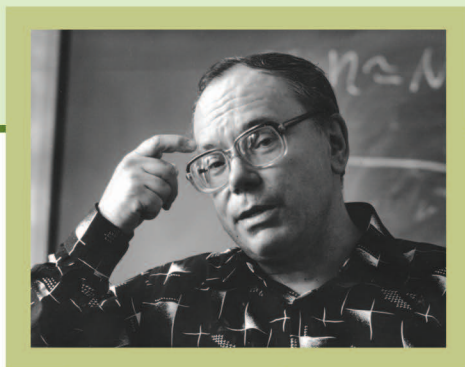




Киселев
Владимир
Валерьевич

Область научных интересов – нелинейные явления в физике конденсированного состояния (магнитные, упругие, магнитоупругие среды). Доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник ИФМ УрО РАН. В должности профессора читает лекции на физико-техническом факультете УрФУ. Автор более 100 научных работ, в том числе соавтор монографии «Нелинейные волны, солитоны и локализованные структуры в магнетиках».

ИФМ
УрО РАН



4

Квантовая макрофизика

В. В. Киселев

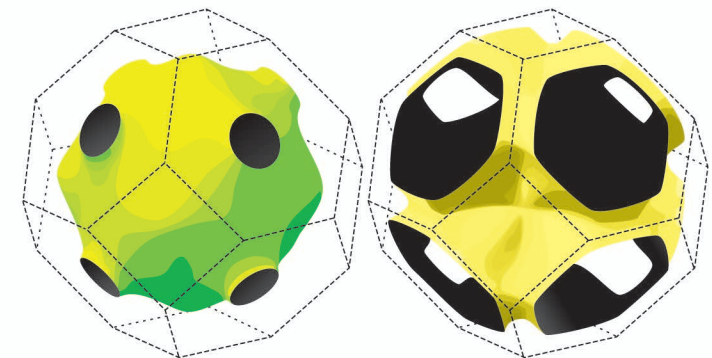
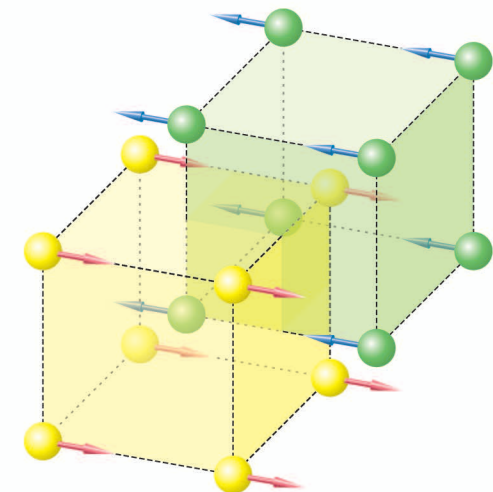
ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

4

ФИЗИКА
КОНДЕНСИРОВАННЫХ
СРЕД

В. В. Киселев

Квантовая макрофизика



НАУЧНО-ОБРАЗОВАТЕЛЬНАЯ СЕРИЯ

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

Основана Институтом физики металлов УрО РАН
в 2009 г.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ СЕРИИ
«ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД»

академик РАН	В.В. Устинов (главный редактор)
академик РАН	Ю.А. Изюмов
академик РАН	В.М. Счастливцев
чл.-корр. РАН	Б.Н. Гощицкий
чл.-корр. РАН	Е.П. Романов
чл.-корр. РАН	В.Е. Щербинин

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
УРАЛЬСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ МЕТАЛЛОВ

НАУЧНО-ОБРАЗОВАТЕЛЬНАЯ СЕРИЯ
ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

4

В.В. Киселев

КВАНТОВАЯ МАКРОФИЗИКА

ЕКАТЕРИНБУРГ
2010

УДК 539.2: 530.145
ББК 22.37.+22.314
К 44

*Рекомендовано к изданию ученым советом
Института физики металлов и ИИСО УрО РАН*

Киселев В. В.
К 44 **Квантовая макрофизика** / В.В. Киселев. – Екатеринбург: УрО РАН,
2010 г. – 356 с. (Научно-образовательная серия «Физика конденсирован-
ных сред»; 4).
ISBN 978-5-7691-2156-2

В книге из обширного круга проблем и задач отобраны вопросы, знакомство с которыми представляет необходимый элемент образования научного работника – теоретика или экспериментатора, интересующегося любым разделом физики конденсированного состояния. Вводится понятие о коллективных возбуждениях – квазичастицах как средстве анализа слабовозбужденных состояний конденсированных сред. Рассматриваются приемы теоретического описания периодической структуры кристаллов и поведение электронов в кристаллических твердых телах. Практические приложения теории проиллюстрированы при объяснении электропроводности и теплопроводности нормальных металлов, а также особенностей электрических свойств полупроводников. Рассмотрена динамика кристаллической решетки в гармоническом приближении. Обсуждаются электрон-фононное взаимодействие и его проявления в макроскопических квантовых эффектах сверхпроводников. Основные положения теории взаимодействия квантованных электромагнитных полей с веществом привлекаются для объяснения закономерностей теплового излучения и выяснения условий работы лазеров. Кратко освещены достижения и проблемы нынешнего состояния науки в области высокотемпературной сверхпроводимости, успехи в совершенствовании и миниатюризации приборов и устройств опто- и микроэлектроники на основе использования гетероструктур. Дается первое понятие о новых методах анализа сильновозбужденных состояний среды, связанных с теорией солитонов.

Монография адресована научным сотрудникам, аспирантам и студентам вузов соответствующих специальностей.

УДК 539.2: 530.145
ББК 22.37.+22.314

Ответственный редактор

доктор физико-математических наук **А.П. Танкеев**

Рецензент

доктор физико-математических наук **И.И. Ляпилин**

ISBN 978-5-7691-2156-2

© Институт физики металлов
УрО РАН, 2010 г.
© Киселев В.В., 2010 г.

ВВЕДЕНИЕ В КВАНТОВУЮ МАКРОФИЗИКУ

1. ПОНЯТИЕ О КОЛЛЕКТИВНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЯХ СРЕДЫ – КВАЗИЧАСТИЦАХ

Квантовая макрофизика устанавливает связь между квантовыми свойствами индивидуальных атомов и молекул, а также свойствами, обнаруживаемыми при объединении атомов или молекул в гигантские ассоциации, примером которых служат регулярно упорядоченные системы – кристаллы, в том числе молекулярные кристаллы.

Макроскопические квантовые эффекты встречаются не только в кристаллах. На основе квантовых представлений теоретически описываются такие макроскопические свойства биологических объектов, как распространение локализованных возбуждений в дезоксирибонуклеиновой кислоте и молекулах белка, самоканализация в глобулярных белках, распространение моторных сигналов по нервным волокнам. Квантовые представления лежат в основе макрофизики автокаталитических химических реакций, распространения волн и колебаний в растворах химических реагентов, распространения пламени и т. д. Можно привести многочисленные другие примеры явлений и процессов, которые наблюдаются в макроскопических масштабах, но требуют для своего объяснения квантовых представлений о микроструктуре среды. Чтобы подчеркнуть их особенность и выделить область знаний, альтернативную классической физике сплошной среды, ввели термин «квантовая макрофизика».

Для дальнейшего изложения важно, что многие необъяснимые с точки зрения классической физики свойства конденсированных сред могут быть описаны в рамках квантовой теории многочастичных систем с привлечением понятия так называемых коллективных возбуждений среды. Любопытно, что элементарные коллективные возбуждения среды по своим параметрам напоминают микрочастицы, поэтому их часто называют *квазичастицами*. Приставка «квази-» означает «как бы», или «почти». Подчеркнем, что концепция квазичастиц хорошо работает только при слабых внешних воздействиях на среду.

Квазичастицы подчиняются законам квантовой механики. Главная особенность одинаковых квазичастиц, которая отличает их от одинаковых материальных точек классической физики, заключается в принципиальной неразличимости квазичастиц. В классической механике можно пронумеровать одинаковые материальные точки, а

затем детально проследить за движением любой из них вдоль траектории. В квантовой механике микро- и квазичастицы описываются волновыми пакетами. Квадрат модуля волновой функции системы частиц определяет вероятность их обнаружения в пространстве. Когда волновые пакеты, связанные с одинаковыми микрочастицами, пространственно разделены, можно пронумеровать пакеты и следить за каждым из них в отдельности. Однако как только волновые пакеты микрочастиц перекрываются, уже нельзя различить микрочастицы. По смыслу волновой функции системы частиц в области перекрытия двух пакетов с равной вероятностью находятся обе микрочастицы: какая из них первоначально была первой, а какая – второй в области перекрытия пакетов, установить невозможно.

Согласно законам квантовой механики, полная волновая функция системы тождественных квазичастиц может быть либо симметричной, либо антисимметричной относительно перестановки местами квантовых чисел любых двух частиц. Антисимметричную волновую функцию имеют микро- и квазичастицы с полуцелым спином. Такие частицы называют фермионами (например, электрон имеет спин, равный $1/2$). Симметричные волновые функции описывают тождественные микрочастицы с целым спином. Такие частицы называют бозонами (например, кванты электромагнитного поля – фотоны имеют спин, равный 1). Это правило является обобщением опытных данных и составляет содержание одного из постулатов квантовой механики.

Даже в случае, когда тождественные фермионы совсем не взаимодействуют, свойство антисимметрии их волновой функции, приводит к определенной согласованности (корреляциям) в движении отдельных частиц и проявляется во вполне определенном и нетипичном для классической физики распределении фермионов по энергиям. А именно, для невзаимодействующих фермионов справедлив принцип Паули: в каждом квантово-механическом состоянии может находиться только один фермион. Фермионы – «индивидуалисты», и это обуславливает макроскопические свойства Ферми-систем. Например, свойства Ферми-квазичастиц определяют теплоемкость металлов при низких температурах, проводимость металлов и полупроводников.

Подобным образом, когда бозоны совсем не взаимодействуют, свойство симметрии полной волновой функции системы бозонов проявляется в особенностях их движения и распределении по энергиям. При этом макроскопические свойства системы бозонов оказываются совершенно иными по сравнению с системой фермионов. Тождественные бозоны могут одновременно находиться в одном и

том же квантово-механическом состоянии. Бозоны – «коллективисты». На макроуровне эта особенность бозонов проявляется, например, при самоиндуцированном когерентном излучении среды (в лазерах), в сверхпроводимости некоторых металлов при низких температурах, а также объясняет температурную зависимость решеточной теплоемкости твердых тел.

Наша цель состоит в том, чтобы ознакомиться с методами теоретического описания квантовых макросистем и, хотя бы на качественном уровне, объяснить их поведение. Трудность изложения связана с тем, что для понимания затрагиваемых вопросов необходимо использовать результаты многих разделов физики: аналитической механики, теории поля, квантовой механики, термодинамики, статистической физики, электродинамики сплошных сред. Для достижения замкнутости обсуждения будем делать небольшие математические отступления, в которых кратко формулируются сведения, необходимые для дальнейшего анализа. Строгое и последовательное изложение материала невозможно. Приходится искать компромисс между описанием особенностей аналитического аппарата и объяснениями на качественном уровне квантовых макроскопических явлений и эффектов. Следующий раздел представляет одно из математических отступлений.

2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЧАСТИЦ ПО ЭНЕРГИЯМ: ИДЕАЛЬНЫЕ ФЕРМИ- И БОЗЕ-ГАЗЫ

В классической физике идеальный газ – это система из N материальных точек, взаимодействием между которыми можно пренебречь.

Пусть газ заключен в объем V и помещен во внешнее силовое поле, и пусть потенциальная энергия взаимодействия k -й материальной частицы с внешним полем зависит только от координат этой частицы: $U(\vec{r}_k)$. Тогда каждая частица движется в соответствии со вторым законом Ньютона:

$$m\ddot{\vec{r}}_s = -\frac{\partial}{\partial \vec{r}_s} U(\vec{r}_s),$$

где $s = 1, \dots, N$. Соответствующая частице энергия

$$\varepsilon_s = \frac{m\dot{\vec{r}}_s^2}{2} + U(\vec{r}_s).$$

В классической физике можно детально проследить за движением каждой из материальных точек идеального газа, решая систему

уравнений движения с заданными начальными условиями. Однако это связано с серьезными вычислительными трудностями и, к счастью, оказывается абсолютно не нужным. Дело в том, что при большем числе частиц экспериментально наблюдаемые величины определяются не индивидуальными запутанными траекториями отдельных частиц, а результатом их коллективного действия. Коллективные свойства не зависят от начальных условий движения частицы и хорошо описываются в понятиях средних величин и вероятностей.

В курсе классической статистической физики показано, что при тепловом равновесии идеального газа во внешнем потенциальном поле среднее число частиц в состоянии с энергией ε_s определяется распределением Больцмана:

$$f_s = \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_s}{k_B T}\right), \quad (1)$$

где k_B – постоянная Больцмана; T – температура газа; ε_s – энергия одной частицы. Параметр μ называется химическим потенциалом и определяется условием нормировки, выражающим сохранение полного числа частиц N в системе:

$$\sum_s f_s = N.$$

Отметим важный момент. При определении идеального газа пренебрегают потенциальной энергией взаимодействия между частицами. В то же время причиной установления равновесного распределения частиц идеального газа по энергиям (распределения Больцмана) является взаимодействие частиц газа с термостатом и их столкновения друг с другом.

Использование статистических методов при описании квантовомеханических систем тождественных частиц обусловлено теми же причинами, которые привели к созданию классической статистической физики. Если задана начальная волновая функция системы из N тождественных частиц, то можно проследить за эволюцией системы, решая уравнение Шредингера:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \hat{H}(\hat{p}_1, \hat{q}_1, \dots, \hat{p}_N, \hat{q}_N) \Psi,$$

где t – время; Ψ – волновая функция системы; $\hat{q}_i, \hat{p}_i$ – операторы координат и импульса i -й частицы. В отличие от классической физики, теперь мы не в состоянии проследить за траекториями частиц, но по начальной волновой функции системы частиц можем найти ее

в любой момент времени посредством решения уравнения Шредингера.

Указанная процедура, однако, практически неосуществима даже тогда, когда число частиц мало, поскольку начальные условия не бывают известны с нужной степенью точности. В случае большого числа частиц не стоит даже и пытаться вычислять многочастичную волновую функцию, потому что, например, в 1 см^3 типичного металла (Cu, Ag, Al) находится 10^{23} электронов. Вместо этого полезно обратиться к статистическим свойствам ансамбля из систем тождественных частиц, которые различаются только начальными условиями движения частиц. При этом используется эргодическая гипотеза. Предполагается, что статистика ансамбля позволяет предсказать среднее по времени поведение данной системы частиц в состоянии ее теплового равновесия с термостатом (усреднение по времени заменяем усреднением по ансамблю).

Рассмотрим квантово-механическую систему, состоящую из N слабо взаимодействующих частиц, заключенных в объеме V . Физическая природа частиц нас не интересует. В частности, это могут быть даже кванты электромагнитного поля – фотоны. Считаем, что плотность частиц в системе достаточно мала, чтобы с хорошим приближением ее энергию можно было считать суммой энергий индивидуальных частиц.

При сформулированных условиях законы квантовой статистической физики дают только два наиболее вероятных распределения частиц по энергиям.

1. Для N одинаковых частиц с полуцелым спином, при заданной температуре T среднее число частиц с энергией ϵ_s (и с заданной проекцией спина, если ϵ_s не зависит от спина) описываем распределением Ферми – Дирака:

$$f_s = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon_s - \mu}{k_B T}\right) + 1}. \quad (2)$$

Так же, как и в классической физике, химический потенциал μ определяем из условия нормировки:

$$\sum_s f_s = N.$$

Важно, что суммирование производится по всем допустимым квантово-механическим состояниям системы, включая спиновые. В частности, при спине $1/2$, когда энергия ϵ_s не зависит от спина, каждое слагаемое входит в сумму дважды.

