл расходится. Предположим поэтому, что она постоянна в некоторой области энергий вблизи поверхности Ферми и при некотором значении энергии $\epsilon_k - E_F = E_c$ скачком обращается в нуль. Эту энергию обрезания будем полагать много меньшей энергии Ферми. Таким образом, сумму по волновым векторам можно заменить интегралом по энергиям электрона (что вполне законно, поскольку интересующие нас значения E лежат вне области интегрирования) и в качестве плотности состояний подставить ее значение при энергии Ферми. Отсчитывая все энергии от энергии Ферми, получаем

$$1 = \lambda \sum_k \frac{w_k^2}{E - 2\epsilon_k} = \lambda w_k^2 \frac{n(E_F)}{2} \int_0^{E_c} \frac{d\epsilon}{E - 2\epsilon} = -\lambda w_k^2 \frac{n(E_F)}{4} \ln \left| \frac{E - 2E_c}{E} \right|.$$

Отсюда находим

$$\left| \frac{E - 2E_c}{E} \right| = e^{-4/\lambda w_k^2 n(E_F)}. \quad (5.57)$$

Плотность состояний, отвечающую паре, мы записали в виде $n(E_F)/2$, так как матричный элемент взаимодействия связывает лишь пары с одной и той же спиновой конфигурацией и, следовательно, лишь половину от общего числа состояний. Поскольку для связанной пары энергия E отрицательна, левую часть соотношения (5.57) можно представить в виде

$$\frac{|E| + 2E_c}{|E|}.$$

Отрицательна и величина λw_k^2 , характеризующая силу электрон-электронного взаимодействия. Мы полагаем это взаимодействие очень слабым; поэтому в экспоненте стоит очень большая положительная величина, и, следовательно, $|E| \ll E_c$. Таким образом, энергия связи определяется выражением

$$|E| = 2E_c e^{-4/\lambda w_k^2 n(E_F)}.$$

Следует обратить внимание на то, что энергию связи нельзя представить в виде степенного разложения по потенциалу взаимодействия $\lambda\omega_k^2$. Таким образом, найденное нами состояние никак нельзя получить с помощью теории возмущений. Заметим также, что величина a_k оказывается наибольшей на поверхности Ферми и падает при больших энергиях. В нашей модели она точно обращается в нуль при энергиях, превышающих энергию обрезания: $\epsilon_k > E_c$. (Опять-таки ϵ_k отсчитывается от энергии Ферми.) Можно показать, что энергия связи E для состояний с отличным от нуля полным импульсом пары имеет меньшую отрицательную величину. Таким образом, система более неустойчива относительно образования покоящихся пар.

Чтобы показать, что нормальное состояние электронного газа неустойчиво, достаточно найти хотя бы какое-нибудь состояние с энергией, меньшей энергии нормального состояния. На нестабильность нашей модельной системы указывает возможность возникновения куперовских пар. Теперь же мы хотим найти основное состояние всей системы. Эта задача приближенно решается микроскопической теорией сверхпроводимости.

§ 9. ТЕОРИЯ БАРДИНА — КУПЕРА — ШРИФФЕРА (БКШ)

Выше мы рассматривали взаимодействие одной лишь пары электронов, хотя взаимодействуют друг с другом, конечно, все электроны. Можно было бы попытаться построить из каждой пары электронов куперовские пары. Но это, очевидно, противоречило бы принципу запрета. Поэтому мы должны быть более аккуратными и с самого начала строить многоэлектронную волновую функцию.

Здесь будет приведено решение этой задачи, основывающееся на вариационном принципе и данное Бардином, Купером и Шриффером. Иной метод решения, использующий спиновую аналогию, был предложен Андерсоном [2]¹⁾.

Прежде всего необходимо переписать электрон-электронное взаимодействие в виде редуцированного БКШ гамильтониана, в котором оставлено лишь взаимодействие между парами электронов с противоположными импульсами и спинами. Мы будем исходить из взаимодействия (4.58), сохранив в нем только те слагаемые, которые связывают электроны в такие пары. Удобно представить каждое слагаемое в виде суммы двух эрмитово-сопряженных операторов. Поскольку каждое из них повторяется дважды, эту сумму следует

¹⁾ Кроме того, существует метод канонического преобразования Боголюбова [29]. — *Прим. ред.*

поделить на 2. Таким образом,

$$V_{\text{el el}} = \frac{1}{2N} \sum_{k, q} \left(\frac{V_q^* V_q}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k+q} - \hbar \omega_q} c_{k+q}^+ c_{-k-q}^+ c_{-k} c_k + \right. \\ \left. + \frac{V_q^* V_q}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k+q} - \hbar \omega_q} c_k^+ c_{-k}^+ c_{-k-q} c_{k+q} \right).$$

Суммирование здесь производится по всем k ; при этом, чтобы не учитывать каждую пару дважды, состоянию k мы приписываем спин, направленный вверх, а состоянию $-k$ — спин вниз. Два таких слагаемых можно объединить, положив во втором $k+q = \kappa$ и изменив знак индекса q , по которому проводится суммирование. В результате второе слагаемое принимает форму

$$\frac{1}{2N} \sum_{\kappa, q} \frac{V_q^* V_q}{\varepsilon_{\kappa+q} - \varepsilon_{\kappa} - \hbar \omega_q} c_{\kappa+q}^+ c_{-\kappa-q}^+ c_{-\kappa} c_{\kappa}.$$

Заменяя переменную κ на k и комбинируя оба слагаемых, получаем

$$V_{\text{el el}} = \sum_{k, q} \frac{V_q^* V_q \hbar \omega_q / N}{(\varepsilon_k - \varepsilon_{k+q})^2 - (\hbar \omega_q)^2} (c_{-k-q} c_{k+q})^+ (c_{-k} c_k). \quad (5.58)$$

Мы сгруппировали операторы рождения и уничтожения электронов таким образом, чтобы получить *операторы рождения и уничтожения пар*. Оператор

$$b_k = c_{-k} c_k$$

уничтожает, а оператор

$$b_k^+ = c_k^+ c_{-k}^+ = (c_{-k} c_k)^+$$

рождает пару электронов. Из гамильтониана взаимодействия (5.58) следует, что электрон-электронное взаимодействие отвечает притяжению, если связываемые взаимодействием состояния имеют достаточно близкие энергии, т. е. если они лежат достаточно близко к поверхности Ферми. Это как раз и есть то притяжение в определенном интервале энергий, которое приводит к неустойчивости. Область, в которой взаимодействие может оказаться притягивающим, ограничивается интервалом, величина которого порядка дебаевской энергии $\hbar \omega_D$. В простейшем приближении коэффициент, стоящий перед операторами рождения и уничтожения пар в (5.58), полагают равным некоторой константе в указанном энергетическом интервале и нулю вне его. Это аналогично тому приближенному рассмотрению взаимодействия, которое мы использовали при получении куперовских пар.

Сейчас мы учтем влияние и кулоновского взаимодействия между электронами. Заметим, что соответствующий матричный элемент $4\pi e^2/q^2 \Omega$ также обратно пропорционален N . Обозначения упро-

щаются, если общий множитель $1/N$ вынести как коэффициент перед суммой. Тогда матричный элемент взаимодействия запишется в виде

$$V_{k+q, k} = \frac{V_q^* V_q \hbar \omega_q / N}{(\epsilon_k - \epsilon_{k+q})^2 - (\hbar \omega_q)^2} + V_{k+q, k} \text{ (кулон),}$$

и если учесть кинетическую энергию электронов, мы придем к *редуцированному гамильтониану БКШ*:

$$\mathcal{H} = \sum_k \epsilon_k c_k^\dagger c_k + \sum_{k, k'} V_{k'k} b_{k'}^\dagger b_k.$$

Следует обратить внимание на то, что если мы будем исходить из полностью спаренного состояния

$$|\psi\rangle = \prod_k b_k^\dagger |0\rangle,$$

то редуцированный гамильтониан БКШ будет иметь только такие матричные элементы, которые связывают его также только с полностью спаренными состояниями. Поскольку для образования основного состояния необходимы только такие полностью спаренные состояния ¹⁾, редуцированный гамильтониан БКШ можно переписать в виде

$$\mathcal{H} = \sum_k 2\epsilon_k b_k^\dagger b_k + \sum_{k, k'} V_{k'k} b_{k'}^\dagger b_k.$$

1. Основное состояние

Мы будем искать собственное состояние редуцированного гамильтониана БКШ вариационным методом. Такое многоэлектронное состояние записывается в форме

$$|\psi\rangle = \prod_k (u_k + v_k b_k^\dagger) |0\rangle. \quad (5.59)$$

Состояние $|0\rangle$ означает вакуум. Величины u_k и v_k суть вариационные параметры, которые предполагаются действительными. Таким образом, каждому волновому вектору отвечают два вариационных параметра. Это состояние характеризуется тем, что электроны встречаются лишь в парах. Однако оно довольно своеобразно. Расписав фигурирующее в выражении (5.59) произведение, мы видим что имеется слагаемое, в котором нет ни одной пары, большое число слагаемых с одной парой, и т. д. Число пар или число электронов в этом состоянии точно не определено. Однако неопределенность

¹⁾ Заметим, что именно по этой причине решение, полученное в следующем параграфе вариационным методом, является на самом деле асимптотически (при $N \rightarrow \infty$) точным [29].— *Прим. ред.*

числа пар оказывается величиной порядка $N^{1/2}$, что намного меньше полного числа электронов N , так что с этим не возникает никаких серьезных осложнений.

Мы хотим варьировать параметры u_k и v_k таким образом, чтобы получить минимум энергии при дополнительном условии: среднее число электронов равно N . Этого можно добиться с помощью множителя Лагранжа.

Вычислим сначала нормировочный интеграл

$$\begin{aligned}\langle \psi | \psi \rangle &= \langle 0 | \prod_k (u_k + v_k b_k) (u_k + v_k b_k^\dagger) | 0 \rangle = \\ &= \prod_k \langle 0 | u_k^2 + v_k^2 b_k b_k^\dagger | 0 \rangle = \prod_k (u_k^2 + v_k^2),\end{aligned}$$

причем, переходя ко второй строчке, мы использовали то обстоятельство, что

$$\langle 0 | b_k | 0 \rangle = \langle 0 | b_k^\dagger | 0 \rangle = 0.$$

Наша волновая функция будет нормирована на единицу, если потребовать, чтобы для всех k

$$u_k^2 + v_k^2 = 1.$$

Однако мы на некоторое время откажемся от этого требования, так как будем минимизировать величину

$$\frac{\langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}.$$

Число частиц мы зафиксируем, если потребуем, чтобы выполнялось условие

$$\frac{\langle \psi | \sum_k c_k^\dagger c_k | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = 2 \frac{\langle \psi | \sum_k b_k^\dagger b_k | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = N.$$

В методе множителей Лагранжа минимум функции $f(x)$ при дополнительном условии $A(x) = 0$ находят путем минимизации выражения

$$f(x) - \lambda A(x)$$

без всяких дополнительных ограничений; далее определяют $f(x)$ и параметр λ , основываясь на использовании полученного таким образом минимума и условия $A(x) = 0$. Следовательно, в нашем случае нужно минимизировать величину

$$W = \frac{\langle \psi | \mathcal{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} - 2\mu \frac{\langle \psi | \sum_k b_k^\dagger b_k | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} + \mu N,$$

где параметр μ — множитель Лагранжа. Третье слагаемое этого выражения не зависит от вариационных параметров u_k и v_k , и поэтому рассматривать его нет необходимости. Используя выражение для редуцированного гамильтониана БКШ, первое и второе слагаемое можно привести к следующей форме:

$$W = \frac{\langle \psi | \sum_k 2(\epsilon_k - \mu) b_k^\dagger b_k + \sum_{k, k'} V_{k'k} b_{k'}^\dagger b_k | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle}.$$

Чтобы найти минимум этой величины, ее нужно выразить через вариационные параметры. Слагаемые, содержащие произведение $b_k^\dagger b_k$, можно вычислить сразу же, коммутируя оператор b_k направо до тех пор, пока он не достигнет фигурирующего в выражении (5.59) для $|\psi\rangle$ множителя

$$(u_k + v_k b_k^\dagger).$$

Коммутация его с этим множителем и действие на вакуум $|0\rangle$ дает

$$b_k (u_k + v_k b_k^\dagger) |0\rangle = v_k |0\rangle.$$

Подобным же образом «протаскивание» оператора $b_k^\dagger$ налево опять дает множитель v_k . Оставшиеся множители в $\langle \psi | \psi \rangle$, так же как и при вычислении нормы $\langle \psi | \psi \rangle$, приводят к величине

$$\prod_{k' \neq k} (u_{k'}^2 + v_{k'}^2).$$

Таким образом, вклад в величину W от одного произведения $b_k^\dagger b_k$ равен

$$\delta W = \frac{2(\epsilon_k - \mu) v_k^2}{u_k^2 + v_k^2}. \quad (5.60)$$

Подобным же образом можно найти и вклад от произведения $b_k^\dagger b_{k'}$, «протаскивая» оператор b_k направо. Это оставляет от соответствующего множителя в W лишь величину u_k , которая входит только в произведение с величиной $v_{k'}$, оставшейся от волновой функции $\langle \psi |$, стоящей слева. Точно так же оператор $b_{k'}^\dagger$ выделяет множитель $u_{k'} v_{k'}$. В результате величина W принимает вид

$$W = \sum_k 2(\epsilon_k - \mu) \frac{v_k^2}{u_k^2 + v_k^2} + \sum_{k', k} \frac{V_{k'k} u_{k'} v_{k'} u_k v_k}{(u_{k'}^2 + v_{k'}^2)(u_k^2 + v_k^2)}. \quad (5.61)$$

Вместо того чтобы минимизировать это выражение, мы опустим множители

$$u_k^2 + v_k^2 \text{ и } u_{k'}^2 + v_{k'}^2,$$

фигурирующие в его знаменателе, и будем искать минимум получившейся величины при дополнительном условии, состоящем в том,

что эти множители равны единице. Для этого необходимо ввести для каждого значения k дополнительные множители Лагранжа λ_k . Таким образом, величина, подлежащая минимизации, есть

$$W' = \sum_k [2(\varepsilon_k - \mu) v_k^2 + \lambda_k (u_k^2 + v_k^2)] + \sum_{k, k'} V_{k'k} u_{k'} v_{k'} u_k v_k.$$

Задача состоит в том, чтобы найти величины u_k , v_k , λ_k и μ , решив систему уравнений

$$\frac{\partial W'}{\partial u_k} = 0, \quad \frac{\partial W'}{\partial v_k} = 0, \quad u_k^2 + v_k^2 = 1, \quad N = \sum_k 2v_k^2.$$

Два первых уравнения имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial W'}{\partial u_k} &= 2\lambda_k u_k - 2v_k \Delta_k = 0, \\ \frac{\partial W'}{\partial v_k} &= [4(\varepsilon_k - \mu) + 2\lambda_k] v_k - 2u_k \Delta_k = 0, \end{aligned}$$

где параметр Δ_k называется *энергетической целью* и определяется равенством

$$\Delta_k = - \sum_{k'} V_{k'k} u_{k'} v_{k'}. \quad (5.62)$$

Эти уравнения можно переписать в более удобной форме, введя энергию

$$E_k = \varepsilon_k - \mu + \lambda_k,$$

которая окажется равной энергии возбужденного состояния сверхпроводника. Это означает просто замену множителя Лагранжа λ_k более удобным параметром. Подставляя вместо величины $2\lambda_k$ ее выражение через E_k , получаем

$$\begin{aligned} [E_k - (\varepsilon_k - \mu)] u_k - \Delta_k v_k &= 0, \\ [E_k + (\varepsilon_k - \mu)] v_k - \Delta_k u_k &= 0. \end{aligned} \quad (5.63)$$

Опять-таки оказывается более удобным перейти от этих уравнений к другим. Умножим для этого первое из них на v_k , второе — на u_k и сложим полученные уравнения, учтя при этом, что

$$u_k^2 + v_k^2 = 1.$$

Это дает

$$u_k v_k = \frac{\Delta_k}{2E_k}. \quad (5.64)$$

Подставляя получающееся отсюда выражение для u_k ,

$$u_k = \frac{\Delta_k}{2E_k v_k},$$

в первое из уравнений (5.63) и разрешая его относительно v_k , находим

$$v_k^2 = \frac{E_k - (\epsilon_k - \mu)}{2E_k}. \quad (5.65)$$

Выразим теперь параметр v_k через E_k из первого уравнения (5.63) и подставим его во второе из этих уравнений. Сократив результат на u_k , получим

$$E_k^2 - (\epsilon_k - \mu)^2 - \Delta_k^2 = 0,$$

или

$$E_k = \pm \sqrt{(\epsilon_k - \mu)^2 + \Delta_k^2}. \quad (5.66)$$

Лишь решение со знаком $+$ приводит к тому, что величина v_k стремится к нулю при больших ϵ_k , и поэтому именно оно имеет физический смысл. Заметим, что v_k^2 есть вероятность найти электрон в состоянии с волновым вектором $\mathbf{k}$. Из соотношений (5.65) и (5.66) мы видим, что эта вероятность ведет себя так, как показано на фиг. 153, а. Для нормального состояния при абсолютном нуле эта вероятность описывается просто ступенчатой функцией, представленной на фиг. 153, б. Отсюда ясно, что множитель Лагранжа μ равен энергии Ферми. Мы будем и дальше использовать букву μ для обозначения энергии Ферми при конечной температуре, а не букву ξ , употребляемую в этом случае для нормального металла. Так принято, поскольку в теории сверхпроводимости символ ξ зарезервирован для обозначения длины когерентности, которая вскоре будет нами определена.

Вариационное решение привело к функции заполнения состояний, уменьшающейся непрерывно в окрестности энергии Ферми. Мы должны теперь определить еще величину энергетической щели Δ_k . Уравнение для величины Δ_k можно получить, подставив в ее определение (5.62) выражение (5.64) для $u_k v_k$. В результате получим

$$\Delta_k = - \sum_{k'} V_{k'k} u_{k'} v_k = - \frac{1}{2} \sum_{k'} \frac{V_{k'k} \Delta_{k'}}{E_{k'}}. \quad (5.67)$$

Это уравнение называется *уравнением для энергетической щели*. Отметим, что уравнение это интегральное и оно может быть решено, если мы знаем форму потенциала взаимодействия $V_{k'k}$.

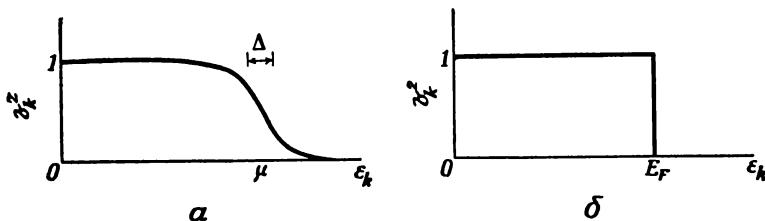
Проведем вычисления для простейшей модели, в которой $V_{k'k}$ равно константе $-V$, при $|\epsilon_k|$ и $|\epsilon_{k'}|$, меньших $\hbar\omega_D$, и нулю при всех других значениях энергии. Параметр обрезания мы выбрали равным дебаевской энергии. Тогда из уравнения (5.67) следует, что для

$$|\epsilon_k| > \hbar\omega_D$$

параметр Δ_k равен нулю, так как равна нулю величина $V_{k'k}$ при всех значениях $|\epsilon_k|$. Для

$$|\epsilon_k| < \hbar\omega_D$$

уравнение (5.67) приводит к постоянному значению Δ_k , не зависящему от ϵ_k . Мы обозначим его как Δ_0 . Столь простая форма Δ_k



Ф и г. 153. Вероятность заполнения одноэлектронных состояний v_k как функция одноэлектронной энергии ϵ_k при $T=0$.

a — сверхпроводник; параметр Δ для наглядности принят равным $1/8$ энергии Ферми, хотя на самом деле он составляет величину порядка 10^{-3} ; *b* — нормальный электронный газ.