2. Идеальный газ из N частиц с целым спином. При тепловом равновесии среднее число бозонов с энергией ε_s (и заданной проекцией спина, если ε_s не зависит от спина) определяется распределением Бозе – Эйнштейна:

$$f_s = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_s - \mu}{k_B T}\right) - 1}, \quad (3)$$

которое отличается от распределения Ферми – Дирака только знаком перед единицей в знаменателе.

Полное число частиц в идеальном Бозе-газе выражается формулой

$$\sum_s f_s = N,$$

которая определяет химический потенциал μ . Здесь суммирование также производим по всем допустимым квантово-механическим состояниям включая спиновые.

В курсе статистической физики показывается, что формально введенный нами химический потенциал μ связан со вторым началом термодинамики, а именно, для систем с переменным числом частиц второе начало термодинамики записываем в следующей форме:

$$TdS = dE + pdV - \mu dN, \quad (4)$$

где T, S, E, p, V, μ, N – соответственно температура, энтропия, внутренняя энергия, давление, объем, химический потенциал и число частиц в системе. Напомним, что количество теплоты $\delta Q = TdS$ и работа $\delta A = pdV$ не являются полными дифференциалами в математическом смысле этого слова. Это функции процесса в системе. Согласно законам термодинамики, полными дифференциалами будут лишь энтропия S и внутренняя энергия E системы частиц. Слагаемое μdN в формуле (4) учитывает изменение внутренней энергии системы, связанное с изменением числа частиц в системе.

Используя второе начало термодинамики (4), нетрудно проверить, что при заданных T и V имеем:

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V = \text{const}},$$

где функция $F = E - TS$ называется свободной энергией системы.

Интересно, что в пределе

$$\exp\left(\frac{\varepsilon_s - \mu}{k_B T}\right) \gg 1,$$

квантовые распределения Ферми – Дирака и Бозе – Эйнштейна переходят в классическое распределение Больцмана:

$$f_s = \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_s}{k_B T}\right).$$

Здесь проявляется принцип соответствия более общей квантовой физики и ограниченной в своих возможностях классической физики.

Часто при реальных температурах и энергиях квазичастиц классическое распределение Больцмана неприемлемо для их описания. Тогда идеальные газы квазичастиц подчиняются квантовым статистикам. Это и приводит к их необычным (с точки зрения опыта нашей обыденной жизни) макроскопическим свойствам. Подчеркнем, что речь идет о системах микро- или квазичастиц, взаимодействием между которыми можно пренебречь.

Наша дальнейшая цель состоит в том, чтобы уяснить, почему приближение идеальных Ферми- и Бозе-газов удивительно хорошо описывает наблюдаемые макроскопические свойства конденсированных сред, состоящих из большого числа сильно взаимодействующих электронов и ионов.

Раздел книги, посвященный электронным свойствам металлов и полупроводников, предшествует главе, где рассматривается динамика кристаллической решетки. На наш взгляд, такая последовательность изложения позволяет на сравнительно простом примере пояснить плодотворность концепции квазичастиц и необходимость использования специальных приемов для описания периодических структур. Отличительная черта книги состоит в том, что в ней не только отобраны вопросы, знакомство с которыми представляет необходимый элемент образования научного работника, но и обсуждаются пути постепенного подхода к решению рассмотренных задач, то есть то, что обычно остается «за кадром». Большинство задач квантовой макрофизики начинается с применения качественных методов, которые составляют наиболее привлекательную и красивую черту этой науки. Речь идет о построении простых моделей, которые корректно учитывают основные взаимодействия и особенности задачи, и в то же время допускают точные решения, о технике оценок на основе

этих моделей, изучении предельных случаев, когда может быть использована малость какого-либо параметра, извлечении следствий из свойств симметрии среды или модели и т. п. Обсуждение конкретных вопросов осуществляется с привлечением взаимодополняющих уровней теоретического описания: используются квантовый, квазиклассический и феноменологический подходы. Это позволяет полнее обсудить многогранность макроскопических квантовых эффектов, на деле проиллюстрировать универсальность и эквивалентность используемых теоретических подходов (в общей области их применимости) и, в конечном счете, вплотную подойти к задачам нынешнего состояния науки.

Глава 1. ЭЛЕКТРОНЫ И ДЫРКИ В МЕТАЛЛАХ И ПОЛУПРОВОДНИКАХ

1.1. ЭЛЕКТРОНЫ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ: ФОРМУЛИРОВКА УПРОЩЕННОЙ ОДНОЧАСТИЧНОЙ МОДЕЛИ

В конденсированных средах внешние оболочки атомов перекрываются, поэтому валентные электроны атомов могут перемещаться от одного атома к другому. Высокая энергия связи кристаллических тел и их специфические механические свойства объясняются таким перекрытием. Внутренние электронные оболочки атомов в кристаллах перекрываются слабо, они почти такие же, как в изолированных атомах.

Важно, что не только электроны внутренних оболочек, но и почти свободные (валентные) электроны сильно взаимодействуют между собой и с ионами кристаллической решетки. Потенциальная энергия этих взаимодействий порядка кинетической энергии электронов. В такой ситуации построение теории кристаллических твердых тел, на первый взгляд, кажется совершенно невозможным. Однако в настоящее время существует вполне строгое описание большинства явлений в кристаллах. Поясним причины такого успеха.

I. Оказывается, теоретическое описание системы из сильно взаимодействующих электронов и ионов часто можно свести к анализу более простой задачи, а именно, к анализу поведения невзаимодействующих квазичастиц – фермионов в некотором слабом внешнем поле, представляющем собой усредненное поле решетки и остальных электронов.

Существуют две основные причины, почему сильное взаимодействие валентных электронов между собой и с ионами решетки приводит к суммарному эффекту, описываемому слабым потенциалом.

1. В области, которая разрешена для валентных электронов, они, благодаря своей подвижности в кристалле, уменьшают суммарный потенциал, действующий на отдельный электрон. Во-первых, они могут экранировать заряд положительных ионов, уменьшая тем самым полный потенциал. Во-вторых, происходит экранировка взаимодействия электронов друг с другом. Благодаря кулоновскому отталкиванию, каждый электрон отодвигает от себя остальные электроны и потому окружен областью, которая содержит положительный некомпенсированный заряд неподвижных ионов решетки. Облако положительного заряда, окружающее каждый электрон, дви-

жется вместе с ним. Каждый электрон «видит» не только другие электроны, но и создаваемое ими зависящее от времени поляризационное облако. В результате эффективное взаимодействие между электронами динамически экранируется.

В конечном счете оказывается, что валентные электроны в кристалле не имеют ничего общего со свободными электронами в вакууме. Валентные электроны кристаллов превращаются в квазичастицы – фермионы, которые отличаются массой от электронов в вакууме и почти не взаимодействуют друг с другом на расстояниях порядка межатомного.

2. Вторая причина связана с принципом Паули. Взаимодействие между электронами и ионами наиболее сильно на малых расстояниях. Однако принцип Паули запрещает валентным электронам появляться по соседству с ионами, поскольку эта область уже занята электронами ионного остова. Принцип Паули приводит также к ограничению на столкновения электронов проводимости. В результате электроны проводимости редко испытывают рассеяния друг на друге.

Ввиду важности этих причин мы еще вернемся к их обсуждению.

II. Анализ поведения системы электронов в кристалле упрощается, благодаря использованию одночастичной модели. Выделим из всей системы отдельную слабовзаимодействующую с окружением квазичастицу – электрон и опишем воздействие на нее всех остальных частиц системы с помощью эффективной потенциальной энергии. В итоге, исходная многочастичная задача редуцируется к системе одночастичных уравнений Шредингера:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + U(\vec{r})\Psi = \epsilon \Psi,$$

где m – масса квазичастицы, сопоставленной электрону; Ψ – стационарная волновая функция квазичастицы; ϵ – энергия.

Оказывается, большинство наблюдаемых макроскопических свойств и наиболее важных явлений в твердых телах можно объяснить путем разумного выбора эффективного потенциала $U(\vec{r})$ в уравнении Шредингера для отдельного электрона. Очень многое следует из того факта, что усредненное поле ионов и остальных электронов обладает свойствами симметрии кристаллической решетки, в частности периодичностью.

Итак, мы полагаем, что периодический потенциал $U(\vec{r})$ моделирует воздействие на выделенный электрон периодического поля ионов кристалла, а также периодические эффекты, обусловленные воздействием на данный электрон остальных электронов кристалла.

Следует подчеркнуть, что полная периодичность $U(\vec{r})$ – это идеализация. Реальные твердые тела никогда не бывают абсолютно чистыми, они содержат примеси. А по соседству с примесным атомом свойства твердого тела оказываются иными. В реальных кристаллах имеются разнообразные дефекты. Наконец, ионы в действительности непрерывно совершают тепловые колебания около положений равновесия.

Все нарушения периодичности такого рода важны. Например, основываясь на них, можно объяснить, почему проводимость металла не бесконечна. Однако при построении теории выгоднее искусственно разбить задачу на две части:

1) сначала рассмотреть гипотетически идеальный кристалл с абсолютной периодичностью;

2) затем изучить влияние на свойства этого кристалла всевозможных отклонений от периодичности, которые рассматриваются как малые возмущения.

Таким способом можно описать реальные макроскопические свойства кристаллических тел.

III. Периодичность потенциала $U(\vec{r})$ – это еще одна из причин того, почему электроны не должны испытывать рассеяний на решетке кристалла. Волновая функция электрона проводимости в идеальном периодическом кристалле описывает свободное движение электрона через кристалл потому, что любая линейная волна во всякой периодической структуре распространяется свободно и лишь в специальных случаях испытывает отражения (рассеяние) на периодической структуре. Далее обсудим это подробнее.

Задача о поведении электронов в периодическом потенциале возникает не только при изучении металлов. Большинство наших общих выводов найдут свое применение при последующем обсуждении диэлектриков и полупроводников.

Чтобы продвинуться дальше в анализе свойств газа невзаимодействующих квазичастиц – фермионов в периодическом потенциале, необходимо ознакомиться с методами теоретического описания кристаллических решеток твердых тел.

1.2. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ

Существование периодической ионной решетки имеет фундаментальное значение для современной физики твердого тела. На ней основаны все аналитические построения. Если бы такой решетки не

было, то теория кристаллов вряд ли достигла столь серьезных успехов. Именно из-за отсутствия периодического расположения ионов теория аморфных тел до сих пор находится в зачаточном состоянии. Скромны достижения и теории жидкостей, хотя обе эти формы вещества имеют плотности, близкие к плотности кристаллических тел.

Для описания бесконечных кристаллических структур был создан специальный язык символов. Идеальный кристалл можно построить периодическим повторением в пространстве одинаковых структурных единиц. В наиболее простых кристаллах структурная единица состоит из одного атома, в кристаллах более сложных веществ она может содержать несколько атомов или молекул. Кристаллическую структуру будем описывать с помощью периодически повторяющейся в пространстве элементарной части кристаллической решетки, называемой *элементарной ячейкой*, с которой связана некоторая группа атомов. Эта группа атомов называется *базисом*. Базис повторяется в пространстве и образует *кристаллическую структуру*.

Решетка Браве и основные векторы. Примитивная ячейка, решетки с базисом

Хотя кристаллическая структура образована повторением реальных физических объектов (определенной группы атомов или ионов), для теоретического описания периодической структуры кристалла используется абстрактное понятие *решетки Браве*, в узлах которой могут, в принципе, отсутствовать атомы. В понятии решетки Браве находит свое отражение только геометрия расположения повторяющихся элементов кристалла независимо от того, что в действительности представляют собой эти элементы.

Дадим два эквивалентных определения решетки Браве.

Решетка Браве (двумерная или трехмерная) – это бесконечная периодическая структура, образованная дискретными математическими точками и имеющая абсолютно одинаковый пространственный порядок и ориентацию, независимо от того, какую ее точку мы приняли за исходную.

Решетка Браве (двумерная или трехмерная) образована математическими точками с радиус-векторами вида

$$\begin{aligned}\vec{R}^n &= n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (\text{для трехмерного пространства}), \\ \vec{R}^n &= n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 \quad (\text{для плоскости}),\end{aligned}\quad (1.1)$$

где $\vec{a}_i$ – любые линейно-независимые векторы; n_i – произвольные

Рис. 1.1. Двумерный кристалл, образованный атомами, расположенными в вершинах гексагональных «пчелиных сот»

целые числа. Векторы $\vec{a}_i$ называются *основными векторами* решетки Браве.

В эквивалентности определений убедимся на конкретных примерах.

Чтобы лучше понять разницу между реальным кристаллом, образованным физическими объектами – атомами, и решеткой Браве проще начать не с трехмерного, а с двумерного кристалла. Простейшим двумерным кристаллом является, например, слой атомов, адсорбированных на грань кристалла – подложки.

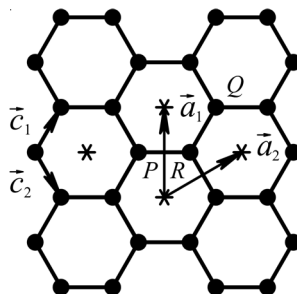
Пусть двумерный кристалл образован атомами, расположенными в вершинах гексагональных «пчелиных сот» (рис. 1.1). Такая структура кажется одинаковой, если смотреть на нее из точек P и Q , но вид из точки R отличается от вида из точки P поворотом на 180° , значит, по первому определению, вершины «пчелиных сот» не образуют решетку Браве.

Вместе с тем, нетрудно проверить, что никакие два линейно-независимых вектора, соединяющих атомы кристалла, например $\vec{c}_1$ и $\vec{c}_2$ (см. рис. 1.1), не порождают решетку Браве. Поэтому, и по второму определению, вершины двумерных «пчелиных сот» не образуют решетку Браве. В данном случае, решетку Браве порождают векторы $\vec{a}_1$ и $\vec{a}_2$, не соединяющие каких-либо реальных атомов. На рис. 1.1 точки решетки Браве помечены звездочками, а реальные атомы – жирными точками. Этот пример показывает различие между решеткой Браве, в узлах которой, в общем случае, находятся абстрактные математические точки, и физическим кристаллом, в узлах которого всегда содержатся атомы или ионы.

Термин «решетка Браве» можно применять для обозначения не только множества точек, но и множества векторов, соединяющих любую из этих точек со всеми остальными. Любой вектор $\vec{R}^n$ (1.1) определяет некоторую трансляцию (сдвиг), при которой вся совокупность элементов системы смещается как целое в пространстве на расстояние R^n в направлении вектора $\vec{R}^n$. Векторы трансляций кристаллической решетки связывают разные точки решетки Браве.

Объем пространства, который, будучи подвергнут всем трансляциям вида

$$\vec{R}^n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (\text{для трехмерной решетки Браве}),$$



$$\vec{R}^n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 \quad (\text{для плоской решетки Браве}),$$

заполняет все пространство (всю плоскость), нигде не перекрываясь сам с собой и не оставляя промежутков, называется *примитивной (элементарной) ячейкой*.

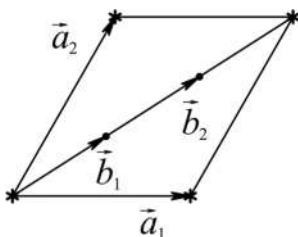
Параллелепипед (параллелограмм), построенный на векторах $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ ($\vec{a}_1, \vec{a}_2$), всегда будет примитивной ячейкой в трехмерном пространстве (на плоскости). Однако такой выбор неединствен и не самый удобный. Далее поясним это утверждение, а пока вернемся к двумерному кристаллу в форме «пчелиных сот». В этом случае на одну примитивную ячейку (параллелограмм, образованный векторами $\vec{a}_1$ и $\vec{a}_2$,) приходится два атома. Положение любого атома в решетке формы «пчелиных сот» можно записать в форме

$$\vec{b}_\alpha + \vec{R}^n,$$

где $\vec{b}_\alpha$ – векторы, определенные на рис. 1.2; $\alpha = 1, 2$; $\vec{R}^n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2$, n_1, n_2 , – целые числа.

Этот пример показывает, что физический кристалл можно описать, задав лежащую в его основе решетку Браве и указав расположение атомов, молекул, ионов и т.п. в отдельной элементарной ячейке. Чтобы подчеркнуть различие между абстрактным представлением о точках, образующих решетку Браве, и реальным физическим кристаллом, обладающим такой решеткой, принято использовать для реального кристалла специальный термин *кристаллическая структура*.

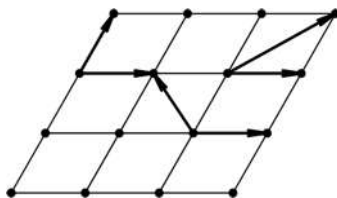
Когда на одну примитивную ячейку приходится несколько атомов, кристаллическая структура всегда описывается решеткой Браве с базисом. «Пчелиные соты» характеризуются решеткой с базисом. Базисным атомам примитивной ячейки соответствуют точки с радиус-векторами $\vec{b}_1$ и $\vec{b}_2$. Когда примитивная ячейка содержит один атом, его можно совместить с узлом решетки Браве. Ситуация упрощается таким образом, что точки решетки Браве и позиции реальных атомов совпадают.



Решетки с базисом приходится использовать и для описания таких кристаллических структур, в которых атомы или ионы находятся в точках решетки Браве, но полная трансляционная симметрия последней

Рис. 1.2. Элементарная ячейка двумерного кристалла, изображенного на рис. 1.1; $\vec{b}_2 = 2\vec{b}_1$, $\vec{a}_1 + \vec{a}_2 = 3\vec{b}_1$, $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2|$, угол между векторами $\vec{a}_1$ и $\vec{a}_2$ равен 60°

Рис. 1.3. Пример двумерной решетки Браве без базиса (в узлах решетки находятся атомы)



отсутствует, поскольку имеется несколько сортов атомов или ионов. Простым примером является кристалл NaCl, который состоит из равного числа ионов натрия и хлора, размещенных в чередующихся точках простой кубической решетки таким образом, что ближайшими соседями каждого иона одного вида являются шесть ионов другого вида.

Пример двумерной решетки Браве, в узлах которой находятся атомы одного сорта (рис. 1.3), показывает, что выбор основных векторов решетки неоднозначен. Неоднозначен и выбор примитивной ячейки, так как ее всегда можно построить на основных векторах решетки Браве. Если примитивная ячейка содержит точки на своей поверхности (см. рис. 1.3), то можно все точки, кроме одной, отнести к соседним ячейкам.

В общем случае на каждую примитивную ячейку приходится только одна точка решетки Браве. Поэтому, если n – плотность математических точек решетки Браве, а V_a – объем элементарной ячейки, то справедлива следующая формула:

$$V_a n = 1, \text{ или } V_a = \frac{1}{n}. \quad (1.2)$$

Отсюда следует важное заключение. Поскольку результат (1.2) справедлив для любой примитивной ячейки, объем элементарной ячейки не зависит от способа выбора ячейки.

Из определения примитивной ячейки следует также, что если даны любые две примитивные ячейки произвольной формы, то всегда можно разрезать одну из них так, чтобы после смещения получающихся частей на соответствующие векторы решетки при сложении они образовали вторую примитивную ячейку.

Примитивная ячейка Вигнера – Зейтца

Существует множество всевозможных вариантов выбора примитивной ячейки. Недостаток выбора элементарной ячейки в форме параллелепипеда заключается в том, что он не отражает полной симметрии решетки Браве. Всегда можно выбрать такую примитивную ячейку, которая обладала бы симметрией решетки Браве. Примером такого выбора является ячейка Вигнера – Зейтца.

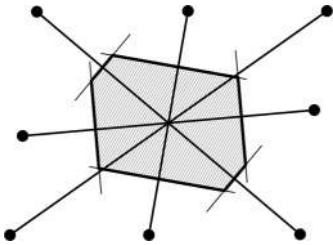


Рис. 1.4. Ячейка Вигнера – Зейтца двумерной решетки Браве

Ячейка Вигнера – Зейтца с центром в некоторой точке (математической точке решетки Браве) есть область пространства, лежащая ближе к этой точке, чем к какой-либо другой точке решетки.

Если подвергнуть ячейку Вигнера – Зейтца трансляциям, определяемым всеми векторами решетки, то она заполнит все пространство без перекрытия, т. е. ячейка Вигнера – Зейтца представляет собой примитивную ячейку.

Можно предложить следующий простой способ построения ячейки Вигнера – Зейтца.

1. Выбираем какую-нибудь точку решетки Браве.
2. Из выбранного центра (в центре находится точка решетки Браве) проводим векторы трансляции к ближайшим узлам решетки.
3. Проводим плоскости, перпендикулярные этим векторам, проходящие через их середины. Полученная таким образом ячейка наименьшего объема, ограниченная построенными плоскостями и содержащая данную точку, есть примитивная ячейка Вигнера – Зейтца.

Заметим, что не все ближайшие узлы решетки используются для построения ячейки Вигнера – Зейтца (рис. 1.4).

Поскольку точки решетки Браве эквивалентны, она должна иметь бесконечную протяженность. Несомненно, реальные кристаллы имеют конечные размеры, однако если они достаточно велики, то большинство точек находится столь далеко от поверхности, что ее влиянием можно пренебречь. Для удобства теоретических рассуждений обычно выбирают в качестве образца конечную область решетки Браве, которая имеет наиболее простую форму. Чаще всего рассматривают образец в форме конечной решетки с N узлами, образованной множеством точек:

$$\vec{R}^n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3,$$

где $0 \leq n_1 \leq N_1$; $0 \leq n_2 \leq N_2$; $0 \leq n_3 \leq N_3$ и $N = N_1 N_2 N_3$. Далее обсудим обоснованность такого выбора.

1.3. ОБРАТНАЯ РЕШЕТКА. ПЕРВАЯ ЗОНА БРИЛЛЮЭНА. АТОМНЫЕ ПЛОСКОСТИ

Пусть $\vec{R}^n = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ – множество точек, составляющих решетку Браве, тогда множество точек, соответствующих волновым векторам $\vec{K}$, для которых

$$\exp(i\vec{K}\cdot\vec{R}^n) = 1, \quad (1.3)$$

образует *обратную решетку*.

Обратная решетка определена по отношению к некоторой конкретной решетке Браве. Решетку Браве, соответствующую данной обратной решетке, называют *прямой решеткой*. Если рассматривают решетку с базисом, то используют обратную решетку, определенную только относительно решетки Браве, не учитывая векторов базиса.

Заметим, что если $\vec{K}_1$ и $\vec{K}_2$ удовлетворяют соотношению (1.3), то любая их сумма и разность также удовлетворяют этому соотношению. Следовательно, обратная решетка сама представляет собой решетку Браве (точки обратной решетки образуют решетку Браве).

Прямой проверкой можно убедиться, что обратную решетку трехмерного кристалла порождают следующие векторы:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi[\vec{a}_2 \times \vec{a}_3]}{V_a}, \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi[\vec{a}_3 \times \vec{a}_1]}{V_a}, \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi[\vec{a}_1 \times \vec{a}_2]}{V_a}, \quad (1.4)$$

где $V_a = \vec{a}_1 \cdot [\vec{a}_2 \times \vec{a}_3]$ – объем элементарной ячейки прямой решетки. В частности, справедливо соотношение

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij},$$

где δ_{ij} – символ Кронекера.

Поэтому любой вектор обратной решетки можно представить в виде

$$\vec{K} = n_1\vec{b}_1 + n_2\vec{b}_2 + n_3\vec{b}_3, \quad (1.5)$$

где n_i – целые числа.

Нетрудно также показать, что если V_a – объем ячейки прямой решетки, то элементарная ячейка в обратном пространстве имеет объем

$$V_b = \vec{b}_1 \cdot [\vec{b}_2 \times \vec{b}_3] = (2\pi)^3 / V_a. \quad (1.6)$$



Рис. 1.5. Одномерная прямая решетка (цепочка атомов)

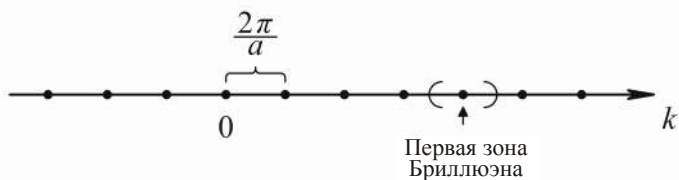


Рис. 1.6. Одномерная обратная решетка

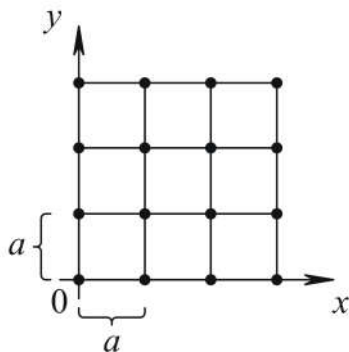
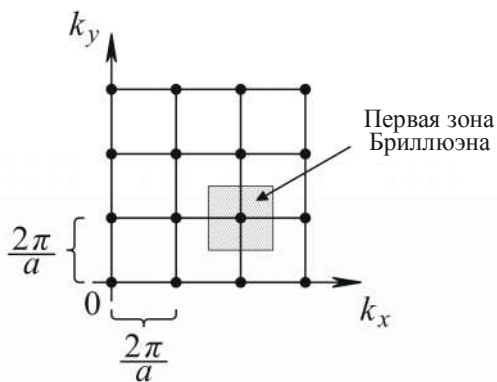


Рис. 1.7. Квадратная прямая решетка (атомы на грани кристалла – подложки)

Рис. 1.8. Квадратная обратная решетка



Элементарную (примитивную) ячейку Вигнера – Зейтца для обратной решетки называют *первой зоной Бриллюэна* (рис. 1.5–1.9).

Как и предполагает такое название, можно определить следующие зоны Бриллюэна, которые являются элементарными ячейками иного рода. Высшие зоны Бриллюэна возникают в теории электронных уровней энергии в периодическом потенциале. Термины «ячейка Вигнера – Зейтца» и «первая зона Бриллюэна» относятся к идентичным геометрическим построениям. Последний из них используется лишь для обозначения ячейки в обратном пространстве.

Атомные плоскости

Существует тесная связь между векторами обратной решетки и атомными плоскостями прямой решетки.

Плоскость, проходящая через узлы прямой решетки, называется *атомной плоскостью*.

Семейством атомных плоскостей решетки называется множество параллельных равноотстоящих друг от друга атомных плоскостей.

Покажем, что обратная решетка позволяет очень просто классифицировать всевозможные семейства атомных плоскостей.

Для этого сначала поясним геометрический смысл векторов обратной решетки. Пусть прямая решетка Браве образована векторами вида $\vec{R}^m = \vec{a}_1 m_1 + \vec{a}_2 m_2 + \vec{a}_3 m_3$, где m_i – целые числа; $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ – векторы основных трансляций; $\vec{K} = \vec{b}_1 n_1 + \vec{b}_2 n_2 + \vec{b}_3 n_3$ – некоторый фиксированный вектор обратной решетки, где $\vec{b}_i$ – векторы основных трансляций в обратном пространстве. Далее нас интересует лишь направление, задаваемое вектором $\vec{K}$, поэтому из всех векторов, параллельных $\vec{K}$, выберем лишь тот, для которого числа n_1, n_2, n_3 не содержат общих делителей и дают наименьший по длине вектор $\vec{K}$.

Пусть векторы $\{\vec{R}_N\}$ определяют множество точек прямой решетки, которые являются решениями уравнения

$$\vec{R}_N \cdot \vec{K} = 2\pi(m_1 n_1 + m_2 n_2 + m_3 n_3) = 2\pi N = \text{const}, \quad (1.7)$$

где N – целое число. При заданных N и $\vec{K}$ числа m_i пробегают некоторое множество значений. Из аналитической геометрии известно, что уравнение (1.7) задает плоскость, перпендикулярную вектору $\vec{K}$. В нашем случае это уравнение атомной плоскости, проходящей через узлы прямой решетки с нормалью, параллельной вектору $\vec{K}$.

Учитывая, что

$$\vec{A} \cdot \vec{B} = |\vec{A}| |\vec{B}| \cos(\vec{A} \wedge \vec{B}) = |\vec{A}| (\text{Пр}_{\vec{A}} \vec{B}) = |\vec{B}| (\text{Пр}_{\vec{B}} \vec{A}),$$

уравнение атомной плоскости переписываем в виде

$$(\text{Пр}_{\vec{K}} \vec{R}_N) |\vec{K}| = 2\pi N, \quad (1.8)$$

где N – целое число, $\text{Пр}_{\vec{K}} \vec{R}_N$ – проекция вектора $\vec{R}_N$ на направление вектора $\vec{K}$. Ближайшее к N целое число либо $(N+1)$, либо $(N-1)$. При том же $\vec{K}$ уравнение $\vec{R}_{N+1} \cdot \vec{K} = 2\pi(N+1)$ определяет в прямой решетке атомную плоскость, параллельную первоначальной плоскости и находящуюся от нее на минимальном расстоянии. Запишем уравнение этой плоскости в виде

$$(\text{Пр}_{\vec{K}} \vec{R}_{N+1}) |\vec{K}| = 2\pi(N+1). \quad (1.9)$$

Найдем расстояние между ближайшими атомными плоскостями, перпендикулярными вектору $\vec{K}$ (рис. 1.9):

$$d = \text{Пр}_{\vec{K}} \vec{R}_{N+1} - \text{Пр}_{\vec{K}} \vec{R}_N = 2\pi / |\vec{K}|. \quad (1.10)$$

Общие выводы.

1. Любой вектор $\vec{K}$ обратной решетки определяет семейство перпендикулярных ему атомных плоскостей.

2. Длина минимального из векторов, параллельных вектору $\vec{K}$, определяет расстояние между ближайшими плоскостями соответствующего семейства атомных плоскостей (1.10).

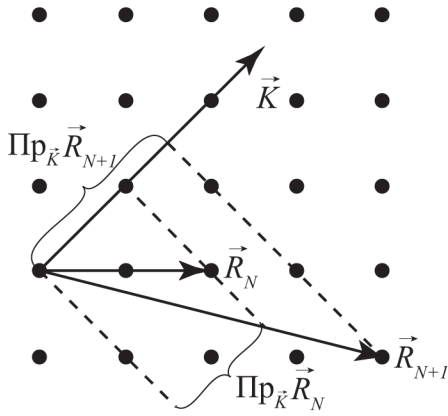
Соответствие между векторами обратной решетки и семействами атомных плоскостей дает удобный способ указания ориентации атомной плоскости. Ориентация плоскости описывается путем задания вектора нормали к этой плоскости. В качестве нормали естественно выбрать вектор обратной решетки (выше так и сделано). Чтобы сделать этот выбор однозначным, выбирают наименьший из указанных векторов. Таким путем определяются индексы Миллера данной плоскости.

Координаты наименьшего вектора обратной решетки, перпендикулярного к семейству атомных плоскостей прямой решетки в системе координат, заданной основными векторами обратной решетки, называются *индексами Миллера*.

Рис. 1.9. Атомные линии двумерной решетки

Если $\vec{K} = \vec{b}_1 n_1 + \vec{b}_2 n_2 + \vec{b}_3 n_3$ – минимальный по длине вектор, то n_1, n_2, n_3 – индексы Миллера. Определенные подобным образом индексы Миллера должны быть целыми числами, поскольку любой вектор обратной решетки представляет собой линейную комбинацию трех основных векторов, взятых с целочисленными коэффициентами.