есть следствие выбранной нами простой модели взаимодействия. Величину Δ_0 можно найти, взяв соответствующий интеграл. Имеем

$$\Delta_0 = \frac{V}{2} \Delta_0 \sum_k \frac{1}{\sqrt{(\epsilon_k - \mu)^2 + \Delta_0^2}} = V \frac{\Delta_0 n(E_F)}{4} \int_{-\hbar\omega_D}^{\hbar\omega_D} \frac{d\epsilon}{\sqrt{\epsilon^2 + \Delta_0^2}}.$$

При интегрировании мы опять отсчитывали энергии от энергии Ферми и воспользовались тем обстоятельством, что плотность состояний, отвечающая парам, равна $n(\epsilon)/2$ при энергии Ферми.

Сокращая Δ_0 слева и справа и проводя интегрирование, находим

$$1 = \frac{V}{4} n(E_F) \ln \left| \frac{\sqrt{\hbar^2\omega_D^2 + \Delta_0^2} + \hbar\omega_D}{\sqrt{\hbar^2\omega_D^2 + \Delta_0^2} - \hbar\omega_D} \right|.$$

В пределе слабой связи, который предполагался при получении сверхпроводимости, квадратный корень под логарифмом можно разложить в ряд по $\Delta_0/\hbar\omega_D$. Таким образом, получим

$$\Delta_0 = 2\hbar\omega_D e^{-2/Vn(E_F)}. \quad (5.68)$$

Как и в случае связанных пар, мы пришли к результату, который нельзя получить ни в каком порядке теории возмущений по электрон-электронному взаимодействию.

Поскольку параметр $Vn(E_F)$ много меньше единицы, величина щели Δ_0 много меньше дебаевской энергии $\hbar\omega_D$. Энергетическая щель Δ_0 оказывается величиной порядка KT_C , где T_C — крити-

ческая температура перехода в сверхпроводящее состояние. Последняя составляет всего лишь несколько градусов (наибольшая из ныне известных критических температур чуть превосходит 20 К), что много меньше температуры Дебая, составляющей несколько сот градусов. Отметим тут же, что полученная энергетическая щель должна обнаруживать изотопический эффект, ибо выбранный нами параметр обрезания $\hbar\omega_D$ зависит от массы изотопов, образующих кристалл.

Можно найти энергию конденсации, вычислив среднее значение энергии W и вычтя из него среднюю энергию нормального состояния W_N . Из соотношений (5.61), (5.64) и (5.65) получаем

$$\begin{aligned} W - W_N &= \sum_k (2\varepsilon_k v_k^2 - u_k v_k \Delta_k) - W_N = \\ &= \sum_k \left[\frac{\varepsilon_k (E_k - \varepsilon_k)}{E_k} - \frac{\Delta_k^2}{2E_k} \right] - \sum_{\varepsilon_k < 0} 2\varepsilon_k, \end{aligned}$$

где все энергии отсчитаны от энергии Ферми μ . Учитывая, что E_k не зависит от знака ε_k , это выражение можно переписать в виде

$$\begin{aligned} W - W_N &= \sum_{\varepsilon_k < 0} \left[\frac{\varepsilon_k (-E_k - \varepsilon_k)}{E_k} - \frac{\Delta_k^2}{2E_k} \right] + \sum_{\varepsilon_k > 0} \left[\frac{\varepsilon_k (E_k - \varepsilon_k)}{E_k} - \frac{\Delta_k^2}{2E_k} \right] = \\ &= 2 \sum_{\varepsilon_k > 0} \left(\varepsilon_k - \frac{\varepsilon_k^2}{E_k} - \frac{\Delta_k^2}{2E_k} \right). \end{aligned}$$

Мы можем переписать теперь E_k , воспользовавшись выражением (5.66) и учтя равенство $\Delta_k = \Delta_0$, справедливое в узком интервале энергий

$$0 < \varepsilon_k < \hbar\omega_D.$$

Взяв плотность состояний, равную половине плотности состояний при энергии Ферми, т. е. полагая

$$\sum_{\varepsilon_k} \rightarrow \frac{1}{2} n(0) \int d\varepsilon,$$

можно провести интегрирование и получить

$$W - W_N = \frac{n(0)}{2} [(\hbar\omega_D)^2 - \hbar\omega_D \sqrt{(\hbar\omega_D)^2 + \Delta_0^2}] \approx \frac{n(0)}{4} \Delta_0^2,$$

учтя при этом, что

$$\Delta_0 \ll \hbar\omega_D.$$

Критическое магнитное поле, т. е. то поле, которое разрушает сверхпроводимость, можно выразить через энергию конденсации, исходя из термодинамических соображений.

2. Возбужденные состояния

Возбужденные состояния получаются путем добавления одного электрона в состояние с волновым вектором $\mathbf{k}$. Тогда при построении сверхпроводящего состояния следует действовать так же, как и раньше, с той разницей, что в произведении (5.59) нужно опустить сомножитель, отвечающий волновому вектору $\mathbf{k}$. Такой метод содержит маленькую хитрость, поскольку, как уже указывалось выше, основному состоянию не соответствует точно определенное число частиц. Мы постулируем возбужденное состояние, или *квазичастичное возбуждение*, в форме

$$\psi = c_k^\dagger \prod_{k' \neq k} (u_{k'} + v_{k'} b_{k'}^\dagger) |0\rangle. \quad (5.69)$$

Можно поддерживать полное число частиц постоянным, позволив сверхпроводнику обмениваться электронами с какой-то находящейся с ним в равновесии системой. Любой переходящий электрон имеет энергию Ферми μ , так что волновой функции (5.69) соответствует увеличение энергии относительно энергии основного состояния, равное $\epsilon_k - \mu$. Изменение же энергии основного состояния (5.61), связанное с удалением пары $\mathbf{k} \uparrow - \mathbf{k} \downarrow$, есть

$$\begin{aligned} \delta W &= -2(\epsilon_k - \mu) v_k^2 - \sum_{k'} (V_{k'h} + V_{hk'}) u_{k'} v_{k'} u_k v_k = \\ &= -2(\epsilon_k - \mu) v_k^2 + 2u_k v_k \Delta_k. \end{aligned}$$

При этом мы учли, что вклады от суммы $V_{k'h}$ и $V_{hk'}$ совпадают. Исключая величины v_k^2 и $u_k v_k$ с помощью соотношений (5.64) и (5.65), получаем полное изменение энергии:

$$\epsilon_k - \mu + \delta W = \frac{(\epsilon_k - \mu)^2 + \Delta_k^2}{E_k} = E_k,$$

причем в выражении (5.66) для E_k следует брать положительный знак. Таким образом, как это уже говорилось ранее, энергия возбуждения (т. е. энергия, требуемая для внесения электрона в сверхпроводник из нормальной системы, находящейся с ним в равновесии) есть

$$E_k = \sqrt{\epsilon_k^2 + \Delta_0^2}.$$

Подобным же образом можно показать, что энергия, необходимая для удаления электрона из сверхпроводника, т. е. для создания «дырочного» возбуждения, также равна E_k . Отсюда сразу же следует, что наименьшая энергия возбужденного состояния равна Δ_0 . Здесь нет возбужденных состояний, отстоящих от основного на бесконечно малую энергию, что свойственно нормальному металлу. В этом отношении сверхпроводящее состояние подобно состоянию собствен-

ного полупроводника с равной $2\Delta_0$ запрещенной зоной. Первые прямые эксперименты по наблюдению сверхпроводящей энергетической щели были проведены с помощью измерения соответствующего края инфракрасного поглощения [16].

3. Экспериментальные следствия

Ясно, что сам факт возникновения электронного фазового перехода представляет собой следствие теории, находящееся в согласии с экспериментом. Отыскание основного состояния и спектра возбужденных состояний позволило объяснить широкий круг свойств однородных сверхпроводников. Многие из этого было сделано в оригинальной работе Бардина, Купера и Шриффера. Здесь мы остановимся лишь на некоторых из следствий, вытекающих непосредственно из изложенных выше основ теории.

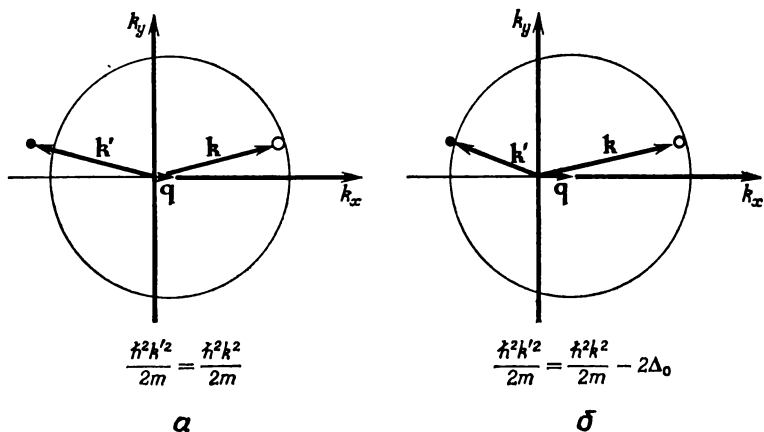
Незатухающий ток. Наиболее поразительное свойство сверхпроводников состоит в том, что их сопротивление равно нулю. Это свойство можно сразу понять, исходя из микроскопической теории. Мы строили основное состояние, спаривая электроны с импульсами $\mathbf{k}$ и $-\mathbf{k}$. Можно построить состояние, спаривая электроны с волновыми векторами $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ и $-\mathbf{k} + \mathbf{q}$. Получающееся таким образом состояние совершенно эквивалентно исходному, если рассматривать его из координатной системы, движущейся со скоростью $-\hbar\mathbf{q}/m$. Центр тяжести каждой пары движется со скоростью $\hbar\mathbf{q}/m$, а плотность тока равна $-Ne\hbar\mathbf{q}/m\Omega$, где N/Ω — электронная плотность. Полная энергия такой системы больше энергии неподвижной на величину $N\hbar^2q^2/2m$, равную ее кинетической энергии. Аналогично можно было бы построить и дрейфовое состояние нормального электронного газа. Отличие состоит, однако, в том, что в последнем случае ток оказывается затухающим. Примеси или дефекты в нормальном металле могут рассеивать электроны, переводя их с «переднего края» поверхности Ферми на «задний», что; как показано на фиг. 154, а, приводит к затуханию тока. Матричный элемент потенциала рассеяния

$$\langle \mathbf{k}' | V_{\text{scat}} | \mathbf{k} \rangle c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}}$$

связывает два этих состояния, причем, если $|\mathbf{k}'| = |\mathbf{k}|$, энергия сохраняется. Как мы уже говорили об этом при обсуждении кинетических свойств, именно такие процессы рассеяния и приводят к затуханию тока.

И в сверхпроводящем состоянии эти слагаемые в гамильтониане связывают дрейфовое состояние БКШ с состоянием, отвечающим меньшему току. Здесь, однако, если переход должен привести к изменению тока, то он связан с рождением возбужденных электрона и дырки, что наряду с изменением кинетической энергии требует

еще и энергию, равную $2\Delta_0$. Таким образом, наличие энергетической дельта-функции, отвечающей закону сохранения энергии, не дает возможности происходить таким переходам до тех пор, пока дрей-



Ф и г. 154. *a* — дрейфовый ток в нормальном металле, равный $-e\hbar q/m$ на один электрон.

Показан один акт рассеяния (из k в k'), приводящий к уменьшению тока.

б — плотность тока в сверхпроводнике достаточно большая для того, чтобы могла родиться электрон-дырочная пара, уменьшающая ток.

фовая скорость не окажется столь большой, что выигрыш в кинетической энергии за счет рассеяния назад не превзойдет энергию $2\Delta_0$, т. е. пока не окажется выполненным условие

$$\left(\frac{\hbar^2 k_F}{m}\right) (2q) \geq 2\Delta_0.$$

Такой акт рассеяния представлен на фиг. 154, *б*. Указанному условию отвечает ток

$$-\frac{Ne\Delta_0}{\hbar k_F \Omega}.$$

Полагая Δ_0 равным 1 мэВ и выбирая разумным образом другие параметры, мы приходим к очень большой предельной плотности тока, составляющей величину порядка 10^7 А/см².

Мы видим, что если возбудить ток, величина которого лежит в указанных пределах, то обычные процессы рассеяния не могут вызвать его затухания. Одноэлектронные возмущения в случае сверхпроводника не связывают различные состояния с одной и той же энергией и сколь угодно мало отличающимся током, как это имеет место в нормальных металлах.

В приведенных соображениях имеются три дефекта, о которых необходимо сказать. Дрейфовый ток вызывает магнитное поле,

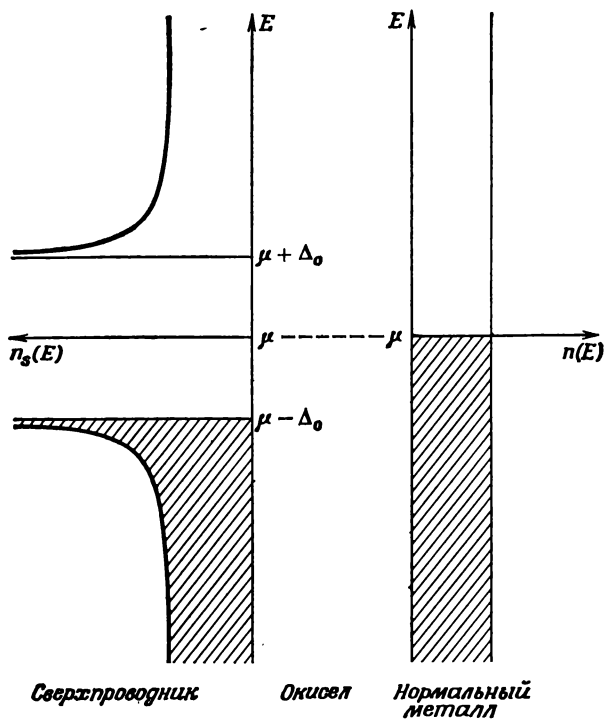
в то время как теория основывается на свойствах электронного газа в отсутствие магнитного поля. В действительности уже давно известно, что сверхпроводники выталкивают магнитное поле. Это *эффект Мейсснера*, который также следует из теории БКШ, хотя вывод его и не столь прост. Таким образом, состояние, отвечающее дрейфу, не может быть правильным в массиве сверхпроводника. В тонких пленках или проволочках, однако, поля оказываются пренебрежимо малыми, и такое решение справедливо. Для тонких пленок и проволочек существует опасность возникновения неоднородностей, при которых один какой-нибудь участок переходит в нормальное состояние, разогревается и вызывает переход в нормальное состояние всего образца. К рассмотрению сверхпроводников такой геометрии мы еще вернемся в п. 3 § 10. Кроме того, электрон-электронное взаимодействие не инвариантно относительно перехода к движущейся системе координат, поскольку оно возникает вследствие распространения колебаний в покоящейся решетке. Наконец, незатухающий ток существует даже и в «бесщелевых сверхпроводниках», которые имеют возбужденные состояния при всех энергиях. Поэтому не удивительно, что экспериментально максимальное значение незатухающего тока намного ниже полученной нами величины и часто оказывается порядка 10^4 А/см². Мы вернемся к обсуждению вопроса о критическом токе в п. 3 § 10.

Туннельный эффект Гавера [17]. Наиболее прямое наблюдение возбужденных состояний сверхпроводника было осуществлено несколькими годами позже создания теории БКШ и основывалось на туннелировании электронов из нормального металла в сверхпроводник через тонкую окисную пленку. Эта ситуация очень близка к той модели, которую мы привлекали для нахождения возбужденных состояний сверхпроводника в п. 2 § 9. Энергия наименьших одночастичных возбуждений сверхпроводника лежит на величину Δ_0 выше энергии Ферми, которая в отсутствие внешнего напряжения одинакова как для нормального металла, так и для сверхпроводника. Поэтому естественно ожидать, что в такой системе не будет никакого туннельного тока (при нулевой температуре) до тех пор, пока приложенное напряжение не превзойдет Δ_0/e — величину порядка нескольких милливольт.

Это рассуждение не лишено недостатков. Можно заметить, что высказанные соображения остаются справедливыми для сколь угодно тонкой пленки окисла. С другой стороны, известно, что в отсутствие окисла ток между нормальным и сверхпроводящим металлами течет беспрепятственно. Несостоятельность высказанного возражения становится ясной при рассмотрении эффекта Джоузефсона (к чему мы еще вернемся) и при учете дополнительного механизма переноса тока через очень тонкие пленки. Факт же состоит в том, что в экспериментах Гавера туннельный ток был пренебрежимо мал до тех пор, пока к структуре не было приложено достаточно

большое напряжение, и это дало возможность непосредственно с помощью вольтметра измерять энергетическую щель Δ_0 .

Такие эксперименты легче интерпретировать, чем предсказывать. Представим себе, что в гамильтониане содержится туннельное слабое наподобие того, которое обсуждалось в п. 5 § 2 гл. III. Оно связывает одноэлектронные состояния по разные стороны окисной пленки и вызывает одноэлектронные переходы. В нормальном



Ф и г. 155. Диаграмма энергетических уровней одночастичных возбуждений, поясняющая туннельный эффект Гавера.

Она отвечает отсутствию внешнего напряжения, когда энергии Ферми μ по обе стороны совпадают.

металле (на фиг. 155 — справа) все одноэлектронные состояния с $\epsilon < \mu$ заняты. Плотность состояний в пределах интересующих нас нескольких милливольт практически постоянна. В сверхпроводнике (на фиг. 155 — слева) при энергиях ниже $\Delta_0 + \mu$ одноэлектронных состояний нет. Выше $\Delta_0 + \mu$ существуют возбужденные состояния, которые при $T = 0$ не заполнены. Плотность этих состояний можно вычислить, если воспользоваться обычными периодическими граничными условиями и выражением для энергии воз-

буждений (5.66):

$$n_s(E_k) dE_k = \frac{2}{(2\pi)^3} 4\pi k_F^2 \frac{dE_k}{(dE_k/dk)} = \frac{mk_F}{\pi^2 \hbar^2} \frac{E_k}{\epsilon_k - \mu} dE_k.$$

Эта плотность возбужденных состояний отлична от нуля при $\epsilon_k \geq \mu$, т. е. при $E_k \geq \Delta_0$. Такие состояния можно представлять себе как незанятые квазичастичные состояния, что и изображено на фиг. 155. Подобным же образом возможность возбуждения дырки можно представить с помощью заполненных квазичастичных состояний, лежащих ниже энергии Ферми (фиг. 155).