Индексы Миллера зависят от выбора основных векторов. Набор индексов (n_1, n_2, n_3) может означать отдельную плоскость или семейство параллельных плоскостей.



1.4. УРОВНИ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОНА В ПЕРИОДИЧЕСКОМ ПОТЕНЦИАЛЕ. ТЕОРЕМА БЛОХА

Рассмотрим бесконечный кристалл, периодический относительно трансляций на векторы вида $\vec{R}^l = \vec{a}_1 l_1 + \vec{a}_2 l_2 + \vec{a}_3 l_3$, где l_i – целые числа; $\vec{a}_i$ – векторы основных трансляций ($i = 1, 2, 3$).

Теорема Блоха (первая формулировка).

Собственные состояния уравнения Шредингера

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r}) \right] \Psi = \varepsilon \Psi,$$

где $V(\vec{r} + \vec{R}^l) = V(\vec{r})$ – периодический потенциал для всех $\vec{R}^l$ из решетки Браве, можно выбрать так, чтобы волновые функции имели вид плоской волны $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$, умноженной на функцию с периодичностью решетки Браве:

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}), \quad (1.11)$$

где

$$u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}^l) = u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (1.12)$$

для любых $\vec{R}^l$, принадлежащих решетке Браве; n – натуральное число. При этом собственные значения энергии $\varepsilon = \varepsilon_n(\vec{k})$.

Соотношения (1.11) и (1.12) запишем в следующем виде:

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}^l) = \Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}^l). \quad (1.13)$$

Поэтому теорему Блоха можно сформулировать иначе.

Теорема Блоха (вторая формулировка).

Собственные состояния оператора $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\vec{r})$ можно выбрать таким образом, чтобы с каждым из них был связан некоторый волновой вектор $\vec{k}$, и для любых $\vec{R}^l$ из решетки Браве выполнялось равенство

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}^l) = \Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}^l).$$

Поясним сказанное выше. Теорема утверждает, что, хотя потенциал в одночастичном уравнении Шредингера периодичен, собственные волновые функции, вообще говоря, не периодичны, но имеют интересную структуру: похожи на плоскую волну $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$, описывающую свободную частицу с волновым вектором $\vec{k}$.

Общие выводы.

1. Теорема Блоха вводит в теорию волновой вектор $\vec{k}$, который играет в общей задаче о движении частицы в периодическом потенциале такую же роль, что и волновой вектор $\vec{k}$ для свободной микрочастицы.

2. Волна $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$ модулирована периодической функцией $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$ с индексом n . При каждом фиксированном $\vec{k}$, как будет показано далее, уравнение Шредингера имеет множество дискретных решений. Эти состояния нумеруются индексом n , который называется номером зоны. Название связано с тем, что при фиксированном n собственные энергии частицы $\varepsilon_n(\vec{k})$, зависящие от $\vec{k}$, плотно группируются вдоль оси энергии, образуя зону, которая отделена от соседней зоны с номером $(n + 1)$ областью запрещенных энергий – энергетической щелью (рис. 1.10).



Рис. 1.10. Схема разрешенных значений энергии $\varepsilon_n(k)$

Поэтому собственные волновые функции и собственные значения энергии частицы в периодическом потенциале снабжены двумя индексами, один из которых волновой вектор $\vec{k}$ частицы, а другой – номер n энергетической зоны.

Доказательство теоремы Блоха. Определим для каждого вектора $\vec{R}^l$, принадлежащего решетке Браве, оператор трансляции $\hat{T}_{\vec{R}^l}$, под действием которого аргумент любой функции $f(\vec{r})$ сдвигается на $\vec{R}^l$:

$$\hat{T}_{\vec{R}^l} f(\vec{r}) = f(\vec{r} + \vec{R}^l). \quad (1.14)$$

Покажем, что операторы $\hat{T}_{\vec{R}^l}$ и $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{r})$ коммутируют. В силу периодичности гамильтониана, имеем

$$\hat{T}_{\vec{R}^l}(\hat{H}\Psi) = \hat{H}(\vec{r} + \vec{R}^l)\Psi(\vec{r} + \vec{R}^l) = \hat{H}(\vec{r})\Psi(\vec{r} + \vec{R}^l) = \hat{H}(\vec{r})\hat{T}_{\vec{R}^l}\Psi(\vec{r}). \quad (1.15)$$

Поскольку уравнение (1.15) выполняется тождественно для любой функции Ψ , справедливо следующее операторное тождество:

$$\hat{T}_{\vec{R}^l}\hat{H} = \hat{H}\hat{T}_{\vec{R}^l}. \quad (1.16)$$

Далее заметим, что результат двух последовательных трансляций не зависит от порядка их применения, поскольку для любой функции $\Psi(\vec{r})$ имеем

$$\hat{T}_{\vec{R}_2}\hat{T}_{\vec{R}_1}\Psi = \hat{T}_{\vec{R}_2}\hat{T}_{\vec{R}_1}\Psi = \Psi(\vec{r} + \vec{R}_1 + \vec{R}_2) = \hat{T}_{\vec{R}_1 + \vec{R}_2}\Psi. \quad (1.17)$$

Поэтому получаем

$$\hat{T}_{\vec{R}_1}\hat{T}_{\vec{R}_2} = \hat{T}_{\vec{R}_2}\hat{T}_{\vec{R}_1} = \hat{T}_{\vec{R}_1 + \vec{R}_2}. \quad (1.18)$$

Соотношения (1.16) и (1.18) показывают, что гамильтониан $\hat{H}$ и операторы $\hat{T}_{\vec{R}}$ для всех векторов $\vec{R}$ решетки Браве образуют набор коммутирующих операторов. Согласно теореме о коммутирующих операторах, операторы $\hat{H}$ и $\hat{T}_{\vec{R}}$ имеют общую систему собственных функций:

$$\hat{H}\Psi = \epsilon\Psi, \quad \hat{T}_{\vec{R}}\Psi = c(\vec{R})\Psi. \quad (1.19)$$

Из (1.18), (1.19) имеем

$$\hat{T}_{\vec{R}_1}(\hat{T}_{\vec{R}_2}\Psi) = \hat{T}_{\vec{R}_1}(c(\vec{R}_2)\Psi) = c(\vec{R}_2)\hat{T}_{\vec{R}_1}\Psi = c(\vec{R}_2)c(\vec{R}_1)\Psi = c(\vec{R}_1 + \vec{R}_2)\Psi. \quad (1.20)$$

Следовательно, для собственных значений оператора трансляции должно выполняться равенство

$$c(\vec{R}_1 + \vec{R}_2) = c(\vec{R}_1)c(\vec{R}_2), \quad (1.21)$$

где $\vec{R}_1, \vec{R}_2$ – произвольные векторы, принадлежащие решетке Браве.

Возьмем в качестве вектора трансляции произвольный s -й основной вектор прямой решетки Браве. Можно всегда записать $c(\vec{a}_s)$ в виде

$$c(\vec{a}_s) = \exp(2\pi i x_s), \quad (1.22)$$

выбрав соответствующим образом величины x_s ($s = 1, 2, 3$).

Подставив выражение для вектора трансляции решетки Браве $\vec{R}^l = \vec{a}_1 l_1 + \vec{a}_2 l_2 + \vec{a}_3 l_3$ в формулу для $c(\vec{R})$, получим $c(\vec{R}^l) = c(\vec{a}_1 l_1 + \vec{a}_2 l_2 + \vec{a}_3 l_3)$. Применяя к этому выражению формулу (1.21), находим

$$c(\vec{R}^l) = [c(\vec{a}_1)]^{l_1} [c(\vec{a}_2)]^{l_2} [c(\vec{a}_3)]^{l_3},$$

или, с учетом представления (1.22):

$$c(\vec{R}^l) = \exp[2\pi i(x_1 l_1 + x_2 l_2 + x_3 l_3)] \equiv \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}^l), \quad (1.23)$$

где $\vec{k} = x_1 \vec{b}_1 + x_2 \vec{b}_2 + x_3 \vec{b}_3$; $\vec{R}^l = \vec{a}_1 l_1 + \vec{a}_2 l_2 + \vec{a}_3 l_3$. При записи формулы (1.23) учли, что векторы прямой и обратной решеток удовлетворяют условию ортогональности:

$$\vec{a}_s \cdot \vec{b}_p = 2\pi \delta_{sp}.$$

Итак, мы показали, что собственные волновые функции Ψ гамильтониана $\hat{H}$ можно выбрать таким образом, чтобы для каждого вектора $\vec{R}^l$ решетки Браве выполнялось равенство:

$$\hat{T}_{\vec{R}^l} \Psi(r) = \Psi(\vec{r} + \vec{R}^l) = c(\vec{R}^l) \Psi(\vec{r}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}^l) \Psi(\vec{r}). \quad (1.24)$$

Это как раз и есть теорема Блоха.

Волновая функция должна оставаться ограниченной при произвольных трансляциях в безграничном кристалле, поэтому вектор $\vec{k}$ в представлении (1.24) должен быть вещественным.

Граничные условия Борна – Кармана

Налагая на волновые функции соответствующие граничные условия, можно показать, что волновой вектор $\vec{k}$ должен быть действительным и в ограниченных образцах.

Можно предположить, что при больших размерах образца физические свойства кристалла внутри его объема не зависят ни от формы образца, ни от граничных условий на его поверхности. Поэтому исходя из соображения удобства вычислений обычно выбирают образец в форме параллелепипеда, построенного на векторах $N_1\vec{a}_1, N_2\vec{a}_2, N_3\vec{a}_3$, а в качестве граничных условий используют наиболее простые граничные условия, предложенные Борном и Карманом:

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r} + N_s\vec{a}_s) = \Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}), \quad (1.25)$$

где $\vec{a}_s$ – тройка основных векторов решетки Браве кристалла; N_s – положительные целые числа ($N_s \gg 1$), $s = 1, 2, 3$, $N = N_1N_2N_3$ – полное число элементарных ячеек в кристалле. В этом разделе по дважды повторяющимся индексам нет суммирования.

Согласно граничным условиям Борна – Кармана, электрон, подходя к границе образца, не отражается от нее, а «исчезает» и одновременно вновь входит в кристалл со стороны противоположной грани.

Покажем, что граничные условия (1.25) согласуются с теоремой Блоха. Применим к граничному условию (1.25) теорему Блоха (1.13):

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r} + N_s\vec{a}_s) = \exp(iN_s\vec{a}_s \cdot \vec{k}) \Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = \Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}), \quad (1.26)$$

тогда

$$\exp(iN_s\vec{a}_s \cdot \vec{k}) = 1. \quad (1.27)$$

Учитывая, что $\vec{k} = x_1\vec{b}_1 + x_2\vec{b}_2 + x_3\vec{b}_3$, $\vec{a}_s \cdot \vec{b}_p = 2\pi\delta_{sp}$, из равенства (1.27) получаем

$$\exp[2\pi i N_s x_s] = 1,$$

следовательно, должны выполняться условия

$$x_s = \frac{m_s}{N_s},$$

где m_s – произвольные целые числа. Поэтому разрешенные блоховские волновые векторы $\vec{k}$ вещественны и имеют вид

$$\vec{k} = \sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{N_i} \vec{b}_i. \quad (1.28)$$

Из (1.28) следует, что объем в k -пространстве, который приходится на каждый разрешенный волновой вектор $\vec{k}$, равен объему маленького параллелепипеда с ребрами $\vec{b}_i/N_i$:

$$\delta V_{\vec{k}} = \frac{\vec{b}_1}{N_1} \cdot \left[\frac{\vec{b}_2}{N_2} \times \frac{\vec{b}_3}{N_3} \right] = \frac{V_b}{N}. \quad (1.29)$$

Поскольку $V_b = \vec{b}_1 \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{b}_3)$ – объем элементарной ячейки обратной решетки, формула (1.29) означает, что число разрешенных волновых векторов в одной элементарной ячейке обратной решетки равно числу ячеек в кристалле – N .

Объемы элементарных ячеек прямой и обратной решеток связаны между собой соотношением

$$V_b = \frac{(2\pi)^3}{V_a}. \quad (1.30)$$

Поэтому формулу (1.29) можно записать в другой форме

$$\delta V_{\vec{k}} = \frac{V_b}{N} = \frac{(2\pi)^3}{V_a N} = \frac{(2\pi)^3}{V}, \quad (1.31)$$

где $V = NV_a$ – объем кристалла.

Получается, что в k -пространстве разрешенные волновые векторы расположены друг к другу тем плотнее, чем больше объем кристалла V .

Общие замечания к теореме Блоха

1. Мы показали, что стационарное уравнение Шредингера с периодическим потенциалом $V(\vec{r})$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + V(\vec{r})\Psi = \epsilon \Psi \quad (1.32)$$

имеет решение

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}),$$

где $u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r})$, $\vec{R}$ – вектор решетки Браве кристалла.

Запишем нестационарное уравнение Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi + V(\vec{r})\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}, \quad (1.33)$$

решением которого будет

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}, t) = u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r} - \frac{i}{\hbar} \varepsilon_n(\vec{k})t]. \quad (1.34)$$

Каждый электрон описывается суперпозицией волновых функций (1.34), которые образуют волновой пакет:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_{\vec{k}'} g(\vec{k}') u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \exp[i\vec{k}' \cdot \vec{r} - \frac{i}{\hbar} \varepsilon_n(\vec{k}')t]. \quad (1.35)$$

В формуле (1.35) коэффициенты $g(\vec{k}')$ отличны от нуля только в малой окрестности Δk некоторого выделенного волнового вектора $\vec{k}$:

$$g(\vec{k}') \approx 0, \text{ если } |\vec{k}' - \vec{k}| \geq \Delta k.$$

Из квантовой механики известно, что когда волновой пакет локализован в k -пространстве в области с характерным размером порядка Δk , то он локализован и в обычном координатном пространстве в области с размером

$$\Delta R \sim \frac{1}{\Delta k}. \quad (1.36)$$

Эта область движется как целое с групповой скоростью

$$\vec{v} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_n(\vec{k})}{\partial \vec{k}}. \quad (1.37)$$

Скорость (1.37) определяется градиентом закона дисперсии $\varepsilon_n(\vec{k})$ в точке с радиус-вектором $\vec{k}$, так как гармоники, составляющие пакет, имеют волновые векторы, близкие к вектору $\vec{k}$.

Мы получили интересный результат. Оказывается, в периодическом кристалле у электрона имеется стационарное состояние, находясь в котором он движется с постоянной скоростью, не меняя своей энергии. И мы не можем рассматривать столкновения электронов с неподвижными ионами как механизм, определяющий изменение скорости электрона, поскольку взаимодействие электрона с фиксированной решеткой полностью учтено в уравнении (1.33), решением которого является (1.34). Такой результат несовместим с классическими представлениями, он является следствием волновой природы электронов.

В периодической решетке рассеивающих центров волна способна распространяться без затухания благодаря интерференции рассеянных волн. Поскольку результирующая волна (1.35), сопоставленная электрону в кристалле, не затухает, проводимость идеального кристалла должна быть бесконечной. Причиной электрического

сопротивления реальных металлов являются либо дефекты кристаллической решетки, либо примеси, либо колебания ионов решетки, которые нарушают периодичность потенциальной энергии электронов.

2. Теорема Блоха вводит в теорию волновой вектор $\vec{k}$. Величину $\hbar\vec{k}$ часто называют квазиимпульсом электрона. Для свободного электрона квазиимпульс и импульс связаны: $\vec{p} = \hbar\vec{k}$. Для электрона в кристалле $\vec{p} \neq \hbar\vec{k}$. Это ясно уже из следующих соображений. Наличие связей $\epsilon = \epsilon_n(\vec{k})$, $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ означало бы, что энергия и импульс электрона могут быть измерены одновременно, т. е. соответствующие этим значениям операторы энергии $\hat{H}$ и импульса $\hat{\vec{p}}$ коммутируют: $[\hat{H}, \hat{\vec{p}}] = 0$. В свою очередь, условие $[\hat{H}, \hat{\vec{p}}] = 0$ означало бы, что импульс электрона является интегралом движения. Последнее невозможно, так как сохранение импульса связано с инвариантностью гамильтониана электрона $\hat{H}$ относительно произвольных трансляций. В присутствии неоднородного периодического потенциала гамильтониан электрона $\hat{H}$ не обладает полной трансляционной инвариантностью, хотя его инвариантность относительно дискретных трансляций, отражающих симметрию кристаллической решетки, сохраняется. Мы пришли к противоречию потому, что наше исходное предположение о связи $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ неверно, для электрона в кристалле $\vec{p} \neq \hbar\vec{k}$.

Прямой проверкой убедимся, что для электрона в неоднородном поле кристалла справедливо следующее: $\vec{p} \neq \hbar\vec{k}$. Подействуем оператором импульса $\hat{\vec{p}} = -i\hbar\vec{\nabla}$ на блоховскую волновую функцию электрона

$$\Psi_{n\vec{k}} = u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \exp(i\vec{k}\vec{r}).$$

В результате получим

$$\hat{\vec{p}}\Psi_{n\vec{k}} = \hbar\vec{k}\Psi_{n\vec{k}} - i\hbar \exp(i\vec{k}\vec{r}) \vec{\nabla} u_{n\vec{k}} \neq \hbar\vec{k}\Psi_{n\vec{k}}.$$

Это и означает, что квазиимпульс электрона в кристалле не имеет ничего общего с его импульсом: $\vec{p} \neq \hbar\vec{k}$.

Чтобы понять смысл названия «квазиимпульс», следует рассмотреть реакцию блоховских электронов на внешнее электромагнитное поле. Позднее мы вернёмся к этому вопросу.

3. Всегда возможно выбрать волновой вектор $\vec{k}$ функции Блоха так, чтобы он лежал внутри первой зоны Бриллюэна. Если волновой вектор $\vec{k}'$ не лежит в первой зоне Бриллюэна, то его можно предста-

Рис. 1.11. Первая зона Бриллюэна для плоской квадратной решетки

вить как сумму волнового вектора $\vec{k}$ из первой зоны Бриллюэна и какого-нибудь вектора обратной решетки $\vec{K}$:

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{K},$$

где $\vec{K} = \vec{b}_1 n_1 + \vec{b}_2 n_2 + \vec{b}_3 n_3$.

В качестве примера рассмотрим квадратную решетку. На рис. 1.11 вектор $\vec{k}'$ лежит вне первой зоны Бриллюэна. Ему можно сопоставить вектор $\vec{k}$ внутри первой зоны Бриллюэна, если вычесть из $\vec{k}'$ вектор $\vec{K}$ обратной решетки. Волновой вектор точки A на границе зоны можно добавлением некоторого вектора $\vec{K}$ перенести в точку A' на противоположной границе той же зоны. Возникает вопрос: «Можно ли считать обе точки A и A' принадлежащими первой зоне»? Ответ: «Мы считаем их идентичными и рассматриваем только одну из них».

Пусть имеется блоховская функция с волновым вектором $\vec{k}'$ вне первой зоны Бриллюэна:

$$\Psi_{n\vec{k}'}(\vec{r}) = u_{n\vec{k}'}(\vec{r}) \exp(i\vec{k}' \cdot \vec{r}). \quad (1.38)$$

Заменим $\vec{k}'$ на $(\vec{k} + \vec{K})$ и перепишем формулу (1.38) в следующем виде:

$$\Psi_{n\vec{k}'}(\vec{r}) = u_{n\vec{k}'}(\vec{r}) \exp(i\vec{k}' \cdot \vec{r}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \left[\exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}) u_{n\vec{k}'}(\vec{r}) \right] = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) u_{n\vec{k}}(\vec{r}). \quad (1.39)$$

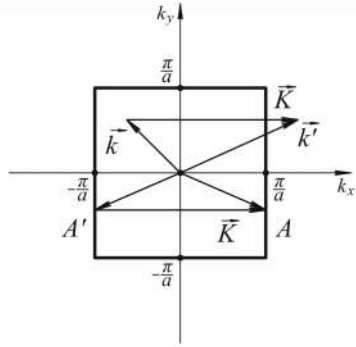
Здесь введено обозначение $u_{n\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n\vec{k}'}(\vec{r}) \exp(i\vec{K} \cdot \vec{r})$.

В силу соотношения $\vec{K} \cdot \vec{R} = 2\pi m$ (m – целое число) функция $\exp(i\vec{K} \cdot \vec{r})$, так же как и $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$, является периодической функцией в решетке Браве, поэтому периодической будет и $u_{n\vec{k}}(\vec{r})$:

$$u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r}).$$

Вместо исходной блоховской функции с волновым вектором $\vec{k}'$ получили эквивалентную функцию с волновым вектором $\vec{k}$ в первой зоне Бриллюэна:

$$\Psi_{n\vec{k}} = u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}), \quad u_{n\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r}).$$



4. Ответим на вопрос: «Почему номер зоны дискретен?»

Будем искать решение уравнения Шредингера (1.32) в форме блоховской волны:

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = u(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}).$$

Подставляя это выражение непосредственно в уравнение (1.32), находим, что функция $u(\vec{r})$ является решением задачи на собственные значения:

$$\hat{H}_{\vec{k}} u \equiv \left[\frac{\hbar^2}{2m} (-i\vec{\nabla} + \vec{k})^2 + V(\vec{r}) \right] u(\vec{r}) = \varepsilon_{\vec{k}} u(\vec{r}) \quad (1.40)$$

с граничным условием

$$u(\vec{r} + \vec{R}) = u(\vec{r}).$$

Оператор $\hat{H}_{\vec{k}}$ в (1.40) – эрмитов: $\hat{H}_{\vec{k}}^+ = \hat{H}_{\vec{k}}$. Верхний индекс “+” указывает на операцию эрмитова сопряжения.

Благодаря периодическому граничному условию, уравнение (1.40) можно решать в пределах одной элементарной ячейки прямой решетки. Таким образом, мы имеем задачу на собственные значения для фиксированного конечного объема. Любые такие задачи имеют дискретный спектр. Это и объясняет происхождение индекса n у функции $\varepsilon_n(\vec{k})$ ($n = 1, 2, \dots$).

Поскольку оператор $\hat{H}_{\vec{k}}$ эрмитов, его собственные значения $\varepsilon = \varepsilon_n(\vec{k})$ вещественны.

В задачу на собственные значения (1.40) волновой вектор $\vec{k}$ входит лишь в качестве параметра, поэтому можно предположить, что функция $\varepsilon_n(\vec{k})$ зависит непрерывно от $\vec{k}$. То обстоятельство, что в силу граничных условий Борна – Кармана волновой вектор $\vec{k}$ может принимать лишь дискретные значения, не имеет отношения к непрерывности $\varepsilon_n(\vec{k})$ как функции от переменной $\vec{k}$. Формулировка задачи на собственные значения (1.40) не зависит от размеров кристалла. От них зависит лишь плотность разрешенных волновых векторов $\vec{k} = \sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{N_i} \vec{b}_i$ в обратном пространстве. Задача (1.40) имеет смысл при любых размерах кристалла, а значит, при любых $\vec{k}$.

5. Поскольку векторы $\vec{k}$ и $(\vec{k} + \vec{K})$ физически эквивалентны, энергия $\varepsilon_n(\vec{k})$ должна быть периодической функцией в обратном пространстве:

$$\varepsilon_n(\vec{k} + \vec{K}) = \varepsilon_n(\vec{k})$$

с периодами основных трансляций $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$.

Таким образом, приходим к описанию энергетических уровней электрона посредством семейства непрерывных функций $\varepsilon_n(\vec{k})$, каждая из которых имеет периодичность обратной решетки. Эти функции определяют *зонную структуру* твердого тела.

Каждая из функций $\varepsilon_n(\vec{k})$ периодична и непрерывна по $\vec{k}$. Следовательно, у нее есть верхняя и нижняя грани, а поэтому все уровни энергии $\varepsilon_n(\vec{k})$ при заданном n лежат в зоне энергии, расположенной между этими двумя пределами. Зоны с разными значениями n могут быть разделены энергетическими щелями, но могут и перекрываться.

6. Блоховская функция

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$$

является решением уравнения Шредингера:

$$\widehat{H}\Psi_{n\vec{k}} = \varepsilon_n(\vec{k})\Psi_{n\vec{k}}, \quad \widehat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\vec{r}). \quad (1.41)$$

Поскольку собственные значения ε_n вещественны: $\varepsilon_n^* = \varepsilon_n$ и веществен оператор $\widehat{H} : \widehat{H}^* = \widehat{H}$, из (1.41) имеем

$$\widehat{H}\Psi_{n\vec{k}}^* = \varepsilon_n(\vec{k})\Psi_{n\vec{k}}^*.$$

Здесь и далее символом "*" обозначена операция комплексного сопряжения. Блоховская функция $\Psi_{n\vec{k}}$ определяет волновой вектор $\vec{k}$:

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}).$$

Возьмем от этой функции комплексное сопряжение

$$\Psi_{n\vec{k}}^* = u_{n\vec{k}}^* \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}).$$

Мы видим, что волновой функции $\Psi_{n\vec{k}}^*$ соответствует волновой вектор $(-\vec{k})$. Поэтому справедлива цепочка равенств

$$\widehat{H}\Psi_{n\vec{k}}^* = \varepsilon_n(\vec{k})\Psi_{n\vec{k}}^* = \varepsilon_n(-\vec{k})\Psi_{n\vec{k}}^*,$$

и, следовательно, собственные значения оператора энергии электрона инвариантны относительно замены $\vec{k} \rightarrow -\vec{k}$:

$$\varepsilon_n(\vec{k}) = \varepsilon_n(-\vec{k}).$$

7. Как правило, кристаллические решетки обладают значительной симметрией. Для симметричных решеток экстремумы функций $\varepsilon_n(\vec{k})$ находятся либо на границах зоны Бриллюэна, либо в ее центре. В этом мы убедимся на конкретных примерах.

Поверхность Ферми

Основное состояние системы блоховских электронов в кристалле строится с учетом двух принципов:

1) принципа минимальной энергии (электроны заполняют разрешенные энергетические уровни последовательно начиная с нижнего уровня);

2) принципа Паули.

Одноэлектронные уровни энергии $\varepsilon_n(\vec{k})$ зависят от двух квантовых чисел n и $\vec{k}$ и удовлетворяют условию $\varepsilon_n(\vec{k}) = \varepsilon_n(\vec{k} + \vec{K})$. Волновые векторы, отличающиеся на вектор обратной решетки, физически эквивалентны и отвечают одному и тому же значению энергии. Поэтому, если мы хотим учесть каждый уровень энергии только один раз, то значения $\vec{k}$ должны быть ограничены первой зоной Бриллюэна.

На один уровень энергии $\varepsilon_n(\vec{k})$, в соответствии с принципом Паули, нельзя поместить более двух электронов. При наличии двух электронов на уровне энергии с квантовыми числами n , $\vec{k}$ -спины электронов должны быть противоположны, тогда это будут разные квантовые состояния.

После распределения по уровням энергии имеющихся электронов, в соответствии с указанными принципами, могут получиться конфигурации двух типов.

I. Некоторые зоны могут оказаться полностью заполненными электронами, а все остальные – пустыми (рис. 1.12). Разность энергий ε_g между «вершиной» самой верхней занятой зоны и «дном» самой нижней пустой зоны называется *запрещенной зоной*, или *энергетической щелью*.

Твердое тело, у которого $\varepsilon_g \gg k_B T$, является диэлектриком. Если же $\varepsilon_g \sim k_B T$, то это собственный полупроводник.

Число уровней в зоне совпадает с числом разрешенных волновых векторов, которое равно числу элементарных ячеек в кристалле – N . На каждый уровень приходится два электрона. Следовательно, максимальное число энергетических состояний в каждой зоне равно $2N$. Чтобы получить полупроводник или диэлектрик, необходимо, чтобы число электронов в расчете на одну элементарную ячейку было

Рис. 1.12. Распределение по уровням энергии имеющихся электронов. Есть только полностью заполненные электроны зоны и пустые зоны. Электроны обозначены жирными точками

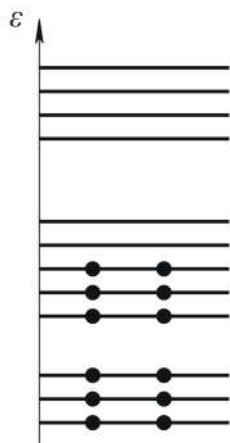


четным. В противном случае не все квантово-механические состояния в самой верхней из зон будут заполнены электронами. Это необходимое условие для формирования полупроводников и диэлектриков, однако оно не является достаточным, так как зоны могут перекрываться.

II. Некоторые зоны могут оказаться заполненными частично (рис. 1.13). Такие кристаллические тела являются металлами.

Если в кристалле число валентных электронов на элементарную ячейку чётное, то необходимо отдельно рассматривать случаи перекрывающихся и неперекрывающихся энергетических зон. Если зоны перекрываются, то вместо одной заполненной зоны, характерной для диэлектрика, мы можем иметь две или более частично заполненные зоны, приводящие к тому, что кристалл обнаруживает свойства металла.

Энергия самого верхнего заполненного уровня называется *энергией Ферми* ε_F .



В трехмерных кристаллах энергия Ферми может лежать в областях нескольких зон. В k -пространстве каждой частично заполненной зоне соответствует поверхность, отделяющая незаполненные состояния от заполненных. Такую поверхность называют *поверхностью Ферми*. Аналитически Ферми-поверхность определяется уравнением

$$\varepsilon_n(\vec{k}) = \varepsilon_F. \quad (1.42)$$

Ферми-поверхность не обязательно односвязна, она может существовать в форме отдельных участков, имеющих разные значения индек-

Рис. 1.13. Распределение электронов по уровням энергии. Имеются частично заполненные электронами зоны

са n в формуле (1.42). При этом число разных участков с различными n , лежащих в разных частично заполненных зонах, всегда невелико.

Большинство электронных свойств металлов определяется именно формой поверхности Ферми, поскольку электрический ток возникает при изменении числа занятых электронами состояний вблизи нее.

Поскольку $\varepsilon_n(\vec{k})$ – периодическая функция в обратном пространстве, решение уравнения (1.42), определяющее поверхность Ферми, обладает тем же свойством: поверхность Ферми в k -пространстве периодична с периодами $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$.

Геометрически поверхность Ферми можно изображать по-разному. Если нарисовать ее при всех допустимых векторах $\vec{k}$, получится периодическая поверхность. Это один из способов, который называется способом *повторяющихся зон*. Можно ограничиться изображением периодической Ферми-поверхности в пределах первой зоны Бриллюэна. В этом случае каждый физически различный уровень энергии электрона будет представлен всего одной точкой на поверхности Ферми, ни один из уровней не будет утерян или учтен дважды. Такое изображение поверхности Ферми характерно для так называемой схемы *приведенных зон*.

Ситуация аналогична тому, как изображать периодическую функцию, например $\sin x$, на всей числовой оси (схема повторяющихся зон), или же в пределах одного из периодов (схема приведенных зон). Далее мы еще вернемся к этому вопросу.

1.5. ЭЛЕКТРОНЫ В СЛАБОМ ПЕРИОДИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Рассмотрим задачу о движении отдельного электрона в кристалле при наличии слабого периодического потенциала. В этом случае движение электрона является почти свободным, и с помощью теории возмущений можно получить полное представление об энергетическом спектре электронов и деталях поверхности Ферми.