Полагая теперь туннельный матричный элемент T не зависящим от энергии вблизи уровня Ферми (возникновение сверхпроводимости никак не сказывается на этом одноэлектронном матричном элементе), получаем, что туннельный ток из сверхпроводника при равном V приложенном напряжении есть

$$I = \frac{2\pi}{\hbar} (-e) T^2 \int dE_k n_s(E_k) n(E_k + eV) f_0(E_k) [1 - f_0(E_k + eV)]. \quad (5.70)$$

Это выражение немедленно следует из формулы для вероятности перехода. Здесь n_s — плотность квазичастичных состояний сверхпроводника (изображенная на фиг. 155), а n — плотность состояний нормального металла; f_0 — функция распределения Ферми. Пренебрежем теперь изменением плотности состояний нормального металла $n(E)$ с энергией и вычислим ток при нулевой температуре. Тогда множитель, содержащий f_0 , оказывается равным единице для энергий в интервале от нуля до eV и нулю вне его. Особенно полезной величиной служит дифференциальная проводимость dI/dV , которая получается дифференцированием соотношения (5.70) и в указанных предположениях равна

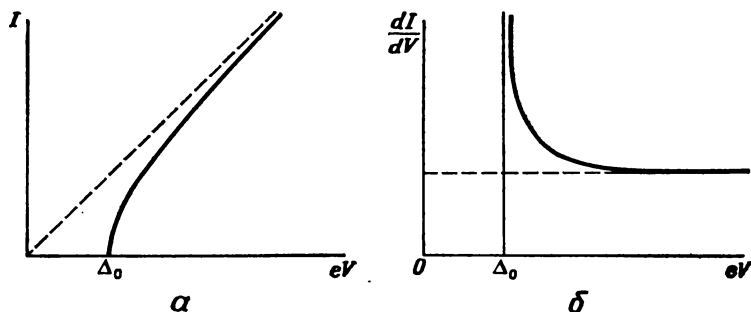
$$\frac{dI}{dV} = \left[\frac{2\pi}{\hbar} e^2 T^2 n(\mu) \right] n_s(-eV).$$

Мы видим, что дифференциальная проводимость пропорциональна плотности квазичастичных состояний сверхпроводника. Полученный результат представлен на фиг. 156 и дает удивительно точное описание экспериментальных данных.

Ясно, что при конечных температурах фигурирующая в выражении (5.70) функция распределения f_0 не является ступенчатой, и приведенные на фиг. 156 кривые размываются как раз таким образом, как этого следует ожидать исходя из модели, представленной на фиг. 155. Кроме того, экспериментальные кривые имеют тонкую структуру, которую можно интерпретировать, исходя из слабых изменений параметра Δ_k с энергией. В частности, пики в зависимости фононной плотности состояний от энергии должны приводить к колебаниям параметра Δ_k при энергиях, превышающих щель

на величину соответствующих энергий фононов. Высказанное утверждение находится в хорошем согласии с наблюдающимися осцилляциями. Можно поэтому, исходя из тщательных туннельных экспериментов и используя уравнение для энергетической щели, получить детали распределения фоновых частот и найти электрон-фононное взаимодействие [18]. Это служит замечательно тонким подтверждением справедливости теории БКШ.

Можно проводить эксперименты по туннельному эффекту между двумя сверхпроводниками. Модель такой системы получается непосредственным обобщением модели, представленной на фиг. 155, как для случая, когда обе металлические пленки одинаковы, так



Ф и г. 156. *а* — ток как функция напряжения в туннельном эффекте Гавера; *б* — дифференциальная проводимость того же перехода.

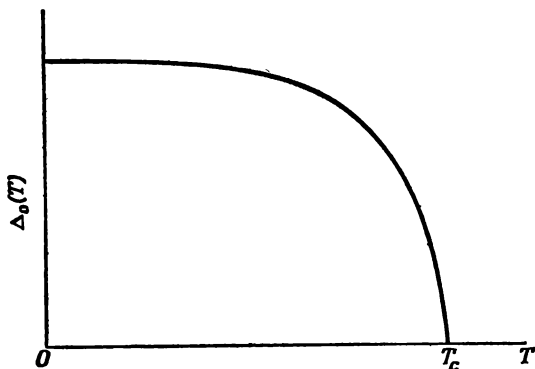
В обоих случаях пунктирная линия показывает соответствующую зависимость в случае, когда сверхпроводник находится в нормальном состоянии.

и для случая отличающихся пленок. Здесь уравнение (5.70) остается справедливым, если $n(E_k + eV)$ заменить на плотность состояний $n_s(E_k + eV)$ второго сверхпроводника. Порог, выше которого появляется ток, соответствует сумме значений Δ_0 двух металлов, а при конечных температурах возникает пик при напряжениях, отвечающих их разности; пик обусловлен тепловым возбуждением квазичастичных состояний.

Термодинамические свойства. При вычислении энергии квазичастицы мы нашли то уменьшение в выигрыше энергии основного состояния по сравнению с нормальным металлом, которое обусловлено уходом одной куперовской пары. Ясно, что, когда речь идет о тепловом распределении квазичастиц, величину Δ_0 нужно вычислить заново, учитывая, что в волновой функции (5.59) число сомножителей уменьшилось. Ясно также, что это приведет к уменьшению величины Δ_0 вследствие уменьшения «полезной» плотности состояний $n(E_F)$, фигурирующей в выражении (5.68). Это в свою очередь снижает минимальную энергию квазичастичных возбуждений и при-

водит к увеличению их числа при данной температуре. Таким образом, совершенно очевидно, что сверхпроводящий переход носит кооперативный характер и существует некоторая температура перехода T_c , выше которой сверхпроводимость исчезает. В рамках

Ф и г. 157. Зависимость энергетической щели Δ_0 от температуры, следующая из теории БКШ.



описанной нами теории можно непосредственно вычислить эту критическую температуру. Оказывается, что

$$KT_c = \frac{2\Delta_0}{3,52},$$

где Δ_0 — значение щели при $T = 0$. Это соотношение хорошо подтверждается экспериментом в случае сверхпроводников со «слабой связью», таких, как алюминий. Ниже критической температуры Δ_0 зависит от T так, как это показано на фиг. 157. При $T = T_c$ величина Δ_0 обращается в нуль с бесконечной производной. Поведение Δ_0 вблизи T_c можно описать с помощью критических показателей, подобно тому как описывается намагниченность вблизи температуры Кюри. Как и в последнем случае, простая теория (в данном случае теория БКШ) не дает правильного показателя.

Энергетическая щель в спектре возбуждений меняет электронную теплоемкость и приводит к тому, что теплоемкость здесь подобно случаю полупроводников экспоненциально стремится к нулю при $T \rightarrow 0$, причем эта экспоненциальная зависимость имеет вид

$$e^{-2\Delta_0/KT}.$$

Естественно, при любой конечной температуре в сверхпроводнике имеются квазичастичные возбуждения, которые влияют на целый ряд свойств. Например, длинноволновая звуковая волна ($\hbar\omega < 2\Delta_0$) не может привести к возбуждению основного состояния, но может быть рассеяна любыми имеющимися квазичастицами. Таким образом, электронный вклад в поглощение ультразвука экспоненциально стремится к нулю при низких температурах и приближается к значению, отвечающему нормальному металлу при приближении T к T_c .

(Это, однако, не относится к поперечным волнам, взаимодействие которых с электронами изменяется в присутствии сверхпроводимости.)

4. Сверхпроводящая волновая функция или параметр порядка

Следует отметить замечательное свойство основного состояния БКШ, состоящее в том, что средние значения операторов рождения или уничтожения пар отличны от нуля. По аналогии с тем, что уже говорилось при рассмотрении когерентных фононных состояний, это свойство имеет непосредственное отношение к тому факту, что число частиц в основном состоянии БКШ не определено точно. Рассмотрим, например, оператор

$$\mathbf{B} = \frac{1}{\Omega} \sum_k b_k.$$

Среднее значение $\mathbf{B}$ можно найти, воспользовавшись теми же соображениями, которые привели нас к равенству (5.60). Таким образом, получаем

$$\langle \mathbf{B} \rangle = \frac{1}{\Omega} \sum_k u_k v_k. \quad (5.71)$$

Сравнивая это выражение с соотношением (5.62) и опять-таки используя предположение о постоянстве матричного элемента взаимодействия

$$V_{k'k} = -V,$$

находим

$$\langle \mathbf{B} \rangle = \langle \mathbf{B}^+ \rangle = \frac{\Delta}{\Omega V}, \quad (5.72)$$

где

$$\mathbf{B}^+ = \sum_k b_k^+.$$

Полученная нами величина характеризует дальний порядок, свойственный сверхпроводящему основному состоянию. С ослаблением сверхпроводимости при уменьшении Δ параметр порядка $\langle \mathbf{B} \rangle$ становится меньше и обращается в нуль в нормальном состоянии.

Можно ввести обобщенный параметр порядка с помощью определенных в п. 2 § 4 гл. IV операторов электронного поля:

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \psi_{\uparrow}(\mathbf{r}) \psi_{\downarrow}(\mathbf{r}) = \sum_{k,k'} \psi_{k'}(\mathbf{r}) \psi_k(\mathbf{r}) c_{k'\uparrow} c_{k\downarrow}.$$

Стрелки означают направление спина. Нас опять интересует среднее значение $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ по основному состоянию БКШ. По аналогии с соотношением (5.71) получаем выражение

$$\langle \mathbf{B}(\mathbf{r}) \rangle = \sum_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \psi_{-\mathbf{k}}(\mathbf{r}),$$

которое в случае плоских волн опять-таки равно $\Delta/V\Omega$, т. е. для основного состояния БКШ $\langle \mathbf{B}(\mathbf{r}) \rangle$ не зависит от координат. Если, однако, нас интересует среднее от $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ по БКШ состоянию, отвечающему дрейфу (п. 3 § 9), то

$$\langle \mathbf{B}(\mathbf{r}) \rangle = \frac{\Delta}{\Omega V} e^{2iq \cdot \mathbf{r}}.$$

Следовательно, плотность тока выражается через $\langle \mathbf{B}(\mathbf{r}) \rangle$ в виде

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}) = \frac{\hbar N \Omega}{4mi} e \left(\frac{V}{\Delta} \right)^2 [\langle \mathbf{B}(\mathbf{r}) \rangle^* \nabla \langle \mathbf{B}(\mathbf{r}) \rangle - \langle \mathbf{B}(\mathbf{r}) \rangle \nabla \langle \mathbf{B}(\mathbf{r}) \rangle^*]. \quad (5.73)$$

Свойства системы можно выразить непосредственно через эту функцию пространственных координат $\langle \mathbf{B}(\mathbf{r}) \rangle$, называемую *сверхпроводящей волновой функцией* или *параметром порядка*. Она оказывается макроскопической переменной, описывающей дальний порядок в сверхпроводнике точно так же, как отличное от нуля значение амплитуды описывает смещения в фоновой системе.

Чтобы вычислить свойства нашей системы, нужно иметь лишь метод вычисления самого параметра $\langle \mathbf{B}(\mathbf{r}) \rangle$, т. е. нам необходимо найти уравнение для этого параметра, представляющее собой некий аналог уравнения Шредингера для обычной волновой функции. Мы получим такое уравнение для простых систем, а затем обратимся к более сложным методам, основывающимся на приближении самосогласованного поля.

Вспомним сначала, как мы вычисляли величину $\langle \mathbf{B}(\mathbf{r}) \rangle$ для основного состояния БКШ. Строя это состояние с действительными параметрами $u_{\mathbf{k}}$ и $v_{\mathbf{k}}$, мы полагали тем самым, что оно не зависит от времени, а значит, не зависящей от времени оказывалась и величина $\langle \mathbf{B}(\mathbf{r}) \rangle$. Другими словами можно сказать, что в качестве нулевой энергии мы выбрали энергию этого собственного состояния системы. Так можно делать лишь для некоторого собственного состояния или в случае, когда система находится в равновесии. При обсуждении эффекта Джозефсона в следующем параграфе мы будем рассматривать два сверхпроводника, каждый из которых находится в равновесии, но между ними имеется разность потенциалов. В этом простом случае можно тотчас же найти временную зависимость параметра $\langle \mathbf{B}(\mathbf{r}) \rangle$.

Сдвиг потенциальной энергии электрона сверхпроводника на δV приведет к фазовому множителю

$$e^{-i\delta V t/\hbar}$$

в волновой функции каждого электрона, что эквивалентно множителю

$$e^{-2i\delta V t/\hbar}$$

в каждой из величин ψ_k . Из соотношения (5.71) видно, что это приводит к такой же временной зависимости и параметра $\langle \mathbf{B} \rangle$. Таким образом, если обозначить разность фаз параметра $\langle \mathbf{B}(\mathbf{r}) \rangle$ между двумя сверхпроводниками как ϕ , то наложение разности потенциалов δV между ними вызывает изменение ϕ во времени, подчиняющееся уравнению

$$\hbar \frac{\partial \phi}{\partial t} = -2\delta V. \quad (5.74)$$

Ясно, что эта разность фаз не существенна, если два сверхпроводника не связаны друг с другом. Она, однако, становится важной, если сверхпроводники связаны. Уравнения (5.73) и (5.74) образуют основу для понимания эффекта Джозефсона, возникающего при наличии слабой связи между двумя сверхпроводниками.

Из соотношений (5.73) и (5.74) вытекают некоторые следствия относительно поведения $\langle \mathbf{B}(\mathbf{r}) \rangle$ и в более общих условиях. Представим себе сверхпроводник в основном состоянии с постоянным $\langle \mathbf{B}(\mathbf{r}) \rangle$ и приложим к нему неоднородный потенциал. Тогда фаза будет меняться быстрее в той области, где потенциал ниже. Следовательно, согласно выражению (5.73), появится сверхпроводящий ток. Поток электронов будет направлен в область с низким потенциалом, вызывая тем самым восстановление однородности потенциала. Система поэтому может находиться в стационарном состоянии, только если $\langle \mathbf{B}(\mathbf{r}) \rangle$ постоянно во времени (или если изменение фазы однородно по образцу), а это может быть лишь в отсутствие градиента потенциала.

Чтобы найти более общий способ определения функции $\langle \mathbf{B}(\mathbf{r}) \rangle$, следует вновь обратиться к гамильтониану БКШ. Уравнение для $\langle \mathbf{B}(\mathbf{r}) \rangle$ можно получить с помощью метода самосогласованного поля. Этот метод (Боголюбов [19]) представляет собой альтернативу методу БКШ и эквивалентен последнему. Мы совершим лишь первый шаг в этом направлении (более подробное описание можно найти в книге Де Жена [13]). Затем мы перейдем к теории Гинзбурга — Ландау, которая приближенно решает ту же задачу.

Электрон-электронные взаимодействия учитываются слагаемым в гамильтониане

$$V_{\text{eel}} = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \psi^\dagger(\mathbf{r}) \psi^\dagger(\mathbf{r}') V(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}), \quad (5.75)$$

выраженным через обсуждавшиеся в п. 2 § 4 гл. IV полевые операторы. Приближение самосогласованного поля состоит в замене пары операторов, таких, как $\psi^\dagger(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}')$, средним ее значением, что сводит электрон-электронное взаимодействие к взаимодействию элек-

трона с простым потенциалом. Мы видели, что в сверхпроводнике отличными от нуля оказываются также средние значения произведений $\psi^+(\mathbf{r})\psi^+(\mathbf{r})$ и $\psi(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})$, так что в уравнениях самосогласованного поля появляется дополнительное слагаемое. В нашем приближенном основанном на теории БКШ рассмотрении считалось, что потенциал не зависит от волнового вектора (во всяком случае, в существенной для нас области), чему в реальном пространстве соответствует контактное взаимодействие

$$V(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = -V\Omega\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}'),$$

и что он связывает состояния с противоположными спинами. Поэтому взаимодействие (5.75) принимает форму

$$V_{\text{el el}} \approx -V\Omega \int d^3r \psi_{\uparrow}^{\dagger}(\mathbf{r}) \psi_{\downarrow}^{\dagger}(\mathbf{r}) \psi_{\downarrow}(\mathbf{r}) \psi_{\uparrow}(\mathbf{r}),$$

где мы собрали слагаемые с перевернутыми спинами, чтобы избавиться от множителя $1/2$. Воспользовавшись выражением (5.72) и положив фазу величины Δ совпадающей с фазой $\langle \mathbf{B} \rangle$, получаем, что последнее выражение в приближении самосогласованного поля принимает форму

$$V_{\text{el el}} \approx - \int d^3r [\Delta(\mathbf{r}) \mathbf{B}^+(\mathbf{r}) + \Delta^*(\mathbf{r}) \mathbf{B}(\mathbf{r})].$$

Величину $\Delta(\mathbf{r})$ называют иногда *потенциалом спаривания*. Однако необходимо заметить, что это слагаемое в гамильтониане не сохраняет число частиц, что должно было бы быть в случае обыкновенного потенциала.

Окончательный гамильтониан можно опять выразить через операторы электронного поля и диагонализовать с помощью канонического преобразования к полевым операторам, представляющим собой линейную комбинацию операторов $\psi_{\uparrow}(\mathbf{r})$ и $\psi_{\downarrow}^{\dagger}(\mathbf{r})$, что приводит к так называемым уравнениям Боголюбова. Эти уравнения применительно к случаю основного состояния приводят к результатам, эквивалентным полученным нами выше с помощью метода БКШ. Их можно решить в принципе и в случае неоднородной системы, однако сделать это трудно. Задача существенно упрощается для температур, близких к температуре сверхпроводящего перехода, где среднее $\langle \mathbf{B} \rangle$ мало и его можно использовать в качестве параметра разложения. Именно это приближение и используется в теории Гинзбурга — Ландау, которая в действительности предшествовала микроскопической теории. К этому приближению мы вернемся в п. 3 § 10.

5. Эффект Джозефсона

В туннельном эффекте Гавера ток через барьер, образованный пленкой изолятора, переносится отдельными электронами, что приводит к возникновению квазичастичных возбуждений по обе стороны

перехода. В 1962 г. Джозефсон [20] предсказал возможность появления такого сверхпроводящего туннельного тока, для которого число квазичастичных возбуждений в сверхпроводниках остается неизменным. В этих условиях через туннельный барьер течет незатухающий ток в отсутствие приложенного напряжения. Это замечательное явление можно рассматривать двумя различными способами, иллюстрируя тем самым два обсуждавшихся нами выше метода теории сверхпроводимости. Первый из них основывается непосредственно на теории БКШ и использует изящную технику, развитую Ферреллом [21]¹⁾. С ее помощью можно точно найти величины сверхпроводящих токов, но соответствующие расчеты довольно сложны. Второй метод основывается на описании эффекта с помощью сверхпроводящей волновой функции. Здесь мы используем только второй метод описания. Результат будет содержать неопределенный параметр, но он наглядно иллюстрирует, каким образом фазу сверхпроводящей волновой функции можно использовать в качестве макроскопической переменной, подобной разности потенциалов на переходе, позволяя тем самым анализировать электрические схемы, содержащие сверхпроводящие элементы. По-видимому, этот метод окажется полезным инженерам, поскольку явление сверхпроводимости играет все большую роль в электронике.

Представим себе сначала два изолированных сверхпроводника, каждый из которых описывается своей сверхпроводящей волновой функцией, причем функции эти не перекрываются друг с другом (поскольку сверхпроводящая волновая функция должна обращаться в нуль с обращением в нуль электронной плотности). Пусть каждый из них находится в собственном состоянии, так что имеет точно определенную фазу, и две их сверхпроводящие волновые функции можно записать в виде

$$\mathbf{B}_1(\mathbf{r}) e^{i\varphi_1} \text{ и } \mathbf{B}_2(\mathbf{r}) e^{i\varphi_2}$$

соответственно, причем величины $\mathbf{B}_1$ и $\mathbf{B}_2$ выбраны действительными. Возьмем сначала энергии Ферми обоих сверхпроводников одинаковыми. Поэтому фазы φ_1 и φ_2 можно выбрать независимыми от времени, хотя и отличающимися друг от друга.

Приблизим теперь эти сверхпроводники друг к другу настолько, что их электронные волновые функции, а значит, и сверхпроводящие волновые функции окажутся перекрывающимися. Далее, действуя в духе приближения сильной связи, предположим, что сверхпроводящую волновую функцию такой системы можно представить в виде суммы отдельных волновых функций:

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \mathbf{B}_1(\mathbf{r}) e^{i\varphi_1} + \mathbf{B}_2(\mathbf{r}) e^{i\varphi_2}. \quad (5.76)$$

Поскольку теперь фаза сверхпроводящей волновой функции в области перекрытия меняется с координатой, в системе возникает ток,

¹⁾ См. также [13].