Модель почти свободных электронов хороша для металлов из I–IV групп таблицы Менделеева, у которых имеются валентные s - и p -электроны, а внутренние оболочки атомов металла полностью заполнены электронами. Эта модель позволяет качественно ответить почти на все вопросы, касающиеся поведения электронов в металле.

Металлическое состояние представляет собой одно из важнейших состояний вещества. Химические элементы явно предпочитают

ют металлическое состояние: более 2/3 из них – металлы. Поэтому, хотя модель почти свободных электронов более применима к металлам, чем к полупроводникам, ее значение трудно переоценить.

Прежде чем приступить к изложению основного материала, сделаем небольшое математическое отступление.

Разложение периодических функций по плоским волнам в случае нескольких измерений

Плоские волны образуют полный набор функций, по которым может быть разложена любая функция, обладающая свойством периодичности. В одномерном пространстве, когда функция $f(x)$ обладает свойством периодичности

$$f(x) = f(x+L),$$

ее можно представить в виде ряда Фурье

$$f(x) = \sum_K f_K \exp(iKx),$$

где $K = 2\pi n/L$, n – целое число:

$$f_K = \frac{1}{L} \int_0^L \exp(-iKx) f(x) dx.$$

В трехмерном случае ситуация аналогична. Если функция $f(\vec{r})$ имеет периодичность решетки Браве:

$$f(\vec{r} + \vec{R}) = f(\vec{r}),$$

где векторы $\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$ определяют точки решетки Браве, ее можно записать в форме разложения

$$f(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} f_{\vec{K}} \exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}), \quad (1.43)$$

где $\vec{K} = \vec{b}_1 m_1 + \vec{b}_2 m_2 + \vec{b}_3 m_3$ ($\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ – векторы трансляций обратной решетки),

$$f_{\vec{K}} = \frac{1}{V_a} \int d^3\vec{r} \exp(-i\vec{K} \cdot \vec{r}) f(\vec{r}). \quad (1.44)$$

Интегрирование в (1.44) ведется по объему V_a любой элементарной ячейки прямой решетки. Выбор ячейки несуществен, поскольку по-

дынтегральное выражение в (1.44) периодично. Интеграл от периодической функции по элементарной ячейке не зависит от выбора ячейки. В самом деле, любую примитивную ячейку можно разложить на части и, перенося их на векторы трансляций решетки Браве, получить любую другую примитивную ячейку, а периодическая функция $\exp(i\vec{K}\cdot\vec{r})f(\vec{r})$ при таких трансляциях не меняется.

Докажем полезное тождество:

$$\frac{1}{V_a} \int_{V_a} d^3\vec{r} \exp[i(\vec{K}-\vec{K}')\cdot\vec{r}] = \delta_{\vec{K},\vec{K}'} \quad (1.45)$$

Подынтегральная функция в (1.45) имеет периодичность решетки Браве. Поэтому интеграл не изменится, если сдвинуть область интегрирования на произвольный вектор $\vec{d}$. Интеграл от $\exp[i(\vec{K}-\vec{K}')\cdot\vec{r}]$ по смешанной ячейке $V_{a'}$ можно записать как интеграл по исходной ячейке V_a от $\exp[i(\vec{K}-\vec{K}')\cdot(\vec{r}+\vec{d})]$:

$$\int_{V_{a'}} d^3\vec{r} \exp[i(\vec{K}-\vec{K}')\cdot\vec{r}] = \int_{V_a} d^3\vec{r} \exp[i(\vec{K}-\vec{K}')\cdot(\vec{r}+\vec{d})]. \quad (1.46)$$

Поскольку результат не зависит от выбора ячейки, в формуле (1.46) можно заменить $V_{a'}$ на V_a и переписать ее в виде равенства

$$\left(\exp[i(\vec{K}-\vec{K}')\cdot\vec{d}] - 1 \right) \int_{V_a} d^3\vec{r} \exp[i(\vec{K}-\vec{K}')\cdot\vec{r}] = 0,$$

которое должно выполняться при любых $\vec{d}$. Однако для $\vec{K} \neq \vec{K}'$ последнее возможно лишь при условии

$$\int_{V_a} d^3\vec{r} \exp[i(\vec{K}-\vec{K}')\cdot\vec{r}] = 0. \quad (1.47)$$

Мы доказали справедливость тождества (1.45) для $\vec{K} \neq \vec{K}'$. При условии $\vec{K} = \vec{K}'$ оно также является верным, так как $\frac{1}{V_a} \int_{V_a} d^3\vec{r} = 1$.

С помощью тождества (1.45) легко убедиться в справедливости представления (1.44) для коэффициентов $f_{\vec{K}}$ в разложении (1.43). Для этого равенство (1.43) следует умножить на $\exp(-i\vec{K}'\cdot\vec{r})$ и проинтегрировать результат по $\vec{r}$ в пределах элементарной ячейки V_a .

Теория возмущений в случае слабого периодического потенциала

1. Поскольку в уравнении Шредингера для электрона в кристалле

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\Psi + U(\vec{r})\Psi = \epsilon\Psi, \quad (1.48)$$

потенциальная энергия имеет периодичность решетки Браве: $U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r})$, представим ее в форме разложения в ряд Фурье

$$U(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} U_{\vec{K}} \exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}), \quad (1.49)$$

где $\vec{K}$ – вектор обратной решетки. Фурье-коэффициенты $U_{\vec{K}}$ связаны с $U(\vec{r})$ соотношением

$$U_{\vec{K}} = \frac{1}{V_a} \int_{V_a} d^3\vec{r} \exp(-i\vec{K} \cdot \vec{r}) U(\vec{r}). \quad (1.50)$$

В формуле (1.50) интегрирование производится по элементарной ячейке V_a решетки Браве кристалла.

2. Поскольку всегда можно изменить потенциальную энергию на аддитивную постоянную величину, выберем эту величину так, чтобы среднее значение U_0 потенциала, взятое по одной элементарной ячейке, обращалось в нуль:

$$U_{\vec{K}=0} = \frac{1}{V_a} \int_{V_a} d^3\vec{r} U(\vec{r}) = 0. \quad (1.51)$$

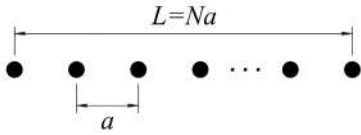
3. Потенциальная энергия – вещественная функция, поэтому справедливо равенство

$$U_{-\vec{K}} = U_{\vec{K}}^*. \quad (1.52)$$

4. Когда кристалл обладает центральной симметрией, при надлежащем выборе системы координат имеем $U(\vec{r}) = U(-\vec{r})$. Тогда из (1.50) и (1.52) следует цепочка равенств:

$$U_{\vec{K}} = U_{-\vec{K}} = U_{\vec{K}}^*. \quad (1.53)$$

Таким образом, для кристаллов с центром инверсии $U_{\vec{K}}$ – действительная величина. Заметим, что одномерная решетка всегда имеет центр инверсии (рис. 1.14).

Рис. 1.14. Цепочка из N -атомов – одномерный кристалл

Пусть образец имеет форму параллелепипеда (рис. 1.15), построенного на векторах $\vec{L}_i = N_i \vec{a}_i$. Здесь $i = 1, 2, 3$ (по дважды повторяющемуся индексу i нет суммирования), N_i – положительные целые числа, которые определяют длины сторон параллелепипеда.

При $U(\vec{r}) = 0$ и периодических условиях Борна – Кармана

$$\Psi(\vec{r} + \vec{L}_i) = \Psi(\vec{r}) \quad (1.54)$$

решение уравнения Шредингера (1.48) тривиально:

$$\Psi_{\vec{k}} = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}), \quad \varepsilon_n(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}.$$

Здесь $V = \vec{L}_1 \cdot [\vec{L}_2 \times \vec{L}_3]$ – объем кристалла, допустимые значения волнового вектора имеют вид

$$\vec{k} = \sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{N_i} \vec{b}_i, \quad (1.55)$$

где m_i – произвольные целые числа. При больших размерах образца (при больших N_i) волновые векторы (1.55) плотно заполняют все k -пространство.

Наша цель – рассчитать по теории возмущений, как изменяются волновые функции и уровни энергии электрона при наличии слабого периодического поля $U(\vec{r}) \neq 0$. Расчеты и окончательные результаты близки для трехмерного и одномерного кристаллов. Конечно, одномерный случай во многих отношениях нетипичен, он отличается от двухмерного и трехмерного. Например, в нем нельзя ввести поверхность Ферми, в нем не бывает перекрытия зон. Однако в данной задаче он делает более наглядными сложные геометрические понятия. Поэтому все расчёты и рисунки приведем для одномерного кристалла, а затем вернемся к трехмерной задаче и прокомментируем реальную ситуацию.

Одномерный кристалл – это цепочка из N атомов длиной $L = Na$, где a – расстояние между соседними атомами (см. рис. 1.14).

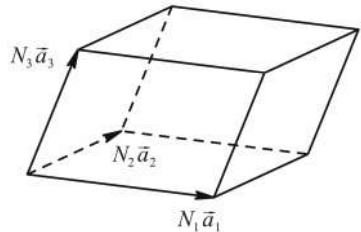
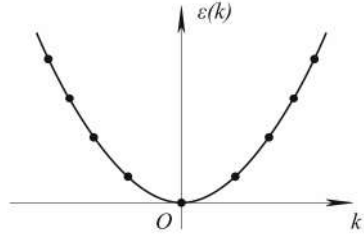


Рис. 1.15. Кристалл в форме параллелепипеда

Рис. 1.16. Энергия свободного электрона

Нормированная волновая функция Ψ_k и уровни энергии свободного электрона $\varepsilon_0(k)$ в одномерном кристалле имеют вид

$$\Psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} \exp(ikx), \quad (1.56)$$



$$\varepsilon_0(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad k \equiv k_s = \frac{s}{N} \frac{2\pi}{a}.$$

Функция (1.56) удовлетворяет граничному условию Борна – Кармана $\Psi(x+L) = \Psi(x)$, если s – произвольное целое число.

Энергия свободной частицы как функция волнового числа имеет вид параболы (рис. 1.16). Точки на параболе соответствуют допустимым значениям энергии электрона.

При больших N расстояния Δk между соседними точками вдоль оси k уменьшаются, причем $\Delta k = \frac{2\pi}{Na} \rightarrow 0$ при $N \rightarrow \infty$. Поэтому, говоря об энергии электрона, мы часто будем рисовать непрерывные кривые, игнорируя тот факт, что в действительности речь идет о наборах близко расположенных дискретных точек, которые лежат на этих кривых.

Условие периодичности для одномерного кристалла имеет простой вид:

$$U(x+na) = U(x),$$

где n – произвольное целое число.

Волновые векторы обратной решетки $K \equiv K_s = \frac{2\pi s}{a}$, где s – целые числа.

Разложение потенциала $U(x)$ в ряд Фурье запишем в форме, которая облегчит дальнейший переход от одномерного случая к трехмерному:

$$U(x) = \sum_K U_K \exp(iKx) = \sum_n U_{K_n} \exp\left(i \frac{2\pi}{a} nx\right),$$

$$U_K = \frac{1}{a} \int_0^a dx \exp(-iKx) U(x).$$

Для вычисления поправок к энергии $\varepsilon_0(k)$ свободного электрона, обусловленных периодическим потенциалом $U(x)$, используем кван-

тово-механическую теорию возмущений для стационарного уравнения Шредингера:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + U(x)\Psi = \varepsilon\Psi.$$

Рассматривая слабый потенциал $U(x)$ как возмущение, по теории возмущений имеем

$$\varepsilon(k) = \varepsilon_0(k) + \langle \Psi_k | \hat{U} | \Psi_k \rangle + \sum_{k', k' \neq k} \frac{|\langle \Psi_k | \hat{U} | \Psi_{k'} \rangle|^2}{\varepsilon_0(k) - \varepsilon_0(k')} + \dots, \quad (1.57)$$

где $|\Psi_k\rangle$ – векторы состояния свободного электрона.

Вычислим матричные элементы $\langle \Psi_k | \hat{U} | \Psi_{k'} \rangle$ для одномерного кристалла ($k \equiv k_s, k' \equiv k_{s'}$):

$$\begin{aligned} \langle \Psi_k | \hat{U} | \Psi_{k'} \rangle &= \int_0^{L=Na} dx \Psi_{k_s}^* U(x) \Psi_{k_{s'}} = \frac{1}{L} \int_0^{L=Na} dx \exp\left[\frac{2\pi i x}{Na}(s' - s)\right] \sum_n U_{K_n} \exp\left(\frac{2\pi i n}{a}x\right) = \\ &= \frac{1}{L} \sum_n \left(\int_0^{L=Na} dx \exp\left[\frac{2\pi i x}{Na}(s' - s + nN)\right] \right) U_{K_n}. \end{aligned} \quad (1.58)$$

Задача свелась к вычислению интеграла

$$\frac{1}{L} \int_0^{L=Na} dx \exp\left[\frac{2\pi i x}{Na}(s' - s + nN)\right] = \begin{cases} 0, & \text{если } s' - s + nN \neq 0 \\ 1, & \text{если } s' - s + nN = 0. \end{cases}$$

Поскольку условие $s' - s + nN = 0$ эквивалентно равенству $k_{s'} - k_s + K_n = 0$, запишем окончательный результат в форме

$$\langle \Psi_k | \hat{U} | \Psi_{k'} \rangle = \sum_K \delta_{(k-k'), K} U_K. \quad (1.59)$$

Подобный результат справедлив и в трехмерном случае. Переход к трехмерному кристаллу соответствует формальной замене: $k \rightarrow \vec{k}, k' \rightarrow \vec{k}', K \rightarrow \vec{K}$ в соотношении (1.59).

Матричный элемент $\langle \Psi_k | \hat{U} | \Psi_{k'} \rangle = U_0 = 0$, в силу выбора начала отсчета потенциальной энергии кристалла (1.51), поэтому первая отличная от нуля поправка к энергии свободного электрона, обусловленная периодичностью потенциальной энергии, имеет вид

$$\sum_{k', k' \neq k} \frac{|\langle \Psi_k | \hat{U} | \Psi_{k'} \rangle|^2}{\varepsilon_0(k) - \varepsilon_0(k')} = \sum_{K \neq 0} \frac{|U_K|^2}{\varepsilon_0(k) - \varepsilon_0(k - K)}.$$

В итоге энергия электрона в периодическом кристалле

$$\varepsilon(k) = \varepsilon_0(k) + \sum_{K \neq 0} \frac{|U_K|^2}{\varepsilon_0(k) - \varepsilon_0(k - K)}. \quad (1.60)$$

Теория возмущений имеет право на существование, когда каждая последующая поправка получается меньше предыдущей. В данном случае это требование не выполняется в окрестности точки $k = K/2$, так как $\varepsilon_0(K/2) = \varepsilon_0(-K/2)$ и знаменатель во втором слагаемом в формуле (1.60) при $k \approx K/2$ становится малым. Для таких значений k теория возмущений неприменима и нуждается в модификации.

В трехмерном случае вычисления и результат аналогичны одномерному:

$$\varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon_0(\vec{k}) + \sum_{\vec{K} \neq 0} \frac{|U_{\vec{K}}|^2}{\varepsilon_0(\vec{k}) - \varepsilon_0(\vec{k} - \vec{K})}.$$

Теория возмущений неприменима для тех значений волнового вектора, при которых

$$\varepsilon_0(\vec{k}) = \varepsilon_0(\vec{k} - \vec{K}). \quad (1.61)$$

Отличие от одномерного случая только в том, что в трехмерном случае $\vec{k}$ – это не число, а вектор, и потому условие (1.61) дает ограничение не только на величину, но и на направление волнового вектора.