который можно вычислить с помощью соотношения (5.73). Сразу видно, что этот ток должен быть пропорциональным $\sin(\varphi_1 - \varphi_2)$. Поэтому мы можем выразить полный сверхпроводящий ток, текущий из сверхпроводника 1 в 2, в виде

$$J = -J_1 \sin \varphi, \quad (5.77)$$

где

$$\varphi = \varphi_2 - \varphi_1$$

— разность фаз двух этих сверхпроводников, а J_1 — положительная постоянная, зависящая от деталей перекрытия. Знак выбирается исходя из того соображения, что при малых разностях фаз электроны перетекают в сверхпроводник с большей фазой, а значит, ток идет в противоположном направлении.

Поскольку сверхпроводящая волновая функция квадратична по волновой функции электронов, константа J_1 — четвертого порядка по величине электронной функции в области туннелирования. Рассмотрение туннелирования нормальных электронов показывает, что туннельный матричный элемент квадратичен по электронным волновым функциям в области барьера. Следовательно, сверхпроводящий туннельный ток квадратичен по туннельному матричному элементу так же, как и туннельный ток обычных электронов. Можно поэтому ожидать, что этот сверхпроводящий ток — ток Джозефсона — сравним с обычным туннельным током между металлами в той же конфигурации. Это заключение не представляется сразу же очевидным, поскольку можно было бы ожидать, что сверхпроводящая волновая функция спадает быстрее, чем электронная плотность. Однако сделанный вывод оказывается довольно близким к истине. Подробные вычисления показывают, что параметр J_1 равен тому току, который шел бы через систему, если бы оба сверхпроводника перешли в нормальное состояние, а к переходу было бы приложено напряжение, равное величине Δ , умноженной на $\pi/2$. Постоянный сверхпроводящий ток, задаваемый выражением (5.77), описывает *стационарный эффект Джозефсона*.

Если между двумя сверхпроводниками приложена разность потенциалов, причем по-прежнему предполагается, что полную сверхпроводящую волновую функцию можно представить в форме (5.76), то мы видим, что разность фаз изменяется со временем в соответствии с уравнением (5.74). Сохраняя знаки в соответствии с (5.77) и налагая разность потенциалов

$$V = V_2 - V_1,$$

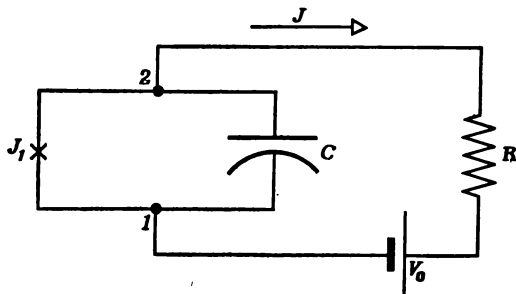
можно записать

$$\hbar \frac{\partial \varphi}{\partial t} = 2eV, \quad (5.78)$$

где e — величина заряда электрона. Если разность потенциалов не зависит от времени, то из уравнения (5.78) следует, что измене-

ние фазы со временем происходит с постоянной скоростью и мы приходим к переменному току с частотой $2eV/\hbar$. Это *нестационарный эффект Джозефсона*.

Уравнения (5.77) и (5.78) характеризуют туннельный переход и позволяют полностью исключить фазу из конечных результатов. Для более реалистического анализа свойств перехода необходимо



Ф и г. 158. Простая цепь, содержащая джозефсоновский переход, характеризующийся параметром J_1 и емкостью C .

Туннельный переход обозначен крестиком, напоминающим о конфигурации переходов, получаемых методом напыления; параллельно ему включена емкость перехода.

более полное его описание и учет свойств цепи. Заметим, в частности, что джозефсоновский переход всегда имеет заметную емкость, позволяющую течь через него дополнительному току. Поэтому на схеме следует изображать параллельную переходу емкость.

Построим теперь эквивалентную схему перехода и исследуем его поведение. Эта схема представлена на фиг. 158. Если обозначить через φ и V значения разности фаз и потенциалов, получаемые вычитанием соответствующих значений в сверхпроводнике 2 из значений в сверхпроводнике 1, то ток J через переход задается выражением

$$J = J_1 \sin \varphi - C \frac{dV}{dt}.$$

Далее, для внешней цепи справедливо уравнение

$$V = V_0 + RJ.$$

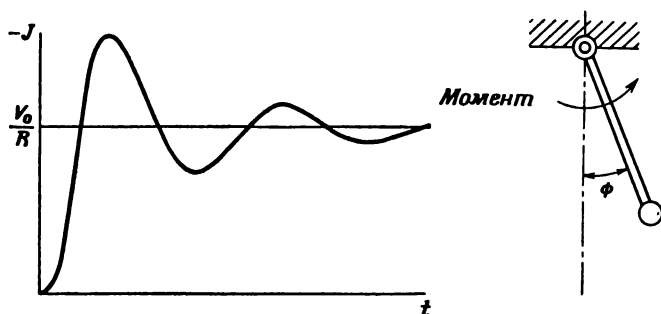
Требуется еще одно уравнение, связывающее J , V и φ , каковым, конечно, служит (5.78).

Эту систему уравнений удобнее всего решать, исключив V и J . В результате получаем

$$\frac{d^2\varphi}{dt^2} = -\frac{2eJ_1}{\hbar C} \sin \varphi + \frac{2eV_0}{\hbar RC} - \frac{1}{RC} \frac{d\varphi}{dt}. \quad (5.79)$$

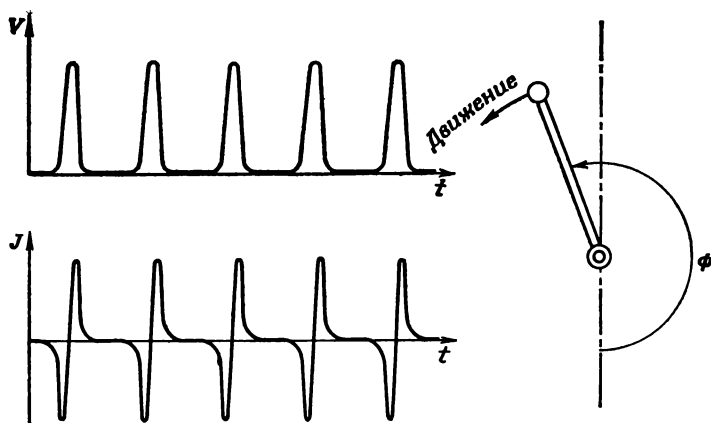
Решение этого уравнения связано с математическими трудностями, поскольку оно содержит слагаемое с $\sin \varphi$. К счастью, однако, результат физически очевиден, поскольку точно такое же уравнение описывает движение маятника с произвольно большим углом отклонения φ . Левая часть уравнения (5.79) есть угловое ускорение. Первое слагаемое в правой части отвечает угловой компоненте

силы тяжести, когда угол отклонения равен ϕ . Второе слагаемое отвечает приложенному к маятнику моменту, пропорциональному V_0 , а третье описывает вязкое затухание вследствие внешнего



Ф и г. 159. Зависимость от времени джозефсоновского тока, возникающего после наложения на переход малого постоянного напряжения, и схема движения соответствующего маятника.

сопротивления. Таким образом, решение уравнения (5.79) соответствует колебаниям маятника, которые можно рассчитать или представить себе с помощью физических соображений. Тогда напряжению



Ф и г. 160. Зависимость напряжения и сверхпроводящего тока джозефсоновского перехода от времени в высокочастотном эффекте Джозефсона в том случае, когда приложенное напряжение чуть больше того, которое необходимо для поддержания осцилляторного режима.

Справа опять приведена схема движения соответствующего маятника.

на переходе, согласно уравнению (5.78), можно сопоставить скорость вращения маятника, а сверхпроводящему току через переход — боковое отклонение маятника.

С помощью этой аналогии мы можем легко понять стационарный и нестационарный эффекты Джозефсона. Первому отвечает

$$\frac{d\varphi}{dt} = 0,$$

и решение уравнения (5.79) сразу же дает

$$J = -J_1 \sin \varphi = -\frac{V_0}{R}.$$

Это соответствует постоянному отклонению маятника под действием момента соответствующей величины. Сверхпроводящий постоянный ток имеет порядок величины J_1 . Если мы будем увеличивать ток, увеличивая напряжение, то можно видеть, что должны возникнуть осцилляции тока, в чем легко убедиться, опять-таки представив себе маятник. Если момент достаточно велик, то маятник перевернется и начнет вращаться. Угловая его скорость будет ограничена слагаемым, описывающим вязкое трение, и фаза будет расти со временем приблизительно по линейному закону. Два последних слагаемых в уравнении (5.79) окажутся равными друг другу по величине и противоположными по знаку, что и определит частоту $\omega = 2eV_0/\hbar$, соответствующую нестационарному эффекту Джозефсона.

Интересно рассмотреть две другие часто возникающие ситуации. Представим себе, что сначала $V_0 = 0$ и решением уравнения (5.79) будет $\varphi = 0$. Если мы мгновенно приложим малое напряжение V_0 , замкнув, например, ключ, то поведение такой цепи можно опять-таки установить на основе аналогии с маятником. Если к маятнику мгновенно приложить крутящий момент, то он отклонится и будет осциллировать относительно конечного положения, медленно затухая. Соответствующее возрастание тока представлено на фиг. 159.

Можно установить характер зависимости напряжения и тока в случае нестационарного эффекта Джозефсона при уменьшении напряжения. Представим себе, что внешнее сопротивление велико настолько, что слагаемое, отвечающее затуханию, можно считать малым. Рассмотрим опять поведение маятника при уменьшении крутящего момента, чему отвечает уменьшение угловой скорости. Если момент становится довольно малым, он будет достаточным лишь для того, чтобы на каждом обороте заставить маятник перевалить через верхнюю точку. Поэтому угловая скорость окажется очень малой в верхней точке, но в нижней она будет большой. Соответствующие зависимости тока и напряжения представлены на фиг. 160. Мы видим, что нестационарный эффект Джозефсона при низких напряжениях искажается. Изучение электромагнитных полей в переходе показывает, что каждый из изображенных на фиг. 160 импульсов можно интерпретировать как прохождение через джозефсоновский переход одного кванта магнитного потока, о чем речь пойдет в п. 4 настоящего параграфа.

Мы не обсуждали здесь вопроса о поведении сверхпроводящей волновой функции в присутствии магнитного поля. Этим мы займемся при рассмотрении уравнений Гинзбурга — Ландау. Мы увидим, что проходящее через барьер магнитное поле обуславливает изменение фазы сверхпроводящей функции в плоскости перехода и приводит к взаимной компенсации токов, текущих через различные участки перехода. Поэтому джозефсоновский переход оказывается в высшей степени чувствительным к магнитному полю.

§ 10. ТЕОРИЯ ГИНЗБУРГА — ЛАНДАУ

Примерно за семь лет до появления теории БКШ Гинзбург и Ландау предложили феноменологическую теорию сверхпроводимости [23]. Она была мало известна на Западе и не давала возможности понять микроскопический механизм сверхпроводимости, поискам которого уделялось много сил. В течение первых нескольких лет после появления микроскопической теории БКШ практически все теоретические работы на Западе основывались на этой теории, а большая часть экспериментов была направлена на исследование различных ее предсказаний. Когда же вопрос о корректности микроскопической теории перестал вызывать сомнения, внимание привлекли неоднородные системы и те сверхпроводники, для которых такая теория в простейшей форме была неприменима. На этом этапе большинство теоретических исследований и, по-видимому, все работы, посвященные интерпретации экспериментальных данных, в качестве основы использовали феноменологическую теорию.

Она восходит к старой двухжидкостной модели сверхпроводника. Согласно этой модели, электроны находятся либо в нормальном состоянии, чему отвечают квазичастичные возбуждения последовательной микроскопической теории, либо в сверхпроводящем или конденсированном состоянии. Сверхпроводящие электроны способны переносить незатухающий ток, а нормальные электроны могут переносить, скажем, тепловую энергию. Обозначим с помощью n_s долю сверхпроводящих электронов; она пропорциональна плотности сверхпроводящих электронов. Доля n_s зависит от температуры и падает до нуля при температуре, равной критической. Гинзбург и Ландау построили теорию вблизи критической температуры, т. е. там, где плотность сверхпроводящих электронов настолько мала, что эту величину можно было использовать в качестве параметра разложения. Точнее говоря, они описывают сверхпроводник с помощью волновой функции $\psi(\mathbf{r})$, через которую долю сверхпроводящих электронов можно выразить с помощью соотношения

$$n_s(\mathbf{r}) = \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}). \quad (5.80)$$

Заметим теперь, что функция $\psi(\mathbf{r})$ пропорциональна сверхпроводящей волновой функции или параметру порядка $\langle \mathbf{B}(\mathbf{r}) \rangle$, введенному в п. 4 § 9, и, следовательно, величине $\Delta(\mathbf{r})$. Это не так уж очевидно, однако в конце п. 2 настоящего параграфа мы убедимся в том, что сделанное утверждение согласуется с полученными результатами и с микроскопической теорией. Излагаемая здесь формулировка теории Гинзбурга — Ландау никак не связана с микроскопическим происхождением функции $\psi(\mathbf{r})$, для которой мы будем использовать впрямь общепринятый термин *параметр порядка*. Для теории важен только сам факт ее существования. Теорию перехода порядок — беспорядок в ферромагнетиках можно также сформулировать с помощью введения некоторого параметра порядка, каковым в этом случае служит локальная намагниченность системы.

Главным моментом теории Гинзбурга — Ландау является построение выражения для свободной энергии в виде разложения по параметру порядка. Затем с помощью вариационного метода из этого выражения получают дифференциальное уравнение для параметра порядка. Коль скоро параметр найден, мы можем определить с его помощью свойства системы. Далее входящие в теорию Гинзбурга — Ландау различные параметры можно сопоставить параметрам микроскопической теории. Однако, по-видимому, лучше отложить такую идентификацию и показать сначала, как теория была построена с помощью одних лишь интуитивных соображений.

1. Вычисление свободной энергии

Напишем сначала выражение для свободной энергии при произвольной температуре в виде разложения по степеням плотности сверхпроводящих электронов:

$$F(T) = F_n(T) + a(T)n_s + \frac{b(T)}{2}n_s^2 + \dots$$

Здесь F_n — свободная энергия нормального металла, в котором n_s равно, конечно, нулю.

Можно получить некоторые свойства коэффициентов a и b , если минимизировать свободную энергию по n_s , опустив все слагаемые более высокого порядка чем n_s^2 . Тогда

$$n_s = \frac{-a(T)}{b(T)}. \quad (5.81)$$

Если речь идет о решении, отвечающем сверхпроводящему состоянию, то эта величина должна быть больше нуля. Тогда равновесная свободная энергия есть

$$F(T) = F_n(T) - \frac{a(T)^2}{2b(T)}. \quad (5.82)$$

Плотность сверхпроводящих электронов в критической точке T_c должна обратиться в нуль, поэтому можно ожидать, что основным слагаемым в разложении $a(T)$ по степеням $T - T_c$ должно быть линейное слагаемое. Далее, сверхпроводящее состояние должно обладать энергией, меньшей, чем нормальное при температурах, меньших T_c , и большей, чем нормальное при температурах, больших T_c . Таким образом, коэффициент пропорциональности между $a(T)$ и $T - T_c$ должен быть положительным. Кроме того, мы полагаем, что слагаемое нулевого порядка в разложении b по $T - T_c$ отлично от нуля. Следовательно, для температур, очень близких к T_c ,

$$a = \frac{\alpha (T - T_c)}{T_c}, \quad (5.83)$$

$$b = \beta,$$

где α и β — положительные константы. Подставляя далее выражения (5.83) в формулу для свободной энергии, находим

$$F = F_n(T) - \frac{\alpha^2 (T - T_c)^2}{2\beta T_c^2}. \quad (5.84)$$

Этот результат справедлив только при температурах, меньших T_c , так как в противном случае плотность сверхпроводящих электронов будет, как мы видели, отрицательной. Такое поведение отвечает фазовому переходу второго рода при температуре T_c . Свободная энергия и первая ее производная по температуре остаются непрерывными в этой точке, вторая же производная претерпевает скачок. В соответствии с этим испытывает скачок теплоемкость, что и наблюдается при сверхпроводящем переходе.

Теперь мы хотим рассмотреть неоднородную систему, в которой, следовательно, плотность сверхпроводящих электронов и параметр порядка меняются с координатой. Поскольку минимуму свободной энергии однородной системы соответствует постоянный параметр порядка, можно ожидать, что увеличение свободной энергии системы, связанное с его неоднородностью, пропорционально $|\nabla \psi|^2$. С этого момента мы перепишем все выражения с помощью параметра порядка. Полная свободная энергия равна

$$F = \int f(\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

где

$$f = f_n + a(T) |\psi(\mathbf{r})|^2 + \frac{1}{2} b(T) |\psi(\mathbf{r})|^4 + c(T) |\nabla \psi(\mathbf{r})|^2, \quad (5.85)$$

причем параметры a и b относятся к единице объема системы. Мы полагаем, что параметр c в критической точке отличен от нуля и положителен, поэтому вблизи критической температуры мы считаем его положительной константой.

Мы хотим, наконец, добавить взаимодействие с магнитным полем, используя векторный потенциал $\mathbf{A}$, определяющий поле с помощью соотношения

$$\mathbf{H} = \nabla \times \mathbf{A}.$$

Свободная энергия должна зависеть только от магнитного поля; она не должна меняться, если к векторному потенциалу добавить градиент некоторой функции координат (поскольку ротор от него обращается в нуль). Это просто означает, что свободная энергия должна быть *градиентно инвариантной*. Градиентная инвариантность обычного уравнения Шредингера достигается тем, что к градиенту добавляется величина $ie\mathbf{A}/\hbar c$, где e — абсолютная величина заряда электрона. Гинзбург и Ландау именно так и поступили, хотя теперь ясно, что градиентная инвариантность не нарушится, если даже вместо коэффициента $e/\hbar c$ взять другую величину. Это можно сделать, заменив заряд электрона $-e$ на эффективный заряд q^* . Теперь установлено, что $q^* = -2e$, где множитель 2 появляется вследствие условия спаривания, следующего из микроскопической теории. Мы, однако, сохраним общую форму с q^* . Таким образом, плотность свободной энергии

$$f = f_n + a |\psi(\mathbf{r})|^2 + \frac{1}{2} b |\psi(\mathbf{r})|^4 + c \left| \left(\nabla - \frac{iq^*\mathbf{A}}{\hbar c} \right) \psi(\mathbf{r}) \right|^2 + \frac{1}{8\pi} \mathbf{A} \cdot (\nabla \times \nabla \times \mathbf{A}), \quad (5.86)$$

где последнее слагаемое есть просто плотность энергии магнитного поля.

2. Уравнения Гинзбурга — Ландау

Минимизируем теперь полную свободную энергию по параметру порядка и векторному потенциалу, т. е. минимизируем F по отношению к вариациям $\delta\psi$ и $\delta\psi^*$ (рассматриваемым как независимые переменные) и по отношению к вариации $\delta\mathbf{A}$. Можно записать вариацию свободной энергии в явном виде:

$$\begin{aligned} \delta F = \delta \int f d\tau = \int \left\{ a\psi + b\psi^*\psi + c \left[\left(\nabla - \frac{iq^*\mathbf{A}}{\hbar c} \right) \psi \right] \times \right. \\ \times \left[\nabla + \frac{iq^*\mathbf{A}}{\hbar c} \right] \delta\psi^* d\tau + \text{компл. сопр.} + c \int \left[\frac{iq^*\psi^*}{\hbar c} \left(\nabla - \frac{iq^*\mathbf{A}}{\hbar c} \right) \psi + \right. \\ \left. + \text{компл. сопр.} \right] \delta\mathbf{A} d\tau + \frac{1}{4\pi} \int (\nabla \times \nabla \times \mathbf{A}) \cdot \delta\mathbf{A} d\tau; \end{aligned}$$

ее нужно положить равной нулю. Проведя интегрирование по частям в первом слагаемом, содержащем $\nabla\delta\psi^*$, мы получаем выражение, в котором вариация $\delta\psi^*$ фигурирует просто как мно-

житель и, следовательно, коэффициент при нем должен равняться нулю. Таким образом,

$$a\psi + b\psi^*\psi - c \left(\nabla - \frac{iq^*A}{\hbar c} \right)^2 \psi = 0. \quad (5.87)$$

Комплексно сопряженное слагаемое в вариации свободной энергии приводит, конечно, к уравнению, комплексно сопряженному этому. Мы опустили возникающий при интегрировании по частям поверхностный интеграл, который, как можно показать, обращается в нуль, если на поверхности обращается в нуль нормальная к ней компонента тока.

Два последних интеграла дают уравнение для A . Поскольку, однако, $\nabla \times \nabla \times A$ равен $4\pi j/c$ где j — плотность тока, это уравнение можно использовать для определения последней:

$$j = -\frac{iq^*c}{\hbar} \psi^* \left(\nabla - \frac{iq^*A}{\hbar c} \right) \psi + \text{компл. сопр.} \quad (5.88)$$

Теперь можно переписать коэффициент c в иной форме. Плотность тока должна быть пропорциональной плотности сверхпроводящих электронов, тогда как мы приняли для ψ такую нормировку, в которой $\psi^*\psi$ есть доля таких электронов. Поэтому нужно ввести множитель n^* порядка плотности электронов. Далее, чтобы записать ток в естественных единицах, следует ввести множитель с размерностью обратной массы. Введем для этого величину m^* , которая имеет порядок массы электрона. Таким образом константу c можно представить в виде $\hbar^2 n^* / 2m^*$, и уравнения (5.87) и (5.88) примут вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\nabla - \frac{iq^*A}{\hbar c} \right)^2 \psi + \frac{m^*a}{mn^*} \psi + \frac{m^*b}{mn^*} \psi^*\psi = 0, \quad (5.89)$$

$$j = \frac{n^*\hbar q^*}{2im^*} \left[\psi^* \left(\nabla - \frac{iq^*A}{\hbar c} \right) \psi - \text{компл. сопр.} \right]. \quad (5.90)$$

В результате мы пришли к уравнению (5.89), похожему на уравнение Шредингера, и к обычному квантовомеханическому выражению (5.90) для плотности тока частиц с массой m^* и зарядом q^* . Существенной особенностью уравнения (5.89) является его нелинейность, играющая огромную роль в приложениях теории. Если заменить q^* зарядом электронов $-e$, m^* — электронной массой m , а n^* — плотностью электронов, то мы приходим к уравнениям Гинзбурга — Ландау, полученным ими в 1950 г. Если же q^* заменить на $-2e$, т. е. на заряд куперовской пары, m^* — на $2m$, т. е. на массу куперовской пары, n^* — на половину электронной плотности, то мы получим уравнения Гинзбурга — Ландау в том виде, в котором они используются ныне.

Сейчас мы убедимся в мощи этой феноменологической теории. При данном выборе m^* , q^* и n^* в теорию входят лишь два параметра α и β , определяющие, согласно соотношению (5.83), константы

a и b при любой температуре, близкой к критической. Два этих параметра можно определить по двум экспериментам, а уж с их помощью можно вычислить множество свойств данного сверхпроводника.

Одной из таких экспериментально определяемых величин служит, конечно, разность свободных энергий нормального и сверхпроводящего состояний, которая, согласно выражению (5.82), задает величину a^2/b , или, что то же самое, α^2/β .

Фактически находить эту величину удобнее не прямо, а путем измерения *критического поля*. Связь между двумя этими величинами следует из выражения (5.86). В отсутствие магнитного поля последнее слагаемое в нем обращается в нуль, и мы получаем разность свободных энергий, выраженную через параметр порядка. Если же к такой системе приложить магнитное поле, то, как хорошо известно, оно не проникает в глубь сверхпроводника. Это — эффект Мейсснера. Таким образом связанная со сверхпроводимостью энергия конденсации практически не изменится, т. е. параметр порядка в массиве сверхпроводника останется прежним. Энергия же магнитного поля, равная последнему слагаемому выражения (5.86), окажется большей вследствие того, что в присутствии сверхпроводника поле деформируется так, что его силовые линии огибают сверхпроводник. Эта дополнительная энергия равна величине $H_c^2/8\pi$, умноженной на объем сверхпроводника, в чем можно убедиться, исходя из термодинамических соображений [22]. Если поле увеличивается настолько, что эта дополнительная энергия оказывается больше связанного со сверхпроводящим переходом выигрыша в энергии, то свободная энергия окажется меньше, когда металл перейдет в нормальное состояние и поле окажется однородным. Таким образом, разница в плотности свободных энергий между нормальным и сверхпроводящим состояниями равна $H_c^2/8\pi$. Воспользовавшись соотношением (5.82), получим

$$\frac{a^2}{b} = \frac{H_c^2}{4\pi}. \quad (5.91)$$

Мы увидим, что на самом деле магнитное поле в какой-то мере проникает в сверхпроводник. Слабое поле проникает в сверхпроводник, затухая как

$$H_0 e^{-z/\lambda(T)},$$

где *глубина проникновения* λ определяется через a и b соотношением

$$\frac{a}{b} := - \frac{m^* c^2}{4\pi n^* q^* \lambda(T)^2}. \quad (5.92)$$

Соотношения (5.91) и (5.92) выражают величины a и b через экспериментально измеряемые параметры.

Уравнения Гинзбурга — Ландау были получены Горьковым [24], исходя из микроскопической теории. (Основные моменты

этого вывода содержатся в книге Шриффера [12].) В результате получаются указанные выше значения эффективного заряда, эффективной массы и n^* . Показано также, что, как мы уже говорили выше, параметр порядка ψ пропорционален локальному значению энергетической щели Δ , фигурирующей в микроскопической теории. Это согласуется с выражениями (5.80), (5.81) и (5.83), из которых следует, что величина $\psi^*\psi$ пропорциональна $(T - T_c)$, а также согласуется с выражением (5.82), согласно которому энергия конденсации пропорциональна $(T - T_c)^2$, в то время как энергия конденсации, согласно микроскопической теории, равна $n(E_F) \Delta_0^2/4$.

3. Приложения теории Гинзбурга — Ландау

Хотя уравнения Гинзбурга — Ландау и можно вывести из микроскопической теории, они предшествовали ей и ее следует считать самостоятельным разделом теории сверхпроводимости. Далее, при изучении сложных ситуаций с помощью теории Гинзбурга — Ландау результаты в большинстве случаев выражаются через такие параметры, которые непосредственно следуют из эксперимента, а не из микроскопической теории. Поэтому на практике она часто используется как самостоятельная теория, и именно с этой точки зрения будут рассматриваться здесь ее приложения.

Существование связи между микроскопической и феноменологической теориями дает как понимание сверхпроводимости, так и методы вычисления параметров теории из первых принципов. Поэтому в некоторых местах окажется полезным обращаться к результатам микроскопической теории.

Решение для нулевого поля. В отсутствие магнитного поля первое уравнение Гинзбурга — Ландау (5.89) имеет простое решение. Положив A равным нулю, а ψ — константой, мы приходим к решению

$$\psi^*\psi = -\frac{a}{b}.$$

Из выражения (5.90) видно, что ток в этом случае равен нулю. Значение параметра порядка совпадает с тем, которое получается из уравнений (5.80) и (5.81). Заметим, что мы определили параметр порядка, не нормировав его. Фактически параметром разложения для системы единичного объема служит интеграл

$$\int \psi^*\psi d\tau.$$

Уравнение (5.89) при $A = 0$ имеет решение в виде плоской волны

$$\psi = \psi_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}.$$

Если подставить его в выражение (5.90), то мы увидим, что оно отвечает однородной плотности тока:

$$\mathbf{j} = \frac{n^* \hbar q^* \mathbf{k}}{m^*} \psi^* \psi.$$

Это решение соответствует обсуждавшемуся уже в п. 3 § 9 дрейфовому состоянию; ток, пущенный в сверхпроводящем кольце, будет течь по нему сколь угодно долго без всякого затухания. Следует отметить, что это не есть основное состояние системы и существуют процессы, которые могут вернуть систему в основное состояние. Однако для этого требуется макроскопически большая энергия активации, и поэтому такие процессы в высшей степени маловероятны.

Важно обратить внимание на то, что ток приводит к появлению отличного от нуля векторного потенциала, так что такое решение не самосогласованно. Векторный потенциал в случае текущего вдоль направления z однородного тока $\mathbf{j}$ равен

$$\mathbf{A} = -\frac{2\pi \mathbf{j} x^2}{c}.$$

Полученное решение тем не менее очень близко к самосогласованному в случае очень тонкой проволоки или пленки, так как в этом случае величина x^2 внутри сверхпроводника мала. Поскольку такая геометрия сверхпроводников представляет особый интерес и в этом простом случае, когда полем можно пренебречь, особенно ясна физическая суть, мы продвинемся здесь несколько дальше.

В этом состоянии величина параметра порядка, а следовательно, энергетической щели и плотности сверхпроводящих электронов всюду одинакова. Однако фаза параметра порядка (или параметра энергетической щели) меняется с координатой, и именно это изменение приводит к возникновению тока.

Можно получить величину плотности тока как функцию волнового вектора $\mathbf{k}$, подставив в выражение (5.89) параметр порядка, имеющий вид плоской волны, и опять-таки опустив слагаемое с векторным потенциалом. Можно найти и величину параметра порядка

$$\psi_0^* \psi_0 = \frac{-a}{b} - \frac{n^* \hbar^2 k^2}{2m^* b}.$$

Вспомнив, что величина a — отрицательная, мы видим, что параметр порядка падает с ростом k . Используя этот результат и выражение (5.90), получаем плотность тока

$$\mathbf{j} = \frac{\hbar q^* k n^* \psi_0^* \psi_0}{m^*} = \frac{\hbar q^* k n^*}{m^* b} \left(-a - \frac{n^* \hbar^2 k^2}{2m^*} \right).$$

С увеличением k ток растет, достигает максимума и опять падает до нуля. Легко вычислить максимально достижимое значение тока:

$$j_c = \frac{q^* \sqrt{n^*}}{\sqrt{m^* b}} \left(-\frac{2a}{3} \right)^{3/2}.$$

Система не может переносить большой сверхпроводящий ток и переходит в нормальное состояние, если плотность тока превзойдет эту *критическую плотность тока*. Мы уже обсуждали факт существования критической плотности тока в связи с теорией БКШ. Там мы обращали внимание на возникающую при этом хитрость. Важно отметить, что, пренебрегая и там и здесь собственным магнитным полем этого тока, мы ограничиваемся тем самым вполне определенной формой сверхпроводника.

Неоднородные системы. Выше мы рассматривали случай однородных сверхпроводников. Теория Гинзбурга — Ландау особенно важна для изучения таких систем, где $|\psi|$ меняется в пространстве. Решить эту задачу точно очень сложно, что связано с нелинейностью уравнения (5.89). Для малых отклонений от однородности, однако, его можно линеаризовать. Мы будем полагать параметр порядка действительным и затем убедимся, что это предположение согласуется с полученными результатами. Далее мы выбросим векторный потенциал, и поскольку полученные таким образом решения будут отвечать нулевому току, они окажутся самосогласованными и в этом смысле.

Представим параметр порядка в виде постоянной величины ψ_0 , к которой добавляется малое слагаемое ψ_1 , меняющееся с координатой. Подставив

$$\psi = \psi_0 + \psi_1$$

в уравнение (5.89) и выделив слагаемое нулевого и первого порядков по ψ_1 , получим

$$\begin{aligned} a\psi_0 + b\psi_0^3 &= 0, \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_1 + \frac{m^* a}{m n^*} \psi_1 + \frac{3m^* b}{m n^*} \psi_0^2 \psi_1 &= 0. \end{aligned}$$

Решив первое из этих уравнений относительно ψ_0^2 и подставив решение во второе, найдем

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_1 - \frac{2m^* a}{m n^*} \psi_1 = 0.$$

Мы видим, что имеется естественная единица измерения длины, характеризующая пространственные изменения параметра порядка. Она называется *длиной когерентности* $\xi(T)$ и определяется как

$$\xi(T) = \sqrt{-\frac{\hbar^2 n^*}{2m^* a}}. \quad (5.93)$$

Ясно, что существуют решения, спадающие в одном направлении как

$$e^{-\sqrt{2} z/\xi},$$

или сферически симметричное решение вида

$$e^{(-\sqrt{2} r/\xi)/r}.$$

Сверхпроводящая волновая функция обладает некоей «неподатливостью», препятствующей изменениям параметра порядка на длинах меньше длины когерентности.

Длина когерентности входит естественным образом и в микроскопическую теорию. Сверхпроводящее состояние строится из линейных комбинаций волновых функций, отвечающих интервалу энергий порядка Δ . Степень локализации такого когерентного состояния ограничивается возможностью локализовать волновые пакеты, построенные из волновых функций, относящихся к этому интервалу. Однако эта степень локализации определяется длиной порядка

$$\frac{(\partial E/\partial k)_{k_F}}{\Delta} = \frac{\hbar v_F}{\Delta},$$

которая с точностью до числовых постоянных совпадает с длиной когерентности сверхпроводника. В микроскопической теории длина когерентности определяется обычно как

$$\xi_0 = \frac{\hbar v_F}{\pi \Delta}.$$

Полагая щель величиной порядка 1 мэВ, а фермиевскую скорость — величиной порядка 10^8 см/с, мы приходим к длине когерентности, равной 2000 Å.

Случай приложенного магнитного поля. Второй характерной длиной сверхпроводника служит упомянутая нами ранее глубина проникновения слабого магнитного поля. Рассмотрим полубесконечный сверхпроводник, занимающий область $z > 0$, и приложим слабое магнитное поле, направленное вдоль оси y . При $z < 0$ поле постоянно и равно H_0 . Возьмем ротор от обеих частей выражения для тока (5.90). Тогда можно видеть, что в низшем порядке по магнитному полю в правой части остается лишь слагаемое $\nabla \times \mathbf{A}$. В этом легко убедиться, представив параметр порядка опять в виде суммы постоянного слагаемого и малой добавки первого порядка по H , зависящей от координат. Выражение

$$\nabla \times (\psi^* \nabla \psi)$$

содержит такие слагаемые, как

$$\frac{\partial \psi^*}{\partial y} \frac{\partial \psi}{\partial z} \hat{x}.$$

тогда как члены вида

$$\frac{\psi^* \partial^2 \psi}{\partial y \partial z} \hat{x}$$

в выражении для тока взаимно уничтожаются. Поэтому величина второго порядка по ψ_1 мала по сравнению со слагаемым, содержащим $\nabla \times \mathbf{A}$. Таким путем, беря ротор от уравнения (5.90), находим

$$\nabla \times \mathbf{j} = - \frac{n^* q^* \psi_0^* \psi_0}{m^* c} \nabla \times \mathbf{A} = - \frac{n^* q^* \psi_0^* \psi_0}{m^* c} \mathbf{H},$$

где ψ_0 — значение параметра порядка в нулевом поле. Подставив это выражение в уравнение, получающееся взятием ротора от одного из уравнений Максвелла,

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j},$$

приходим к следующему уравнению для магнитного поля:

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{H} = - \frac{4\pi q^* n^*}{m^* c^2} \psi_0^* \psi_0 \mathbf{H}.$$

Для направленного вдоль оси y поля оно имеет решение

$$H = H_0 e^{-z/\lambda},$$

где *глубина проникновения* λ задается выражением

$$\left[\frac{1}{\lambda(T)} \right]^2 = \frac{4\pi n^* q^* \psi_0^* \psi_0}{m^* c^2} = - \frac{4\pi n^* q^* a}{m^* c^2 b}. \quad (5.94)$$

Мы видим, что, как это уже говорилось в п. 2 § 10, глубина проникновения зависит от отношения a/b .

Подчеркнем, что и глубина проникновения (5.94), и длина когерентности (5.93) зависят от температуры как $a^{-1/2}$, т. е. вблизи критической точки они ведут себя как $(T_c - T)^{-1/2}$. Следовательно, их отношение есть характеризующая сверхпроводник и не зависящая от температуры безразмерная константа. Это отношение

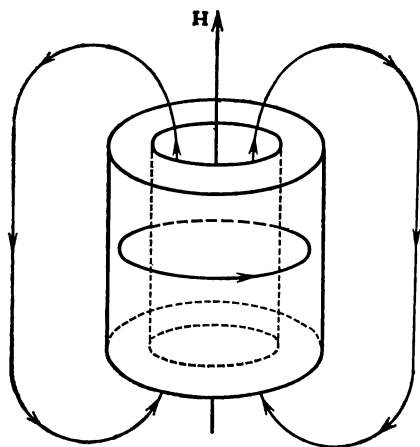
$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi}$$

носит название *параметра Гинзбурга — Ландау*.

В простых и достаточно чистых металлах параметр Гинзбурга — Ландау оказывается меньшим единицы. Такие вещества называются *сверхпроводниками первого рода*. В случае достаточно грязных простых металлов и сверхпроводящих переходных металлов параметр Гинзбурга — Ландау превосходит единицу. Такие вещества называют *сверхпроводниками второго рода*. Вряд ли покажется удивительным, что поведение двух этих типов сверхпроводников при приложенных полях резко различается.

4. Квантование потока

Будем рассматривать многосвязный сверхпроводник, например сверхпроводящее кольцо (фиг. 161). Сквозь такое кольцо может проходить магнитное поле, но в толще сверхпроводника оно равно нулю. Далее, поскольку поле в массиве сверхпроводника обращается в нуль, там равна нулю и плотность тока, пропорциональная



Ф и г. 161. Сверхпроводящее кольцо, охваченное магнитным полем $\mathbf{H}$. На контуре I, проходящем в массиве сверхпроводника, плотность тока $\mathbf{j}$ равна нулю, и поэтому интеграл $\oint \mathbf{j} d\mathbf{l} = 0$.