Чтобы проанализировать условие (1.61), распишем его в явном виде:

$$\frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k} - \vec{K})^2.$$

Отсюда следуют два равенства:

$$|\vec{k}| = |\vec{k} - \vec{K}|, \quad (1.62a)$$

$$\vec{k} \cdot \vec{K} = \frac{K^2}{2}. \quad (1.62b)$$

Из аналитической геометрии известно, что при фиксированном $\vec{K}$ уравнению (1.62b) отвечает плоскость в k -пространстве, перпендикулярная вектору $\vec{K}$. Если волновой вектор $\vec{k}$ электрона отложить от начальной точки O в k -пространстве, то его конец будет лежать на этой плоскости. Из (1.62a) следует, что указанная плоскость не только ортогональна вектору $\vec{K}$, но и делит его точно пополам, если век-

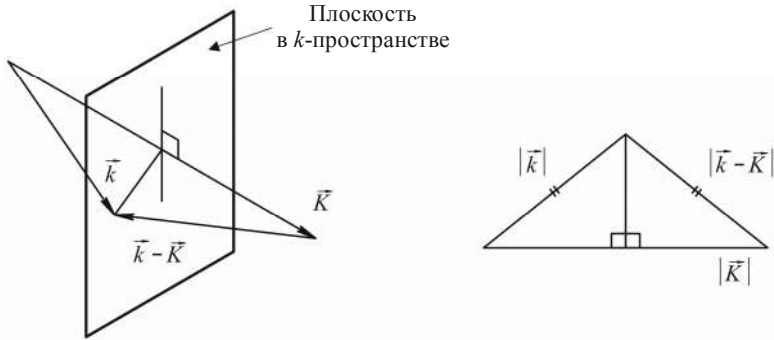


Рис. 1.17. Геометрические соотношения для плоскости (1.62) в k -пространстве

тор $\vec{K}$ отложить от начальной точки O в k -пространстве. В справедливости последнего утверждения легко убедиться, используя теорему о равенстве прямоугольных треугольников по катету и гипотенузе (рис. 1.17).

Напомним, что $\vec{K}$ – это вектор обратной решетки кристалла. Если из множества параллельных друг другу векторов обратной решетки взять вектор минимальной длины, то плоскость, проходящая через середину вектора $\vec{K}$, будет границей первой зоны Бриллюэна. Таким образом, теория возмущений будет неприменимой, например, вблизи границ зоны Бриллюэна.

Внутри первой зоны Бриллюэна $\varepsilon_0(\vec{k}) \neq \varepsilon_0(\vec{k} - \vec{K}/2)$, поэтому рассмотренная теория возмущений справедлива, и уровни энергии электрона в слабом потенциале мало отличаются от уровней энергии свободного электрона. Это одна из причин, по которым первая зона Бриллюэна является наиболее удобной элементарной ячейкой в обратном пространстве для определения волнового вектора электрона.

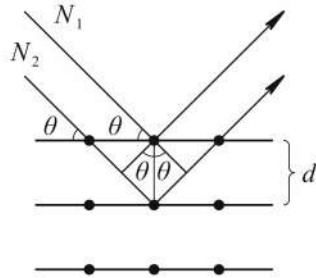
При произвольных длинах векторов $\vec{K}$ в обратном пространстве, кроме границ первой зоны Бриллюэна, будут и другие плоскости типа

$$\vec{k} \cdot \vec{K} = K^2/2, \quad (1.63)$$

на которых также неприменима изложенная теория возмущений. Попытаемся выяснить физический смысл условия (1.63).

Напомним, что волновой вектор электрона связан с длиной волны де Бройля, сопоставленной электрону: $|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$. Пусть $\vec{K}_{\min}$ –

Рис. 1.18. Брэгговское отражение рентгеновских лучей от семейства атомных плоскостей, отстоящих на расстояние d



вектор наименьшей длины, параллельный вектору $\vec{K}$, тогда $|\vec{K}| = n|\vec{K}_{\min}|$ где n – натуральное число. Ранее показано, что $|\vec{K}_{\min}| = 2\pi/d$, где d – расстояние между последовательными атомными плоскостями прямой решетки, ортогональными вектору $\vec{K}$. Отсюда следует, что $|\vec{K}| = 2\pi n/d$. Обозначим $(\pi/2 - \theta)$ – угол между векторами $\vec{k}$ и $\vec{K}$. Преобразуем условие (1.63) с учетом сделанных замечаний:

$$|\vec{k}||\vec{K}|\cos\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right) = |\vec{K}|^2/2 \Rightarrow \frac{2\pi}{\lambda}\sin\theta = \frac{1}{2}\frac{2\pi}{d}n \Rightarrow 2d\sin\theta = n\lambda.$$

Условие неприменимости теории возмущений оказалось в точности эквивалентным формуле Вульфа – Брэггов:

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (1.64)$$

которая определяет условия дифракции пучка рентгеновских лучей в кристалле (рис. 1.18).

Формула (1.64) – это условие максимума для интерференции рентгеновских лучей N_1 и N_2 (см. рис. 1.18). Разность их хода равна $2d\sin\theta$. В рентгеновской кристаллографии угол падения принято отсчитывать от плоскости отражения, а не от нормали к этой плоскости (как в оптике). Поэтому мы и ввели угол $(\pi/2 - \theta)$ между вектором $\vec{k}$, определяющим направление падающего пучка электронов, и вектором $\vec{K}$, направленным по нормали к атомным плоскостям, которые являются плоскостями отражения.

Возможность наблюдения дифракции электронов в кристаллах по тем же законам, что и для рентгеновских лучей, была проверена в экспериментах Дэвисона и Джермера (1921–1923 гг.).

Общие выводы.

1. Рассмотренный вариант теории возмущений справедлив только для волновых векторов электрона, лежащих внутри первой зоны Бриллюэна. При волновых векторах, лежащих на границах зоны Бриллюэна, происходит когерентное отражение от атом-

ных плоскостей комплексной волны, сопоставленной движению электрона.

В общем случае, теория возмущений неприменима, когда выполняется условие Вульфа – Брэггов. При выполнении этого условия электрон, движущийся в решетке, интенсивно отражается кристаллическими плоскостями, и его волновая функция подвергается значительным изменениям.

2. В окрестности брэгговских плоскостей, определяемых условием $\vec{k} \cdot \vec{K} = \vec{K}^2/2$, электрон имеет два близких значения энергии. Именно это обстоятельство делает непригодной традиционную теорию возмущений. Следовательно, чтобы описать поведение электрона при таких волновых векторах, необходим другой вариант теории возмущений (теории возмущений при наличии вырождения).

Мы выяснили, что существуют «опасные» плоскости в обратном пространстве, вблизи которых энергия электрона сильно изменяется. Нас интересует, как выглядят энергия электрона в случае, когда волновой вектор электрона лежит вблизи таких плоскостей.

Для выяснения этого вопроса будем искать решение уравнения Шредингера (1.48) в виде комбинации двух волновых функций с близкими энергиями $\varepsilon(k) \approx \varepsilon(k - K)$:

$$\Psi = A_1 \Psi_k + A_2 \Psi_{k-K}, \quad (1.65)$$

где A_1, A_2 – некоторые постоянные. Подставив (1.65) в уравнение Шредингера

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U(x) \right] \Psi = \varepsilon \Psi,$$

получим

$$A_1[\varepsilon_0(k) - \varepsilon] \Psi_k + A_2[\varepsilon_0(k - K) - \varepsilon] \Psi_{k-K} + U[A_1 \Psi_k + A_2 \Psi_{k-K}] = 0. \quad (1.66)$$

Умножая уравнение (1.66) последовательно на Ψ_k^* и Ψ_{k-K}^* , интегрируя по x в пределах $0 \leq x \leq L = Na$, используя условие ортогональности и нормировки волновых функций, а также матричные элементы оператора $U(x)$, которые мы вычисляли ранее, получаем линейную однородную систему, которая определяет коэффициенты A_1, A_2 :

$$\begin{cases} A_1(\varepsilon_0(k) - \varepsilon) + U_K A_2 = 0, \\ U_K^* A_1 + A_2[\varepsilon_0(k - K) - \varepsilon] = 0. \end{cases} \quad (1.67)$$

Условие равенства нулю детерминанта системы (условие существования нетривиального решения) дает квадратное уравнение для вы-

числения собственных значений энергии электрона вблизи брэгговских плоскостей:

$$\varepsilon(k) = \frac{1}{2} [\varepsilon_0(k) + \varepsilon_0(k - K)] \pm \sqrt{[\varepsilon_0(k) - \varepsilon_0(k - K)]^2 / 4 + |U_K|^2}. \quad (1.68)$$

Оно принимает особенно простой вид для волновых векторов электрона, лежащих непосредственно на брэгговской плоскости:

$$\varepsilon(K/2) = \varepsilon_0(K/2) \pm |U_K|. \quad (1.69)$$

Мы видим, что формула (1.68) вполне корректна, так как при $k = K/2$ не содержит никаких особенностей. Модифицированная нами теория возмущений применима при условии, если $|U_K| \ll \varepsilon_0(K/2)$.

Согласно (1.69), на брэгговской плоскости одно из возможных значений энергии квазичастицы будет больше, а другое меньше энергии свободного электрона. Выбор нужного решения определяется тем, что вдали от «опасных» плоскостей энергия электрона должна быть близка к $\varepsilon_0(k)$. Из соображений квазинепрерывности функции $\varepsilon(k)$ вблизи значения $k = K/2$, для поправки нужно брать знак «минус» при $k < K/2$ и знак «плюс» при $k > K/2$. В итоге на «опасных» плоскостях происходит скачок энергии электрона, образуется щель при любом сколь угодно малом потенциале.

В трехмерном кристалле получается точно такое же выражение для энергии электрона (1.68), только нужно заменить волновое число k на волновой вектор $\vec{k}$, число K – на вектор обратной решетки $\vec{K}$.

Чтобы упростить вычисления для трехмерного кристалла, выберем в обратном пространстве систему координат так, чтобы проекция волнового вектора электрона $\vec{k}_z$ была направлена вдоль вектора $\vec{K}$, и введем новую переменную:

$$k_n = k_z - K/2.$$

Запишем выражения для энергии свободного электрона в трехмерном кристалле в форме, удобной для дальнейшего анализа:

$$\varepsilon_0(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} [k_\perp^2 + k_n^2 + K^2/4 + Kk_n],$$

$$\varepsilon_0(\vec{k} - \vec{K}) = \frac{\hbar^2}{2m} [k_\perp^2 + k_n^2 + K^2/4 - Kk_n],$$

где $\vec{k}_\perp$ – проекция волнового вектора электрона на плоскость с нормалью $\vec{K}$.

Проводя преобразования формулы (1.68), получаем выражение для энергии электрона вблизи брэгговской плоскости:

$$\varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2m} \left[k_{\perp}^2 + k_n^2 + \left(\frac{K}{2} \right)^2 \right] \pm \sqrt{\left(\frac{\hbar^2}{2m} K k_n \right)^2 + |U_{\vec{K}}|^2}.$$

Нетрудно видеть, что $\left. \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_n} \right|_{k_n=0} = 0$, т. е. у функции $\varepsilon(\vec{k})$ есть экстремумы на границах зоны Бриллюэна.

Вычислим вторую производную функции $\varepsilon(\vec{k})$ в точке экстремума:

$$\left. \frac{\partial^2 \varepsilon}{(\partial k_n)^2} \right|_{k_n=0} = \frac{\hbar^2}{m} \pm \frac{\hbar^2}{m} \frac{2\varepsilon_0 (\vec{K}/2)}{|U_{\vec{K}}|} \approx \pm \frac{\hbar^2}{m} \frac{2\varepsilon_0 (\vec{K}/2)}{|U_{\vec{K}}|} \neq 0.$$

Учли, что $|U_{\vec{K}}| \ll \varepsilon_0 (\vec{K}/2)$.

Следовательно, квазинепрерывная функция $\varepsilon(\vec{k})$ вдоль направлений, перпендикулярных к границам зоны Бриллюэна, имеет либо локальные максимумы, либо локальные минимумы на самих границах (рис. 1.19).

Поскольку скорость электрона $\vec{v} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \vec{k}}$, то же самое можно сказать иначе: компонента скорости электрона, перпендикулярная к границе зоны Бриллюэна, обращается в нуль на самой границе.

Вернемся к одномерной модели. На рис. 1.20 приведен график функции $\varepsilon(k)$ при учете изменений энергии электрона на всех брэгговских плоскостях. Этот способ представления уровней энергии электрона называют схемой *расширенных зон*. В такой схеме наиболее наглядна связь энергетического спектра электрона в кристалле и спектра свободного электрона (ср. рис. 1.16 и 1.20).

Замечание. На рис. 1.22 изображена лишь одна парабола, хотя $\varepsilon(k)$ периодическая функция с периодом $2\pi/a$. Остальные параболы совмещаются с нарисованной путем трансляций вдоль оси k на $2\pi n/a$ (n – целое число) и поэтому эквивалентны нарисованной.

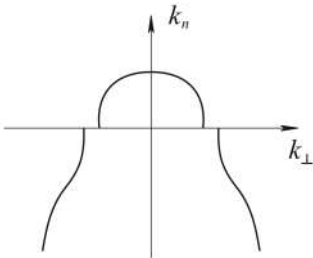
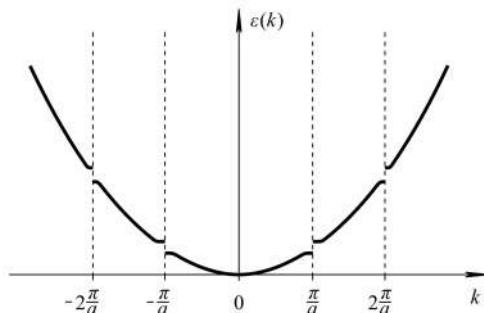


Рис. 1.19. Пересечение поверхности $\varepsilon(\vec{k}) = \text{const}$ плоскостью $k_n = 0$ в k -пространстве

Рис. 1.20. Спектр энергии электрона в одномерном кристалле в схеме расширенных зон



Если предпочтительнее задавать уровни энергии электрона посредством волновых чисел k из первой зоны Бриллюэна, можно перенести кусочки кривых на рис. 1.20 в первую зону, продолжав смещения на векторы обратной решетки. При этом мы перечислим все допустимые уровни энергии и ни один из них не учтем дважды. Для двух нижних зон результат показан на рис. 1.21. Это представление спектра энергии электрона называют *схемой приведенных зон*.

Отметим, что появление экстремумов в центре зоны Бриллюэна на рис. 1.21 связано с симметрией одномерной решетки: $U(x) = U(-x)$ (одномерный кристалл, образованный атомами одного сорта, всегда имеет центр инверсии).

Можно подчеркнуть периодичность энергии электрона в k -пространстве, продолжив периодически рис. 1.21 на все k -пространство. В результате получается рис. 1.22, из которого хорошо видно, что всякий уровень с заданным k может быть описан также и другими волновыми векторами, отличающимися от k на любой из векторов обратной решетки. Такое представление энергии электрона в кристалле называют *схемой повторяющихся зон*.

Схема повторяющихся зон является наиболее общим представлением, но такое описание, в отличие от схемы приведенных зон, избыточно. Каждый уровень энергии показан на рис. 1.22 много раз для всех физически эквивалентных волновых векторов: $\varepsilon(k) = \varepsilon(k + 2\pi n/a)$, где n – целое число.

Мы показали, что слабый периодический потенциал оказывает

главное воздействие лишь на те уровни свободных электронов, волновые векторы которых лежат вблизи брэгговских плоскостей. Периодический потенциал приводит к появлению энергетических щелей в спектре электрона.