ротору магнитного поля. Ток отличен от нуля лишь в области вблизи поверхности порядка глубины проникновения. Поэтому можно выбрать такой путь интегрирования внутри кольца, что вдоль этого пути ток равен нулю. Проинтегрируем теперь вдоль этого контура выражение для тока (5.90)

$$\oint \mathbf{j} \cdot d\mathbf{l} = \frac{n^* \hbar q^*}{2im^*} \left[\oint \psi^* \nabla \psi \cdot d\mathbf{l} - \frac{iq^*}{\hbar c} \oint \psi^* \psi \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l} \right] + \text{компл. сопр.}.$$

Модуль параметра порядка мы полагаем одним и тем же вдоль всего контура интегрирования, но его фаза может меняться. Таким образом, параметр порядка на контуре I имеет вид

$$\psi = \psi_0 e^{i\theta(l)}.$$

Тогда величину $\psi^* \psi$, входящую во второе слагаемое выражения для тока, можно вынести за знак интеграла, а интеграл

$$\oint \mathbf{A} \cdot d\mathbf{l}$$

есть просто проходящий через кольцо магнитный поток Φ . Интеграл же

$$\oint \psi^* \nabla \psi \cdot d\mathbf{l} = i\psi_0^* \psi_0 \oint \nabla \theta(l) \cdot d\mathbf{l}$$

равен просто величине $i\hbar^*\psi_0$, умноженной на полное изменение фазы θ при одном обходе по контуру. Параметр порядка должен быть однозначной функцией, но фаза θ может, конечно, измениться при этом на величину 2π , умноженную на целое число. Поскольку

$$\oint \mathbf{j} \cdot d\mathbf{l} = 0,$$

слагаемые с векторным потенциалом $\mathbf{A}$ и градиентом параметра порядка $\nabla\psi$ должны взаимно уничтожиться, что и приводит к правилу квантования содержащегося в кольце потока:

$$\Phi = \frac{2\pi\hbar c}{q^*} n, \quad (5.95)$$

где n — целое число. Поток, проходящий через сверхпроводящее кольцо, может быть лишь целым кратным от *кванта потока*, равного $\hbar c/q^*$. Его величина, конечно, очень мала и отвечает потоку, обусловленному магнитным моментом одного электрона. Такое квантование магнитного потока было подтверждено экспериментально [25, 26]. Оказалось, что эффективный заряд равен удвоенному заряду электрона. Доказательство соотношения (5.95) основывается на том обстоятельстве, что сверхпроводник достаточно толстый и есть возможность выбрать в его толще область, где ток равен нулю. Если это не так, то необходимо внести соответствующие изменения.

Что же будет, если сверхпроводник не многосвязный? Ясно, что если поместить тонкую пластинку сверхпроводника в нормальное к его поверхности магнитное поле, то состояние, в котором магнитное поле вытеснено из всего сверхпроводника, не будет иметь наинизшую энергию, поскольку в этом случае очень большой окажется энергия магнитного поля. Ясно далее, что свободная энергия не станет наименьшей и в том случае, когда вся система перейдет в нормальное состояние, так как возникнет проигрыш в энергии конденсации. Можно ожидать, что минимуму энергии отвечает такая конфигурация, в которой линии магнитного поля пронизывают сверхпроводящую пластинку в виде маленьких пучков, распределенных по всей поверхности. Это позволяет не проиграть в энергии конденсации, хотя и требует возникновения областей сверхпроводника, находящихся в нормальном состоянии, и в то же время существенно снижает энергию магнитного поля. Такое состояние системы известно под названием *промежуточного*.

Соображения, приведенные в связи с квантованием потока, справедливы по отношению к каждому из таких пучков, поэтому поток в каждом из них должен быть квантован. Оказывается, что минимуму энергии отвечает обычно один квант потока, пронизывающий сверхпроводящую пластинку. Это так называемые *вихревые нити* в сверхпроводнике. Каждая из них представляет собой один

квант потока и связана с текущим вокруг нее сверхпроводящим током. В сверхпроводниках второго рода такие вихревые нити возникают не только в случае тонкой пластинки.

5. Флуктуации в сверхпроводниках

В теории Гинзбурга — Ландау состояние сверхпроводящих электронов описывается с помощью точно определенного параметра порядка ψ . Рассматривая этот параметр как сверхпроводящую волновую функцию, мы можем представить себе, что существуют «соседние» состояния с той же энергией, и вблизи температуры перехода, где справедлива теория Гинзбурга — Ландау, система описывается с помощью статистического распределения по таким состояниям. Используемый же нами параметр порядка представляет собой в действительности некое среднее значение, и можно полагать, что около этого среднего возникают тепловые флуктуации. Флуктуации такого рода при близких к критической температурах стали в последние годы предметом интенсивного исследования и не только в сверхпроводниках, но и в других системах, претерпевающих фазовый переход. Сейчас мы продемонстрируем, как можно их исследовать в рамках теории Гинзбурга — Ландау.

Рассмотрим однородный сверхпроводник в отсутствие поля. Представим параметр ψ в виде суммы постоянного слагаемого ψ_0 и флуктуационной добавки, которую мы разложим в ряд Фурье:

$$\psi = \psi_0 + \sum_k a_k e^{ik \cdot r}. \quad (5.96)$$

Будем полагать, что такому состоянию отвечает точно определенная энергия $E(\{a_k\})$, зависящая от всех параметров $\{a_k\}$. Вероятность найти систему со значениями параметров в интервале

$$d\{a_k\} = da_{k_1} da_{k_2} \dots$$

дается выражением

$$dP = d\{a_k\} P(\{a_k\}) e^{-E(\{a_k\})/KT}, \quad (5.97)$$

где $P(\{a_k\})$ — соответствующий статистический вес, зависящий от числа микроскопических состояний, отвечающих данной совокупности значений $\{a_k\}$. Мы не знаем этой функции, но если записать ее в виде

$$P(\{a_k\}) = e^{[(KT/KT) \ln |P(\{a_k\})|]} = e^{TS/KT},$$

причем

$$S = K \ln |P(\{a_k\})|$$

есть с точностью до постоянного слагаемого энтропия системы, то вероятность (5.97) оказывается равной просто

$$d\{a_k\} e^{-F(\{a_k\})/KT},$$

где F — опять-таки *свободная энергия* системы. Поэтому вероятность можно вычислить с помощью выражения (5.85) для плотности свободной энергии.

Подставляя разложение (5.96) для ψ в (5.85) и интегрируя по объему Ω , в низшем порядке по $\{a_k\}$ получаем

$$F = F_n + \Omega \left[a\psi_0^*\psi_0 + \frac{b}{2}(\psi_0^*\psi_0)^2 + \sum_k a_k^*a_k(a + 2b\psi_0^*\psi_0 + k^2c) \right]. \quad (5.98)$$

Мы опустили слагаемые типа a_ka_{-k} и $a_k^*a_{-k}^*$, поскольку фазы различных флуктуаций считаем независимыми и такого рода слагаемые при статистическом усреднении обращаются в нуль¹⁾.

Найдем теперь ψ_0 , минимизируя свободную энергию (5.98) по ψ_0 в нулевом по $a_k^*a_k$ порядке. Тогда

$$a + b\psi_0^*\psi_0 = 0,$$

откуда следует, что

$$F = F_n + \Omega \left[-\frac{b\psi_0^*\psi_0}{2} + \sum_k a_k^*a_k(-a + k^2c) \right].$$

Первое слагаемое можно включить в нормировочный множитель выражения для вероятности, и тогда легко вычислить среднеквадратичную флуктуацию для данного k :

$$\langle a_k^*a_k \rangle = \frac{\int e^{-a_k^2(-a+k^2c)\Omega/KT} a_k^2 da_k}{\int e^{-a_k^2(-a+k^2c)\Omega/KT} da_k} = \frac{KT}{2(-a+k^2c)\Omega}.$$

Это выражение позволяет оценить амплитуду флуктуаций в области применимости теории Гинзбурга — Ландау, т. е. вблизи критической температуры и для длин волн, много больших длины коге-

¹⁾ Это утверждение неверное. При $T > T_c$ такие слагаемые отсутствуют, поскольку они, как легко увидеть из (5.85), пропорциональны ψ_0^{*2} и ψ_0^2 соответственно. Ниже точки перехода их учет приводит к появлению флуктуаций, пропорциональных $KT/c\kappa^2$. Суммирование по k до величины порядка $1/\xi$ дает, однако, тот же результат, что и полученный автором ниже. Следует особо подчеркнуть, что эти флуктуации тесно связаны с флуктуациями фазы ψ , в чем легко убедиться, записав ψ в виде $|\psi|e^{i\theta}$ и подставив это выражение в (5.85). Тогда свободная энергия примет форму

$$F = \int d\tau \left(a|\psi|^2 + \frac{b}{4}|\psi|^4 + c \frac{1}{2|\psi|^2} (\nabla|\psi|^2)^2 + c|\psi|^2 (\nabla\theta)^2 \right).$$

Именно последнее слагаемое этого выражения и ответственно за появление указанных флуктуаций. — *Прим. ред.*

рентности. Как мы уже говорили в п. 3 настоящего параграфа, «жесткость» сверхпроводящей волновой функции подавляет флуктуации с меньшими длинами волн. Следует обратить внимание на то, что в знаменателе выражения для флуктуаций возник полный объем системы. Однако при вычислении любых зависящих от флуктуаций характеристик необходимо проводить суммирование по k . При переходе от этой суммы к интегралу появляется множитель $\Omega/(2\pi)^3$, который определяет плотность состояний, и объем в знаменателе сокращается. В частности, выражение для среднеквадратичной флуктуации в любой точке обычного пространства сверхпроводника задается суммой от $\langle a_k^* a_k \rangle$ по всем волновым векторам. Эта сумма на больших k расходится и суммирование следует ограничить волновыми векторами, меньшими или равными величине порядка $2\pi/\xi$ (где ξ — длина когерентности), поскольку теория Гинзбурга — Ландау при больших волновых векторах неприменима. Это приводит к тому, что полный объем Ω заменяется *объемом когерентности* ξ^3 . Таким образом,

$$\sum_k \langle a_k^* a_k \rangle \approx \frac{KT}{2(-a)\xi^3}; \quad (5.99)$$

при этом мы пренебрегли в знаменателе величиной ck^2 по сравнению с $-a$.

Чтобы понять этот результат, разумно сравнить среднеквадратичные флуктуации с квадратом модуля параметра порядка, $|\psi_0|^2$, задаваемым соотношением (5.81). Напомним, что разница в свободных энергиях Δf единицы объема между нормальным и сверхпроводящим состояниями определяется соотношением (5.82) и равна $a^2/2b$. Тогда формула (5.99) с точностью до числовых множителей принимает вид

$$\frac{\sum_k \langle a_k^* a_k \rangle}{\psi_0^* \psi_0} \approx \frac{KT}{\Delta f \xi^3}.$$

Таким образом, среднеквадратичная относительная флуктуация при любой данной температуре равна величине KT , поделенной на энергию, требуемую для того, чтобы при данной температуре перевести объем когерентности из сверхпроводящего в нормальное состояние. Грубо говоря, жесткость сверхпроводящей функции не дает возможности перевести данную точку сверхпроводника в нормальное состояние без того, чтобы не перешел в нормальное состояние и окружающий ее когерентный объем. Флуктуации очень малы, однако они становятся существенными при температурах, очень близких к температуре перехода.

ЗАДАЧИ

1. В вырожденном электронном газе с равной заселенностью состояний с противоположными спинами при перевороте малого числа спинов происходит увеличение кинетической энергии, что связано с изменениями двух соответствующих противоположным спинам ферми-импульсов. Обменная же энергия при этом падает. Это уменьшение может превзойти увеличение кинетической энергии при достаточно низкой электронной плотности или большой эффективной массе. Найдите эффективную массу, при которой немагнитное состояние становится неустойчивым при учете этих двух составляющих энергии, и вычислите эту массу электронного газа с электронной плотностью, отвечающей алюминию ($k_F = 0,927$ ат. ед.).

2. Рассмотрим систему N спинов (величина каждого из них равна $1/2$), взаимодействующих друг с другом с одинаковой интенсивностью, так что обменный гамильтониан

$$\mathcal{H} = J \sum_{i>j, j} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = \frac{J}{2} \sum_{i, j}' \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j,$$

где $J > 0$. (Возьмите четное N .) Здесь штрих означает отсутствие слагаемых с $i = j$.

а. Каково точное основное состояние системы? (Указание: оно должно быть также собственным состоянием оператора $\mathbf{S}^2$, где $\mathbf{S} = \sum_i \mathbf{S}_i$.) Каков

полный спин в основном состоянии?

б. Каково среднее значение оператора

$$\mathcal{H}_I = J \sum_{i>j, j} S_i^z S_j^z = \frac{J}{2} \sum_{i, j}' S_i^z S_j^z$$

в антиферромагнитном состоянии, изображенном на фиг. 145 и в найденном в задаче «а» основном состоянии?

3. Рассмотрим три магнитных иона, со спином $1/2$ каждый, связанные друг с другом гейзенберговским обменом. Пусть приложено внешнее магнитное поле $\mathbf{H}$, так что гамильтониан имеет вид

$$\mathcal{H} = - \sum_{i, j}' J \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - 2\mu_0 \sum_i \mathbf{H} \cdot \mathbf{S}_i.$$

В модели Изинга состояния задаются спином ($+1/2$ или $-1/2$) отдельных ионов ($\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j = \pm 1/4$). Взяв среднее статистическое по восьми таким состояниям, найдите величину намагнитченности

$$\langle \mathbf{M} \rangle = 2\mu_0 \langle \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3 \rangle$$

и восприимчивость

$$\left. \frac{\partial \langle \mathbf{M} \rangle}{\partial H} \right|_{H=0}.$$

(В ответ должна войти величина μ_B , и переходить там к величине $\langle \mu^2 \rangle$ не нужно.)

4. Мы представляли магноны с помощью линейной комбинации состояний, отвечающих перевороту отдельных спинов. В одномерных ферромагнетиках можно попытаться построить возбужденные состояния, отвечающие перевороту пары соседних спинов:

$$\Psi = A \sum_n S_n^- S_{n+1}^- \Psi_0 e^{iqan}.$$

Такое состояние есть приближенное собственное состояние системы. Параметр A — нормировочная постоянная.

а. Покажите, что это не есть собственное состояние системы, использованное для построения магнонов. Какие дополнительные слагаемые нужно добавить, чтобы это было так? (Речь идет не о коэффициентах, а о комбинации спиновых операторов.)

б. Если обменный гамильтониан Гейзенберга заменить здесь моделью Изинга со взаимодействием ближайших соседей, то энергия магнона окажется равной $2JS$ и не зависящей от q . Какова энергия указанного выше состояния в модели Изинга?

Рассматривая пару взаимодействующих магнонов как связанные частицы, найдите энергию связи. Связанные магноны обсуждаются в работе [27].

5. Рассмотрим простой металл с локальным моментом (спин $1/2$) на растворенном в нем атоме переходного металла. Пусть приближенный гамильтониан имеет вид

$$\mathcal{H} = \sum_k E_k (n_{k+} + n_{k-}) + E_d (n_{d+} + n_{d-}) + U n_{d+} n_{d-} - \frac{J}{N} \sum_{\substack{k, k' \\ \sigma, \sigma'}} c_{k'\sigma}^\dagger S_d \cdot S_{\sigma k \sigma}.$$

Операторы S_σ действуют на спиновые состояния, обозначаемые с помощью индекса σ . Найдите выражение для полной вероятности рассеяния, вызываемого примесью и описываемого последним слагаемым гамильтониана, из состояния:

$$c_{k_0 \sigma_0}^\dagger \prod_{k < k_F} c_{k+}^\dagger c_{k-}^\dagger | 0 \rangle,$$

где $k_0 > k_F$. Учитывайте только такие процессы, в которых из состояния $k_0 \sigma_0$ электрон уходит, а саму вероятность вычисляйте лишь с точностью до J^2 , рассматривая, однако, при этом как случай $\sigma_0 = +$, так и $\sigma_0 = -$. В ответе не должно содержаться никаких операторов.

6. Рассмотрим металл, описываемый редуцированным гамильтонианом БКШ,

$$\mathcal{H} = \sum_k 2\varepsilon_k b_{k+}^\dagger b_{k-} + \sum_{k, k'} V_{kk'} b_{k+}^\dagger b_{k'-}^\dagger b_{k-} b_{k'+};$$

положим, что взаимодействие

$$V_{kk'} = \lambda |\varepsilon_k| |\varepsilon_{k'}|$$

при

$$|\varepsilon_k| < \hbar \omega_D \quad \text{и} \quad |\varepsilon_{k'}| < \hbar \omega_D$$

и равно нулю для других значений энергии. Здесь энергия ε_k отсчитывается от энергии Ферми.

а. Найдите Δ_k , решая уравнение для щели, и выпишите критерий существования сверхпроводимости. [Это должно быть условие на параметр $N(0) \lambda (\hbar \omega_D)^2$, необходимое для существования решения с действительным Δ_k .]

б. Нарисуйте плотность возбужденных состояний как функцию энергии (внутри и вне интервала $\hbar \omega_D$). Этот случай отвечает «бесщелевому сверхпроводнику».

7. Вычислите критическую температуру сверхпроводника в простой модели. Уравнение для щели при $T = 0$, т. е.

$$1 = \frac{V n(E_F)}{4} \int_{-\hbar \omega_D}^{\hbar \omega_D} \frac{dE}{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2}},$$

мы получили, предполагая, что сверхпроводящее состояние строится из всех одноэлектронных состояний.

Из-за теплового возбуждения квазичастиц при конечной температуре для построения сверхпроводящего состояния оказывается возможным использовать лишь часть состояний, отвечающих парам. Поэтому подынтегральное выражение следует умножить (см. [13]) на

$$\text{th} \frac{\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}}{2KT}.$$

Этот множитель отличается от того, что можно было бы получить, исходя из простейших соображений, однако он, как и ожидалось, приближается к нулю для энергий возбуждения, много меньших KT , и стремится к единице в противоположном пределе.

а. Найдите критическую температуру T_c , определяя ее как температуру, при которой Δ обращается в нуль. Под интегралом для простоты полагайте, что

$$\text{th } x \rightarrow x \quad \text{при } 0 < x \leq 1, \\ 1 \quad \text{при } 1 < x < \infty.$$

б. Сравните величину KT_c со значением Δ при $T = 0$ при условии, что $e^{2/n(E_F)V} \gg 1$.

8. Рассмотрим схему на фиг. 158 в случае большого приложенного напряжения V_0 . Если емкость C велика, то через сопротивление R не течет почти никакого тока, а ток, идущий через емкость и джозефсоновский переход, будет равен

$$J_1 \sin \frac{2eVt}{\hbar}.$$

В цепи не рассеивается никакая мощность, и батарея не совершает никакой работы.

а. Определите ток через сопротивление R в низшем по $1/C$ порядке и из закона сохранения энергии найдите, какой дополнительный ток должен идти в цепи. [Он окажется величиной порядка $(1/C)^2$.]

б. Какая причина заставляет течь через переход этот дополнительный ток?

9. Согласно теории Гинзбурга — Ландау, свободная энергия сверхпроводника задается выражением

$$f = f_n + a |\psi|^2 + \frac{1}{2} b |\psi|^4 + c |\nabla \psi|^2,$$

где величина

$$a(T) = \frac{\alpha(T - T_c)}{T_c},$$

ниже критической температуры отрицательна. Естественно распространить это выражение, положив в нем величины α , $b = \beta$ и c константами, и на область температур, больших T_c , хотя там устойчиво нормальное состояние с $n_s = 0$.

а. Постройте *линеаризованное* уравнение Гинзбурга — Ландау для материала при температуре выше T_c и найдите его решение, меняющееся в одном направлении.

б. Используя этот результат для нормального металла с параметрами $\alpha_1, \beta_1, c_1, T_{c1} < T$, найдите параметр порядка как функцию расстояния от плоскости, разделяющей нормальный металл и сверхпроводник с параметрами $\alpha_0, \beta_0, c_0, T_{c0} > T$.

Линеаризуйте уравнение для сверхпроводника по отклонениям от величины ψ_0 . Параметр порядка полагайте всюду непрерывным и получите условие на его производную, исходя из требования непрерывности тока (5.88) на границе раздела.

в. Нарисуйте изменения параметра порядка для системы, состоящей из двух одинаковых сверхпроводников, разделенных пленкой нормального металла. Такая пленка может обуславливать слабую связь между сверхпроводниками так же, как и в эффекте Джозефсона.

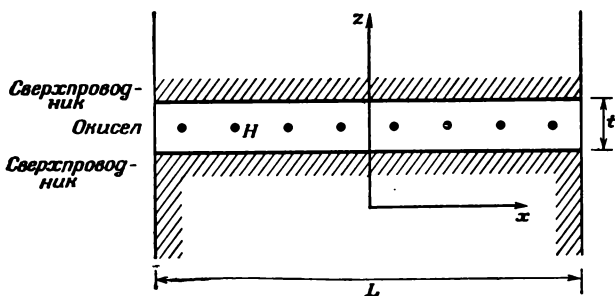
10. Рассмотрите джозефсоновский переход с однородным магнитным полем в пленке окисла (см. ниже), используя параметр порядка теории Гинзбурга — Ландау Ψ . В верхнем сверхпроводнике (за пределами слоя толщиной в глубину проникновения, которую мы полагаем здесь равной нулю) Ψ можно представить в виде

$$\Psi_+(x) = \Psi_0 e^{i(\alpha x + \delta\varphi)},$$

где Ψ_0 и $\delta\varphi$ — постоянные. В нижнем сверхпроводнике

$$\Psi_-(x) = \Psi_0 e^{-i\alpha x}.$$

а. Выразите α через магнитное поле H . В интеграле по контуру вы можете пренебречь вкладом от интегрирования по отрезкам вдоль оси z на концах перехода.



б. Найдите максимальный постоянный ток $J_1(H)$, который может идти через переход. Для этого вам потребуется джозефсоновский параметр на единицу длины j_1 , определяемый соотношением

$$J_1(0) = \int_{-L/2}^{L/2} j_1 dx = L j_1,$$

и плотность тока в любой точке перехода, пропорциональная величине j_1 , умноженной на синус от разности фаз Ψ_+ и Ψ_- в этой точке.

в. Выразите J_1 через число квантов потока в переходе (оно не обязательно целое) и нарисуйте результат. (П р и м е ч а н и е. В реальных переходах глубина проникновения обычно много больше толщины окисной пленки, и ее толщину t следует заменять величиной порядка удвоенной глубины проникновения.)

ЛИТЕРАТУРА

1. Herring C., в книге «Magnetism», eds. G. T. Rado and H. Suhl, New York, 1966.
2. Kittel C., Quantum Theory of Solids, Wiley, New York, 1963. (Имеется перевод: Киттель Ч., Квантовая теория твердых тел, «Наука», М., 1967.)
3. Wakoh S., Yamashita J., Journ. Phys. Soc. Japan, 21, 1712 (1966).

4. *Connolly J. W. D.*, Phys. Rev., **159**, 415 (1967).
5. *Stoner E. C.*, Proc. Roy. Soc., **169A**, 339 (1939).
6. *Schiff L. I.*, Quantum Mechanics, McGraw-Hill, New York, 1949. (Имеется перевод: *Шифф Л.*, Квантовая механика, ИЛ, 1959.)
7. *Anderson P. W.*, Phys. Rev., **124**, 41 (1961). (Имеется перевод в сборнике «Теория ферромагнетизма в металлах и сплавах», ИЛ, 1963, статья 15).
8. *Ruderman M. A., Kittel C.*, Phys. Rev., **96**, 99 (1954).
9. *Mattis D., Donath W. E.*, Phys. Rev., **128**, 1618 (1962).
10. *Kondo J.*, Journ. Appl. Phys., **37**, 1177 (1966).
11. *Rickayson G.*, The Theory of Superconductivity, Interscience-Wiley, New York, 1965.
12. *Schrieffer J. R.*, Theory of Superconductivity, Benjamin, New York, 1964. (Имеется перевод: *Шриффер Дж.*, Теория сверхпроводимости, изд-во «Наука», 1970.)
13. *de Gennes P. G.*, Superconductivity of Metals and Alloys, Benjamin, New York, 1966. (Имеется перевод: *Де Жен П.*, Сверхпроводимость металлов и сплавов, «Мир», 1968.)
14. *Bardeen J., Cooper L. N., Schrieffer J. R.*, Phys. Rev., **108**, 1175 (1957). (Имеется перевод в сборнике: «Теория сверхпроводимости», ИЛ, 1960, статья 5.)
15. *Cooper L. N.*, Phys. Rev., **104**, 1189 (1956). (Имеется перевод в сборнике: «Теория сверхпроводимости», ИЛ, 1960, статья 4.)
16. *Glover R. E., Tinkham M.*, Phys. Rev., **108**, 243 (1957).
17. *Giaever I.*, Phys. Rev. Lett., **5**, 147, 464 (1960).
18. *Rowell J. M., McMillan W. L.*, Phys. Rev. Lett., **14**, 108 (1965).
19. *Боголюбов Н. Н.*, Nuovo Cimento, **7**:6, 794 (1958).
20. *Josephson B. D.*, Phys. Lett. (Netherlands), **1**, 25 (1962).
21. *Ferrell R. A., Prange R. E.*, Phys. Rev. Lett., **10**, 479 (1963).
22. *Zemansky M. W.*, Heat and Thermodynamics, McGraw-Hill, New York, 1943.
23. *Гинзбург В. Л., Ландау Л. Д.*, ЖЭТФ, **20**, 1064 (1950).
24. *Горьков Л. П.*, ЖЭТФ, **36**, 1918 (1959).
25. *Deaver B. S., Jr., Fairbank W. M.*, Phys. Rev. Lett., **7**, 43 (1961).
26. *Doll R., Näbauer M.*, Phys. Rev. Lett., **7**, 51 (1961).
27. *Torrance J. B., Jr., Tinkham M.*, Journ. Appl. Phys., **39**, 822 (1968).
- 28*. *Вонсовский С. В.*, Ферромагнетизм, «Наука», 1971.
- 29*. *Боголюбов Н. Н., Толмачев В. В., Ширков Д. В.*, Новый метод в теории сверхпроводимости, Изд-во АН СССР, 1958.
- 30*. *Боголюбов Н. Н., Зубарев Д. Н., Церковников Ю. А.*, ЖЭТФ, **39**, 120 (1960).

- Абаренков И. В. 122, 266.
 Агранович В. М. 267
 Азбель М. Я. 145, 267, 399, 408
 Алтман (Altmann) 96, 266
 Андерсон (Anderson) 389, 408, 463, 539, 541, 561, 606
 Анималу (Animalu) 123
- Бардин (Bardeen) 299, 407, 556, 561, 563, 567, 571, 573, 576—583, 585, 587
 Блох (Bloch) 68
 Боголюбов Н. Н. 561, 580, 581, 607
 Больцман (Boltzmann) 7, 287, 288, 290, 292, 294, 295, 314, 325, 329, 330, 353, 396, 403, 468
 Бом (Bohm) 486, 487
 Борн (Born) 498
 Букарт (Bouckaert) 47, 68, 104, 266
 Бравэ (Bravais) 17, 18
 Бракнер (Brueckner) 349, 407
 Бриллюэн (Brillouin) 61, 65, 71—76, 98, 102—107, 126—136, 149, 152, 154, 159, 166, 169, 173, 175, 188, 189, 217, 222, 231, 254, 259, 263, 362, 366, 368, 384—386, 409, 416, 419, 421, 422, 425, 427, 445, 446, 456, 488, 489, 501
- Вайнрайх (Weinreich) 189, 266
 Вако (Wakoh) 521, 606
 Ван Альфен (van Alphen) 139, 142, 258
 Ванные (Wannier) 187—190
 Вейсс (Weiss) 528, 531
 Вигнер (Wigner) 47, 68, 95, 96, 104, 234, 262, 266, 499
 Вильсон (Wilson) 407, 514
 Волков А. Ф. 408
 Вонсовский С. В. 607
- Гавер (Glaever) 573, 574, 581, 607
 Гани (Gunn) 312, 313, 407
 Гантмахер В. Ф. 144, 267
 Гейзенберг (Heisenberg) 517, 548, 604
 Гинзбург В. Л. 8, 580, 581, 587—593, 595, 597, 600—602, 605—607
 Головашкин А. И. 408
 Гордон (Gordon) 144, 266
 Горьков Л. П. 592, 607
 Грин (Green) 101, 243—253, 265, 426, 428—430, 482, 542
 Гринвуд (Greenwood) 357, 360, 363, 367, 369, 388, 406, 408, 467
- Давыдов А. С. 267
 Дебай (Debye) 425, 435, 478, 479, 569
 Де Гааз (de Haas) 139, 142, 258
 Де Жен (de Gennes) 556, 580, 607
 Диган (Deegan) 226, 267
 Джозеф (Joseph) 144, 266
 Джозефсон (Josephson) 579—586, 606
 Джонс (Jones) 498, 500, 501
 Друде (Drude) 324, 354, 358, 361, 364, 365, 370
 Дюлонг (Dulong) 270, 423—425
- Займан (Zlman) 296, 407
 Зейтц (Seltz) 95, 96, 234, 262, 265, 285, 407, 422, 499, 514
 Зубарев Д. Н. 607
- Изинг (Ising) 528, 529, 533
- Каганов М. И. 267, 408
 Канер (Kaner) 145, 399
 Кейн (Kane) 160, 266
 Келдыш Л. В. 267
 Киттель (Kittel) 266, 407, 475, 514, 546, 550, 551, 606
 Клейнмен (Kleinman) 157, 266
 Коган Ш. М. 408
 Кohn (Kohn) 88, 101, 266, 345—349, 406, 487—489
 Кондо (Kondo) 7, 515, 555, 556, 606
 Кондон (Condon) 7, 372, 374, 381, 476
 Конноли (Connolly) 521, 606
 Копаев Ю. В. 267
 Корринга (Korringa) 101
 Коэн (Cohen) 329, 407
 Крониг (Kronig) 256, 259
 Кубо (Kubo) 252, 267, 357, 360, 363, 367, 369, 388, 406, 408, 467
 Купер (Copper) 556, 557, 561, 563, 567, 571, 573, 576—583, 585, 587
 Купмэнс (Koormans) 88—91, 266, 268, 348, 538
 Кюри (Curie) 531—533, 542, 545, 577
- Ландау Л. Д. 8, 68, 267, 278, 283, 395, 408, 580, 581, 587, 588, 590—593, 595, 597, 600—602, 605—607
 Левченко И. С. 408
 Леннард (Lennard) 498
 Линдхард (Lindhard) 331
 Лиувиль (Liouville) 7, 327, 329, 330, 406
 Лишиц Е. М. 68, 267
 Лишиц И. М. 267, 408
- Ма (Ma) 349, 407
 Мейер (Mayer) 498
 Мейсснер (Melssner) 573
 Мессбауэр (Mössbauer) 374, 475
 Мотт (Mott) 181, 183, 218
 Мотулевич Г. П. 408
 Мэтьюз (Mathews) 252, 267
- Най (Nye) 21, 68
 Неель (Neel) 532
 Николас (Nicholas) 132, 266
 Нозьер (Nozières) 388, 408, 391
 Нокс (Knox) 266
- Овшинский (Ovshinsky) 401
 Ортенбюрег (Ortenburger) 350
- Паули (Pauli) 83, 117, 271, 284, 302, 448, 473, 522, 549, 551, 555
 Пенни (Penney) 256, 257, 259
 Пик (Pick) 492, 495, 514
 Пикус Г. Е. 408
 Пиппард (Pippard) 354, 407
 Пти (Petit) 270, 423—425
- Рашбрук (Rushbrooke) 267
 Рид (Reed) 508, 509, 513
 Риккайзен (Rickaysen) 556, 606
 Ростокер (Rostoker) 101
 Роулинсон (Powlinson) 267
 Рудерман (Ruderman) 546, 551
- Сегал (Segall) 106, 110, 266
 Слатер (Slater) 88, 92, 95, 100, 265, 329, 344, 349, 389, 447—450, 452, 519
 Смолюховский (Smoluchovski) 47, 68, 104, 266

Стонер (Stoner) 521, 606
Стэйвер (Staver) 486, 487

Твоуз (Tvose) 226, 227
Темперли (Temperley) 267
Тинкхэм (Tinkham) 25, 68
Толмачев В. В. 607
Томас (Thomas) 319, 320, 321, 336

Уолер (Waller) 478, 479
Уолкер (Walker) 252, 267

Федотов Я. А. 408
Фейнман (Feynmann) 249
Ферми (Fermi) 107, 109, 111, 120, 121, 124—126, 129, 130, 137, 140, 142, 143, 145, 148, 150, 153, 154, 158, 169, 170, 176, 208, 209, 223, 235, 238, 258, 263, 269—275, 281, 282, 284, 293, 294, 297, 298, 302—308, 318—321, 328, 336, 337, 347, 349, 354, 361, 362, 366, 367, 386, 387, 392, 399—403, 405, 407, 441, 444, 446, 465, 468, 470—474, 518—520, 538—544, 549, 551, 554—561, 569—575, 582, 604
Феррелл (Ferrell) 582, 607
Филлипс (Phillips) 157, 266
Фок В. А. 84, 86—94, 189, 268, 269, 317, 349, 452, 453, 455, 516, 517, 524, 525
Франк (Frank) 7, 372, 381, 476, 508, 509, 513
Франц (Franz) 296
Фрейлих (Froehlich) 556
Френкель Я. И. 185

Фридель (Friedel) 206, 208, 218, 262, 266, 334, 388—390, 514
Фрицше (Friezsche) 197, 266
Фукс (Fuchs) 483, 514

Харрисон (Harrison) 4, 5, 68, 266, 407, 514
Хартри (Hartree) 84—94, 189, 208, 268, 269, 316, 317, 331—334, 343, 347—351, 451—453, 455, 456, 483, 516—518, 524, 525
Хейне (Heine) 68, 122, 232, 266, 267, 500, 501
Херринг (Herring) 89, 98, 99, 266
Ходоров (Chodorov) 94, 266
Холл (Hall) 290—294
Хопфилд (Hopfield) 365, 408
Хозенберг (Hohenberg) 346, 407
Хунд (Hund) 524

Церковников Ю. А. 607

Чамберс (Chambers) 94

Ширков Д. В. 607
Шифф (Schiff) 266, 408, 606
Шриффер (Schrieffer) 556, 561, 563, 567, 571, 573, 576—583, 585, 587, 593, 606
Шубин А. А. 408
Шэм (Sham) 88, 266, 345, 347—349

Эвальд (Ewald) 483, 514
Эйнштейн (Einstein) 423, 425, 478, 511
Эренрайх (Ehrenreich) 329, 407

Ямасита (Yamashita) 521, 606

Абелевы группы, определение 32
Адиабатическое включение потенциала 328
Акцепторы 193
Антиферромагнетизм 527, 528
Аппроксимация двухволновая OPW 150
Атомные единицы (1 ат. ед. = 27,2 эВ) 151

Базис 37

Взаимодействие 463
— Ван-дер-Ваальса 185
— квазичастиц 91
— квазичастичное 397
— между моментами 548
— обменное 87
— — свободных электронов 88
— прямое 87
— Рудермана — Киттеля 546—551
— $s-d$ 546
— электрон-фононное 436—479
— электрон-электронное 472
— эффективное между ионами 493—497
— — — электронами 472
Вектор поляризации 24
— фермиевский волновой 125
Векторы приведенные волновые 71
Вероятность туннельного перехода 310
Возбуждение квазичастичное 570
Волны спиновые 534—538
Вольтамперная характеристика туннельного диода 312
Восприимчивость 530
— диамагнитная свободных электронов 277—281
— магнитная 277
Время релаксации 223, 286
Вторичное квантование 446—464
Вырождение, обусловленное симметрией 35—40

Газ электронный 471
Гамильтониан 83, 141
— Андерсона 541
— Гейзенберга обменный 524, 548
— редуцированный БКШ 563
Гармонический осциллятор 279
Гибридизация 343
— экранированная 345
Глубина проникновения 592, 597
— скин-слоя классическая 353
Группа 19, 27, 29—32
— пространственная кристалла 18
— трансляций 57—65
— циклическая 44

Движение электронов в двумерной квадратной решетке 79
— — магнитном поле 81
— — электрическом поле 79
— — под влиянием магнитного поля в ограниченном пространстве 278
Детерминант Слэтера 344
Деформация решетки в изоляторах 180
Диаграмма смещений 49
Диамагнетизм Ландау 278
Динамика дырок в полупроводниках 165—169
— электронов 76—83
— — в полупроводниках 165—169
Диад туннельный 309—312
Дислокации 502—509

Дислокация винтовая 505
— краевая 503
— — вблизи центра куба 506
— — в квадратной решетке 504
Дисперсионные кривые 422
Дисперсия фононов 479—490
Длина когерентности 595
— свободного пробега средняя 468
Домены 533
Доноры 193
Дырка ортогонализационная 339, 343
Дырки 165

Закон Дюлонга и Пти 270, 423—425
— Кюри 531
— Кюри — Вейсса 531
Заселенность инверсная 393
Зона Джонса 500
— приведенная 131, 362
Зоны Бриллюэна 61, 74, 103, 127—133, 152, 169, 188, 217, 231, 259, 262, 362, 384, 409, 425, 445, 488, 500
— — для гранцентрированной кубической решетки 73, 105
— — — объемноцентрированной кубической решетки 73
— — валентные 107, 156
— — для свободных электронов 124—126
— переходных металлов 225—238
— проводимости 107, 156
Зоны энергетические 61, 74, 229—233
— — аналитическое продолжение 196
— — в алюминии 106—107
— — — германии 108
— — — двумерной квадратной решетке 74
— — — меди 110
— — расчеты 95—101, 104

Излучение рентгеновское мягкое 381
Изоляторы 13, 242
Импульс канонический 141
— Ферми 320
Инверсия времени 103
Интеграл перекрытия полный 389
— Фурье 71
Интенсивность рентгеновского излучения в простых металлах 382
— — — для натрия 384

Квазими́пульс 78
Квантование орбит в магнитном поле 143
— потока 598—600
Когерентность фазовая 460
Колесания решетки 409
— плазменные 322
Коновские особенности 333, 487—490
Коновское построение 488
— — для алюминия 489
Константа потенциала деформации 439
Координаты нормальные 48
— смещений 49
Коэффициент отражения металла 281
— теплопроводности 296
— электропроводности 296
Край валентной зоны 194
— зоны проводимости 194
— поглощения 362
Кристаллы ионные 437
— молекулярные 181—183
Куперовские пары 557—561

- Лазеры 391—395
 Лемма Шура 38
 Линии симметрии 105
 Линия винтовой дислокации 505
 — контакта 104
 Магнетизм 515—556
 Магнетон Бора 283, 529, 538
 Магнетосопротивление 295
 Магноны 535
 Масса циклотронная 146
 — эффективная см. Эффективная масса
 Матрица взаимодействия 410
 — динамическая 457
 — плотности одноэлектронная 326
 — — статистическая 326
 Металлы простые 239—242, 358, 441
 Метод Гейзенберга 517
 — Коринги — Кона — Ростокера (ККР метод) 101
 — $k \cdot p$ 158—165
 — линейной комбинации атомных орбиталей (LCAO метод) 171
 — модели оболочек 412
 — модельного потенциала 122—124
 — ортогонализированных плоских волн (OPW метод) 98—100
 — плоских волн 96—98
 — присоединенных плоских волн (APW метод) 100, 101
 — силовых постоянных 409—422
 — сильной связи 171
 — Томаса — Ферми линеаризованный 320
 — функций Грина 101
 — эффективной массы 158—165
 — ячеек 95, 96
 Множитель Лагранжа 564—566
 Мода резонансная 435
 Модель Изинга 528, 533
 — Кронига — Пенни 256—259
 Моды 54
 — акустические 420—422
 — колебательные 48, 63, 64
 — — одномерной решетки 64
 — локализованные 426—436
 — оптические 420
 Моменты локализованные 538—557
 — — образование 539—545
 Напряжение обратное 308
 — прямое 307
 Обмен 516—518
 Образование зон в NaCl 178
 Объем когерентности 602
 Оператор рождения 447, 562
 — уничтожения 448, 562
 Операторы спина 521—524
 Операции симметрии 18, 30
 — — «активная точка зрения» 29
 — — вращение 18
 — — зеркальные повороты 18
 — — отражение 18
 — — трансляция 18
 Осцилляции Фриделя 208, 334, 336
 Отклик линейный 314, 315
 Отношение Видемана — Франца 296
 Парамагнетизм Паули 282, 283
 Параметр Гинзбурга — Ландау 597
 — порядка 463, 578—581
 — экранирования 321
 — — Томаса — Ферми 320
 Переход вертикальный 368
 — Мотта 181—183
 — невертикальный 370
 — не прямой 369
 Переход $p - n$ 304, 305—309
 — ферромагнитный 528—533
 Переходы виртуальные 368
 Петля дислокационная 506
 Плоскость брегговская 367
 — скольжения 508
 Плотность оптическая 372
 — тока критическая 595
 — частиц локальная 287
 Площади сечений ферми-поверхности цинка 144
 Поверхности изонергетические в двухволновом OPW приближении 153
 Поверхность сферы Вигнера — Зейтца 96
 — Ферми в алюминии 154, 155
 — — одноволновом OPW приближении 134, 135
 Поглощение межзонное 361—370
 — оптическое в простых металлах 324
 Подвижность 293
 Показатели критические 533
 Показатель преломления комплексный 353
 Поле кристаллическое 191
 — критическое 592
 — молекулярное 529
 — Холла 290
 Полиномы Лежандра 201, 210
 Полоса акустическая 419
 — оптическая 419
 Полуметаллы 13, 169
 Полупроводники 242, 438
 — аморфные 243, 400—402
 — n -типа 193, 304
 — p -типа 193, 304
 — собственные 193, 304
 Поляризация диэлектрика 314
 Поляроны 179—181
 Порядок недиагональный дальний 460
 Постоянная Кона 488
 — Холла 292
 Потенциал Борна — Мейера 498
 — деформации 438
 — для свободного атома серебра 214
 — корреляции 349
 — кристаллический 91—95
 — кулоновский 321
 — — экранированный 321, 336
 — Леннарда — Джонса 498
 — обмена 349
 — обменный Кона — Шэма 348
 — спаривания 581
 — термоэлектрический 297
 — Хартри 316
 — экранирующий 315
 — ячейный 101
 Правило квантования Бора — Зоммерфельда 140
 — сумм Фриделя 206
 Представление в форме Блоха 59
 — группы 32—34
 — — в базисе 28
 — неприводимое 28, 35
 — приводимое 28, 35, 44
 — расширенной зоны 419
 — эквивалентное 28, 34
 Представлений произведение 161
 — разложение 43
 Приближение времени релаксации 286
 — Дебая 435
 — дифракционное 126, 127
 — кристаллического поля 191
 — молекулярного поля 528—533
 — OPW одноволновое 126
 — почти свободных электронов 126
 — самосогласованного поля 84, 85
 — сильной связи 62, 171—176, 190
 — Томаса — Ферми 319

- Приближение Томаса — Ферми линеаризованное 319
 — Хартри 85, 86
 — Хартри — Фока 86—88
 Приложение к простой кубической структуре 412—426
 Применение диэлектрической проницаемости 319—324
 Примитивная ячейка 17
 Примитивные векторы 17
 — — — обратной решетки 70
 Принцип Паули 117, 284
 — Франка — Кондона 372, 374, 381, 476
 Проводимость в оптическом диапазоне частот 354—358
 — оптическая 365
 — парциальная 371
 Проникновение света в металл 351—354
 Проницаемость диэлектрическая 316, 318, 331
 — — статическая Хартри 332
 — — электронного газа 319
 Процесс сдвига идеальной решетки 503
 — переброса 444
 Псевдопотенциал 11—121, 157, 479—490
 — для переходных металлов 225, 229
 — сопряженный 342
 Разложение в ряд Фурье 71, 338, 600
 — представлений 43
 — Фурье 314, 320, 334
 Распределение плотности валентных электронов в алюминии 15
 — — — кремний 16
 Рассеяние междолинное 441
 — нормальное 444
 — резонансное 211—219
 — с перебросом 444
 — электрона 216
 — — на примесях 219—225
 — электронов 465
 Резонанс Азбеля — Канера 399
 — циклотронный 145
 Решетка Бравэ 17, 18
 — двумерная 19
 Самозахват электронов 179—181
 Сверхпроводимость 556—602
 Сверхпроводники второго рода 597
 — первого рода 597
 Свет когерентный 394
 Свойства атомные 409, 490—509
 — — изоляторов 497—502
 — — полупроводников 497—502
 — оптические 351—354
 — термодинамические 268, 576
 Связь в ионных кристаллах 177—179
 Сдвиг критический 503
 Сила изгиба связей 413
 — Лоренца 78, 291, 293
 — осциллятора 356, 385
 Силы Ван-дер-Ваальса 182, 183
 — межатомные 490—509
 Симметрии понижение 44—47
 Симметрия винтовая 16
 — зеркального скольжения 19
 — кристаллов 16—21
 — трансляционная 16
 — энергетических зон 102—104
 Системы неоднородные 595
 — полупроводниковые 304
 Скин-эффект аномальный 354
 Скорость продольного звука 415
 Случай приложенного магнитного поля 596
 Соотношение Коши 498, 499
 — ортогональности 40, 41
 Сопротивление жидких металлов 253
 Состояние коммутационное 447
 — основное 563—571
 Состояния валентные 93
 — возбужденные 570
 — высокоэнергетические 92
 — колебательные 47—57
 — примесные 190
 — таммовские 195
 — фононные 456
 — электронные 447
 — электронов проводимости 93
 Спектр колебаний в алюминии 489
 — — — свинце 490
 — колебательный нормальных мод 415
 — — расчет 484—486
 Спектроскопия рентгеновская 381—388
 Статистика Бозе — Эйнштейна 423, 425
 Стенки Блоха 533, 534
 Стоксовский сдвиг 373
 Структура алмаза 14
 — антиферромагнитная 515
 — висмута 13
 — гексагональная плотная упаковка 9
 — гранцентрированная кубическая 9
 — доменная простая ферромагнетиков 534
 — зон 69—76
 — зонная 117
 — — в GaAs 313
 — — германии 107
 — — изоляторов 170—190
 — — полуметаллов 156—170
 — — полупроводников 156—170
 — кристалла хлористого натрия 13
 — кристаллическая 9—16
 — простая кубическая 10
 — электронная жидкостей 238—254
 Структур металлических стабильность 490—493
 Схема образования зон в NaCl 178
 — повторяющих зон 133
 — энергетических зон в антимониде индия 160
 Температура Дебаевская 424
 — Нееля 532
 Тензор деформации 24
 — пьезоэлектрический 24
 — электропроводности кристалла 22
 Тензоры напряжения 24
 — упругости 24
 — физические 21—24
 Теорема Купмэнса 88, 89
 — о компенсации 115
 Теория Бардина — Купера — Шриффера (теория БКШ) 561—587
 — возмущений 233—238
 — Гинзбурга — Ландау 587, 593—603
 — групп 24, 27, 29, 43
 — квантовая экранирования 325—337
 — классическая 437—446
 — — простых металлов 317—319
 — оптического поглощения Друде 324, 354
 — ферми-жидкости Ландау 395—400
 Теплоемкость металла низкотемпературная 276
 — решетки 422—426
 — удельная 276
 — — в приближении Дебая 424
 — — — Эйнштейна 424
 — — электронная 270—276
 — электронная 270
 Течение пластическое 507
 Ток Джозефсона 585
 — дрейфовый 572
 — незатухающий 571

- Транзистор $p - p - n$ 309
 Туннелирование электронов 297—304
 Угол Холла 293
 Уравнение Больцмана 285, 290, 295, 314, 325, 329, 353, 396, 403, 408
 — — — — — линеаризованное 287, 288
 — — — — — для энергетической щели 567
 — — — — — закона Ньютона 78
 — — — — — Лиувилля 327, 330
 — — — — — линеаризованное 329
 — — — — — Максвелла 138, 315, 352, 597
 — — — — — Ньютона 166
 — — — — — Пуассона 315, 321, 352, 437
 — — — — — Хартри 86
 — — — — — Хартри — Фока 87
 — — — Шредингера 25, 29, 97, 118, 206, 279, 285, 316, 479
 Уравнения Гамильтона 83
 — — — Гинзбурга — Ландау 590—593
 Уровень Ферми, см. Энергия Ферми
 Уровни акцепторные в полупроводниках 192—199
 — — — — — донорные в полупроводниках 192—199
 Условие отражения Брэгга 126
 Условия совместности 104
 Учет корреляции 345—351
 — — — — — обмена 345—351
 Фаза 202
 Фаз анализ 199—211
 Фактор Дебая — Уолера 478
 — — — — — структурный 97
 Ферми-поверхности в многоволновом ОРВ приближении 149—156
 — — — — — одноволновом ОРВ приближении 127—133, 149
 — — — — — сфера 125
 — — — — — уровень см. Энергия Ферми
 — — — — — энергия 107, 125, 273, 282, см. Энергия Ферми
 Ферризмagnetизм 527, 528
 Ферромагнетизм 515
 — — — — — зонных электронов 518—521
 Флуктуации в сверхпроводниках 600—602
 Флюоресценция 373
 Фононы 422—426
 Формализм Кубо 252
 — — — — — матрицы 327
 Формула Бома — Стэйвера 486, 487
 — — — — — Друде 361, 364
 — — — — — Кубо — Гринвуда 357
 — — — — — Линдхарда 331
 Формфактор меди 345
 — — — — — псевдопотенциалов 345
 Формфакторы ОРВ 121
 Функции Блоха 59, 60
 — — — — — Ванье 187—190
 — — — — — молекулярные волновые 39
 — — — — — сферические Бесселя 201
 — — — — — — — — — и Неймана 202, 205, 212
 Функция Больцмана 271
 — — — — — волновая сверхпроводящая 578—581
 — — — — — Грина 243—253, 265, 426, 428, 430, 482, 542
 — — — — — отклика 315
 — — — — — псевдоволновая 113, 123
 — — — — — распределения равновесная 287
 — — — — — Ферми 269
 — — — — — характеристическая 483
 Хвост Оже 383
 Характер 41, 42
 — — — — — матрицы 34, 41
 Центр симметрии 24
 Центры окраски 372—381
 Частота плазменная 322
 — — — — — циклотронная 81, 147, 279
 — — — — — эйнштейновская 423
 Член гибридизации 229
 Щель подвижности 401
 Экранирование 314—351
 — — — — — потенциалов гибридизации 337—345
 — — — — — псевдопотенциалов 337—345
 Экситон Френкеля 185
 Экситоны 184—187
 Электроны 165
 — — — — — встраиваемые 390
 Электропроводность 288—290
 Эмиссия фотоэлектрическая 370—372
 Энергия зонной структуры 483
 — — — — — квазичастиц 396
 — — — — — корреляционная 347
 — — — — — обменная 347
 — — — — — полная 480—484
 — — — — — резонансная 229
 — — — — — свободная 601
 — — — — — — — — — — — вычисление 588—590
 — — — — — свободных электронов 482
 — — — — — Ферми 107, 273, 282
 — — — — — — — — — — — для алюминия 137
 — — — — — — — — — — — термодинамическая 269
 — — — — — — — — — — — электрона собственная 469
 — — — — — — — — — — — электронов проводимости 555
 — — — — — — — — — — — электростатическая 483
 Эффект Азбеля — Канера 145
 — — — — — Гавера туннельный 573
 — — — — — Ганна 312, 313
 — — — — — де Гааза — ван Альфена 139—142, 258
 — — — — — Джозефсона 579, 581—587
 — — — — — — — — — — — нестационарный 584
 — — — — — — — — — — — стационарный 583
 — — — — — квантовомеханический 332
 — — — — — Кондо 551—556
 — — — — — магнетоакустический 138—140
 — — — — — Мессбауэра 374, 475—479
 — — — — — Овшинского 402
 — — — — — пьезоэлектрический 24
 — — — — — пьезопроводимости 199
 — — — — — Холла 290—294
 — — — — — экранирования 320
 Эффективная валентность 483
 — — — — — масса 83, 148, 161—165
 — — — — — — — — — — — поперечная 165
 — — — — — — — — — — — полярная 181
 — — — — — — — — — — — продольная 165
 — — — — — — — — — — — силовая постоянная 414
 Эффективное магнитное поле см. μ_B молекулярное
 Эффекты корреляционные 346
 — — — — — многочастичные 388—391
 — — — — — обменные 346
 — — — — — тепловые 294—297
 — — — — — термоэлектрические 294—297
 Явления кооперативные 515
 — — — — — переноса 283—304

О Г Л А В Л Е Н И Е

Предисловие редактора перевода	5
Предисловие автора к русскому изданию	7

Глава I

ТИПЫ И СИММЕТРИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

§ 1. Кристаллические структуры	9
§ 2. Симметрия кристаллов	16
§ 3. Физические тензоры	21
§ 4. Соображения симметрии и теория групп	24
1. Группы (29). 2. Представления (32). 3. Эквивалентное представление (34). 4. Вырождение, обусловленное симметрией (35). 5. Соотношение ортогональности (40). 6. Характеристики (41). 7. Разложение представлений на неприводимые (приведение представлений) (43).	
§ 5. Приложения теории групп	43
1. Понижение симметрии (44). 2. Колебательные состояния (47). 3. Группа трансляций — одно измерение (57).	
Задачи	66
Литература	68

Глава II

ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ

§ 1. Структура зон	69
§ 2. Динамика электронов	76
§ 3. Приближение самосогласованного поля	84
1. Приближение Хартри (85). 2. Приближение Хартри — Фока (86). 3. Обменное взаимодействие свободных электронов (88). 4. Теорема Кулмэнса (88). 5. Кристаллический потенциал (91).	
§ 4. Расчеты энергетических зон	95
1. Метод ячеек (95). 2. Метод плоских волн (96). 3. Метод ортогонализированных плоских волн (98). 4. Метод присоединенных плоских волн (100). 5. Симметрия энергетических зон (102). 6. Расчет энергетических зон (104).	
§ 5. Простые металлы и теория псевдопотенциалов	111
1. Псевдопотенциал (111). 2. Метод модельного потенциала (122). 3. Зоны для свободных электронов (124). 4. Дифракционное приближение (126). 5. Ферми-поверхности в одноволновом OPW приближении (127). 6. Экспериментальное изучение ферми-поверхностей (133). 7. Многоволновые OPW ферми-поверхности (149).	
§ 6. Зонная структура полупроводников и полуметаллов	156
1. k-p метод и метод эффективной массы (158). 2. Динамика электронов и дырок в полупроводниках (165). 3. Полуметаллы (169).	
§ 7. Зонная структура изоляторов	170
1. Приближение сильной связи (171). 2. Зонная структура и связь в ионных кристаллах (177). 3. Поляроны и самозахват электронов (179). 4. Переход Мотта и молекулярные кристаллы (181). 5. Экситоны (184). 6. Функции Ванье (187).	
§ 8. Примесные состояния	199
1. Описание на основе приближения сильной связи (190). 2. До-	

орные и акцепторные уровни в полупроводниках (192). 3. Квантовая теория поверхностных и примесных состояний (195). 4. Анализ фаз (199). 5. Резонансное рассеяние (211). 6. Рассеяние электрона на примесях (219).	
§ 9. Ионы переходных металлов	225
§ 10. Псевдопотенциалы для переходных металлов (225). 2. Энергетические зоны (229). 3. Теория возмущений и свойства переходных металлов (233).	
§ 10. Электронная структура жидкостей	238
§ 11. Простые металлы (239). 2. Изоляторы и полупроводники (242). 3. Описание с помощью одноэлектронных функций Грина (243). 4. Сопротивление жидких металлов (253).	
Интерференция	265

Глава III

ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА

§ 1. Термодинамические свойства	268
§ 2. Электронная удельная теплоемкость (270). 2. Диамагнитная восприимчивость свободных электронов (277). 3. Парамагнетизм Паули (282).	
§ 2. Уравнение переноса	283
§ 3. Уравнение Больцмана (285). 2. Электропроводность (288). 3. Эффект Холла (290). 4. Тепловые и термоэлектрические эффекты (294). 5. Туннелирование электронов (297).	
§ 3. Полупроводниковые системы	304
§ 4. $p - n$ -переход (304). 2. Туннельный диод (309). 3. Эффект Анны (312).	
§ 4. Экранирование	314
§ 5. Классическая теория простых металлов (317). 2. Предельные случаи и применения диэлектрической проницаемости (319). 3. Квантовая теория экранирования (325). 4. Экранирование псевдопотенциалов и потенциалов гибридизации (337). 5. Учет обмена и корреляции (345).	
§ 5. Оптические свойства	351
§ 6. Проникновение света в металл (351). 2. Проводимость в оптическом диапазоне частот (354). 3. Простые металлы (358). 4. Межзонное поглощение (361). 5. Фотоэлектрическая эмиссия (370). 6. Центры окраски и принцип Франка — Кондона (372). 7. Рентгеновская спектроскопия (381). 8. Многочастичные эффекты (388). 9. Лазеры (391).	
§ 6. Теория ферми-жидкости Ландау	395
§ 7. Аморфные полупроводники	400
Задачи	402
Литература	407

Глава IV

КОЛЕБАНИЯ РЕШЕТКИ И АТОМНЫЕ СВОЙСТВА

§ 1. Метод силовых постоянных	409
§ 2. Приложение к простой кубической структуре (412). 2. Два атома на примитивную ячейку (416).	
§ 3. Фононы и теплоемкость решетки	422
§ 4. Локализованные моды	426
§ 5. Электрон-фононное взаимодействие	436

	1. Классическая теория (437). 2. Вторичное квантование (446). 3. Приложения (464). 4. Эффект Мессбауэра (475).	
§ 5.	Псевдопотенциалы и дисперсия фононов	479
	1. Полная энергия (480). 2. Расчет колебательного спектра (484). 3. Формула Боме — Стэйвера (486). 4. Коновские особенности (487).	
§ 6.	Межатомные силы и атомные свойства	490
	1. Стабильность металлических структур (490). 2. Эффективное взаимодействие между ионами (493). 3. Атомные свойства изоляторов и полупроводников (497). 4. Дислокации (502).	
Задачи		509
Литература		514

Глава V

КООПЕРАТИВНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

A.	Магнетизм	515
§ 1.	Обмен	516
§ 2.	Ферромагнетизм зонных электронов	518
§ 3.	Операторы спина	521
§ 4.	Гейзенберговский обменный гамильтониан	524
§ 5.	Приближение молекулярного поля и ферромагнитный переход	528
§ 6.	Неоднородности	533
	1. Стенки Блоха (533). 2. Спиновые волны (534).	
§ 7.	Локализованные моменты	538
	1. Образование локализованных моментов (539). 2. Взаимодействие Рудермана — Киттеля (546). 3. Эффект Кондо (551).	
B.	Сверхпроводимость	556
§ 8.	Куперовские пары	557
§ 9.	Теория Бардина — Купера — Шриффера (БКШ)	561
	1. Основное состояние (563). 2. Возбужденные состояния (570). 3. Экспериментальные следствия (571). 4. Сверхпроводящая волновая функция или параметр порядка (578). 5. Эффект Джозефсона (581).	
§ 10.	Теория Гинзбурга — Ландау	587
	1. Вычисление свободной энергии (588). 2. Уравнения Гинзбурга — Ландау (590). 3. Приложения теории Гинзбурга — Ландау (593). 4. Квантование потока (598). 5. Флуктуации в сверхпроводниках (600).	
Задачи		603
Литература		606
Именной указатель		608
Предметный указатель		610