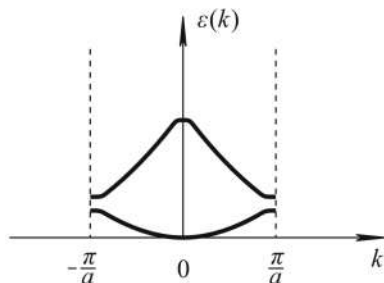


Рис. 1.21. Изображение уровней энергии электрона в схеме приведенных зон

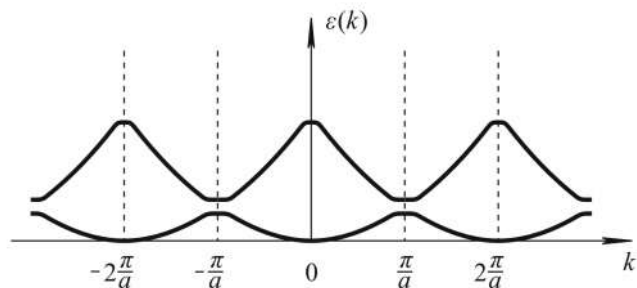


Рис. 1.22. Изображение допустимых значений энергии электрона в кристалле в схеме повторяющихся зон

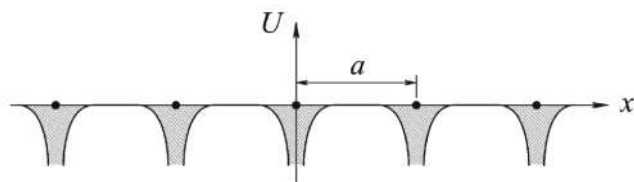


Рис. 1.23. Изменение потенциальной энергии электрона в одномерном кристалле.
Жирные точки – центры ионных остовов

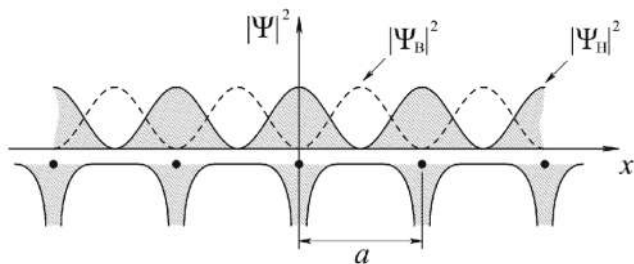


Рис. 1.24. Плотности вероятности обнаружения электрона в кристалле при выполнении условия Вульфа – Брэггов:
 $|\Psi_{\text{в}}|^2$ – сплошная кривая, $|\Psi_{\text{н}}|^2$ – штриховая линия; жирные точки – центры ионных остовов

Чтобы проанализировать вид волновой функции электрона вблизи брэгговских плоскостей

$$\Psi = A_1 \Psi_k + A_2 \Psi_{k-K}, \quad (1.70)$$

вернемся к алгебраической системе (1.67), определяющей коэффициенты A_1, A_2 . Ввиду линейной зависимости уравнений достаточно взять одно из них, например,

$$A_1(\varepsilon_0(k) - \varepsilon) + U_K A_2 = 0. \quad (1.71)$$

При $k = K/2$ имеем $\varepsilon = \varepsilon_0(K/2) \pm |U_K|$, поэтому из (1.71) находим

$$A_1 = \pm \frac{U_{\vec{K}}}{|U_{\vec{K}}|} A_2.$$

В такой форме записи результат справедлив и для трехмерного кристалла.

Для кристаллов с центром инверсии Фурье-компонента потенциала $U_{\vec{K}}$ вещественна, поэтому

$$A_1 = \pm \text{sign} U_{\vec{K}} A_2. \quad (1.72)$$

В то же время следует помнить, что одномерный кристалл в отличие от трехмерного всегда имеет центр инверсии. Поэтому в одномерном случае всегда справедлива формула (1.72).

Для одномерной модели изменение потенциальной энергии электрона в поле ионных остовов представлено на рис. 1.23. Вблизи ионных остовов потенциальная энергия должна быть отрицательной, так как сводится к кулоновской энергии взаимодействия электрических зарядов противоположного знака. Вне ионных остовов электрон ведет себя как свободный, поэтому потенциальная энергия $U \approx 0$.

Полагая в формуле (1.72) $U_K < 0$, находим $A_1 = \mp A_2$. В результате из соотношения (1.70) получим две волновые функции, одна из которых соответствует верхнему краю энергетической щели, а другая – нижнему:

$$|\Psi_{\text{в}}|^2 \sim \left| \sin \frac{1}{2} Kx \right|^2 \text{ для } \varepsilon = \varepsilon_0 \left(\frac{K}{2} \right) + |U_K|,$$

$$|\Psi_{\text{н}}|^2 \sim \left| \cos \frac{1}{2} Kx \right|^2 \text{ для } \varepsilon = \varepsilon_0 \left(\frac{K}{2} \right) - |U_K|.$$

В одномерной решетке $K/2 = \pi/a$.

Общие выводы.

1. Когда выполняются условия Вульфа – Брэггов, сопоставленные электрону бегущие волны де Бройля не могут распространяться по решетке. В результате их отражения от брэгговских плоскостей и последующей интерференции в кристалле образуются стоячие волны де Бройля.

2. Напомним, что квадрат волновой функции определяет плотность вероятности обнаружения электрона в координатном пространстве. Квадрат волновой функции $|\Psi_n|^2$ имеет пучности в местах расположения ионов. Вблизи ионов вероятность обнаружения электрона выше. Это обстоятельство понижает кулоновскую энергию взаимодействия электрона с ионами, а значит, и полную энергию электрона в кристалле. Функция $|\Psi_n|^2$, напротив, имеет пучности в областях, удаленных от ионных остовов, и узлы в местах расположения ионов (рис. 1.24). В результате состояние, которое описывается такой функцией, соответствует большей энергии электрона.

Описанная схема – ключ к пониманию происхождения энергетических щелей в спектре энергии электрона в кристалле.

**1.6. ЭНЕРГИЯ ФЕРМИ, ПОВЕРХНОСТЬ ФЕРМИ,
ТЕМПЕРАТУРА ФЕРМИ, ТЕПЛОЙ СЛОЙ ФЕРМИ
ДЛЯ ГАЗА СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ**

Для введения ряда новых терминов и упрощения последующих геометрических построений полезно на время пренебречь периодичностью потенциальной энергии электрона в кристалле и рассмотреть формальную задачу о газе невзаимодействующих квазичастиц, сопоставленных электронам: газ свободных фермионов в ящике с периодическими граничными условиями Борна – Кармана.

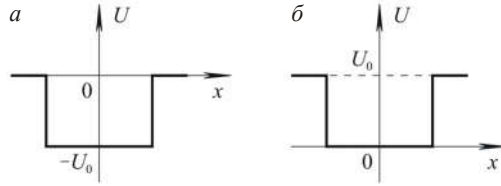
Замечания к упрощенной модели.

1. Уже в рамках такой модели можно понять, почему поверхность Ферми можно ввести только в двух- и трехмерных кристаллах. В одномерном случае это сделать нельзя.

2. Зная поверхность Ферми свободных электронов в ящике, можно построить поверхность Ферми для реальных электронов в металле, используя полученные ранее результаты о влиянии слабого периодического потенциала на электрон.

3. Результаты модели свободных электронов помогают численно оценить параметры, характеризующие свойства металлов.

Рис. 1.25. Потенциальная яма:
 а – исходный вид; б – преобразованный
 вид с дном ямы на нулевом уровне



4. Уже в рамках такой модели можно понять, почему многие параметры металлов слабо зависят от температуры и имеют те же значения, что и при $T = 0\text{ K}$.

Рассмотрим задачу: идеальный газ квазичастиц – электронов находится в потенциальном ящике с граничными условиями Борна – Кармана. Ящик частично моделирует взаимодействие электронов с положительными ионами кристаллической решетки. Хотя потенциальная энергия отдельного электрона в рамках такой модели постоянна вне и внутри кристалла, эти постоянные значения разные. Вне кристалла $U = 0$, а внутри $U = U_0 < 0$ из-за взаимодействия электрона с положительными ионами. Выводя электрон на поверхность кристалла, мы должны совершить работу против сил притяжения со стороны положительных ионов.

При решении квантово-механической задачи потенциальную энергию электронов удобно отсчитывать от дна потенциальной ямы, поэтому сделаем ее дно нулевым уровнем (рис. 1.25). Это преобразование правомерно, так как потенциал определен с точностью до константы. Тогда энергия свободных электронов

$$\varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}. \quad (1.73)$$

В силу граничных условий Борна – Кармана значения волнового вектора $\vec{k}$ меняются дискретно. Объем в обратном пространстве, который приходится на один разрешенный волновой вектор $\vec{k}$, равен $(2\pi)^3/V$. При объеме кристалла V , стремящемся к бесконечности, разрешенные волновые векторы квазинепрерывно заполняют все обратное пространство.

Пусть $d^3\vec{k}$ – это элемент объема в обратном пространстве. Найдем количество разрешенных векторов, содержащихся в объеме $d^3\vec{k}$, поделив $d^3\vec{k}$ на объем обратного пространства, приходящийся на один волновой вектор:

$$d^3\vec{k} : \frac{(2\pi)^3}{V} = \frac{V d^3\vec{k}}{(2\pi)^3}. \quad (1.74)$$

Для свободных электронов энергия и волновой вектор $\vec{k}$ связаны соотношением (1.73). Каждое энергетическое состояние могут занимать два электрона, которые отличаются значениями проекции спина. Поэтому разрешенных значений энергии в объеме $d^3\vec{k}$ будет в два раза больше, чем разрешенных значений $\vec{k}$:

$$dn_{\vec{k}} = \frac{2Vd^3\vec{k}}{(2\pi)^3}. \quad (1.75)$$

Здесь $dn_{\vec{k}}$ – число разрешенных энергетических состояний электрона в объеме $d^3\vec{k}$.

Не все разрешенные законами квантовой механики энергетические состояния заполняются электронами. При термодинамическом равновесии число электронов с заданным значением проекции спина и энергией $\varepsilon(\vec{k})$ определяется распределением Ферми – Дирака:

$$f = \frac{1}{\exp\left[\left(\varepsilon(\vec{k}) - \mu\right)/k_B T\right] + 1}. \quad (1.76)$$

Величина f показывает, сколько электронов находится в состоянии с энергией $\varepsilon(\vec{k})$ при температуре T с заданным значением проекции спина.

Поскольку объем $d^3\vec{k}$ мал, то в пределах этого объема все энергии одинаковы. Следовательно, полное число электронов dN , заполнивших в состоянии термодинамического равновесия квантово-механические состояния в объеме $d^3\vec{k}$, можно найти как произведение количества электронов в данном энергетическом состоянии f и числа состояний $dn_{\vec{k}}$:

$$dN = f dn_{\vec{k}} = \frac{2Vf d^3\vec{k}}{(2\pi)^3}. \quad (1.77)$$

Полное число электронов в кристалле N получим, если проинтегрируем выражение (1.77) по всему $\vec{k}$ -пространству:

$$N = \frac{2V}{(2\pi)^3} \int d^3\vec{k} f. \quad (1.78)$$

Фактически, это условие нормировки, которое определяет химический потенциал μ как функцию от температуры кристалла и концентрации электронов в нем $n = N/V$, но не зависящую от объема кристалла $\mu = \mu(T, n)$.

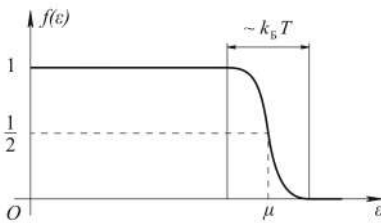
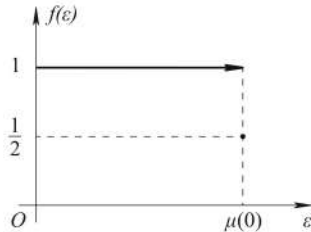


Рис. 1.26. Функция распределения Ферми – Дирака

Рис. 1.27. Вид функции распределения Ферми – Дирака при $T \rightarrow 0$

Для Ферми-газа функция $f(\epsilon)$ представляет собой размытую ступеньку (рис. 1.26). Область размытия ступеньки $\sim k_B T$ сосредоточена около значения $\epsilon = \mu$.

Если $\epsilon < \mu - k_B T$, то $f(\epsilon) \approx 1$.

Если $\epsilon > \mu - k_B T$, то $f(\epsilon) \approx 0$.

Интересно, что для любых $T > 0$ при $\epsilon = \mu$ имеем $f(\epsilon = \mu) = 1/2$.

При $T \rightarrow 0$ график функции $f(\epsilon)$ трансформируется в прямоугольную ступеньку (рис. 1.27). Это означает, что, в соответствии с принципом Паули, в основном состоянии кристалла при $T = 0$ К электронами заполнены все уровни энергии – по одному на каждое квантово-механическое состояние вплоть до энергии Ферми. Энергия Ферми совпадает со значением химического потенциала металла при $T = 0$ К.

Замечания.

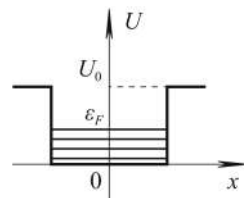
1. На рис. 1.28 изображены уровни энергии в потенциальной яме (в кристалле), заполненные электронами.

Чтобы вырвать электрон из кристалла, необходима энергия $\Delta\epsilon = U_0 - \epsilon_F$ (высота ящика за вычетом энергии самого энергетически способного электрона). Уже в этом отличие рассматриваемой квантовой задачи от результата классической физики, где при $T = 0$ К для извлечения из потенциальной ямы одной из невзаимодействующих частиц требуется энергия U_0 .

2. Как мы вскоре покажем, химический потенциал металлов слабо зависит от температуры, поэтому даже при комнатных температурах

$$\mu(T) \approx \epsilon_F.$$

Рис. 1.28. Энергетические уровни в потенциальной яме заполненные электронами



Но при точных расчетах не следует отождествлять химический потенциал и энергию Ферми. Это может привести к ошибкам.

В основном состоянии системы N невзаимодействующих электронов (при $T = 0$ К) занятые электронами энергетические уровни находятся внутри шара:

$$\varepsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \leq \varepsilon_F. \quad (1.79)$$

Поверхность шара – это и есть поверхность Ферми. Ее радиус

$$k_F = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m\varepsilon_F}. \quad (1.80)$$

При $T = 0$ К величины k_F и ε_F можно рассчитать. Заменим в формуле для концентрации электронов в кристалле

$$n = \frac{N}{V} = \frac{2}{(2\pi)^3} \int d^3\vec{k} f, \quad (1.81)$$

функцию f – прямоугольной ступенькой. Это приведет к ограничению области интегрирования в k -пространстве:

$$n = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{|\vec{k}| \leq k_F} d^3\vec{k} = \frac{1}{4\pi^3} \frac{4}{3} \pi k_F^3 = \frac{1}{3\pi^2} k_F^3. \quad (1.82)$$

Из (1.82) находим радиус сферы Ферми k_F как функцию от концентрации электронов:

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}. \quad (1.83)$$

Практически для всех металлов $n \sim 1/a^3$, где a – постоянная решетки. Межатомные расстояния в кристаллах $a \sim 10^{-8}$ см. При расчетах для k_F обычно используют оценку $k_F \sim \pi/a$, поэтому $k_F \sim \pi \cdot 10^8$ см $^{-1}$.

Зная связь между k_F и ε_F , выразим энергию Ферми через концентрацию и массу электронов:

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}. \quad (1.84)$$

Для концентраций n , соответствующих металлам, энергия Ферми лежит в интервале $\varepsilon_F \sim 1,5 - 15$ эВ.

Введем понятие *скорости Ферми*:

$$V_F = \frac{\hbar k_F}{m} \sim 10^8 \text{ см/с}.$$

Это довольно большая скорость, она составляет 1% от скорости света. С точки зрения классической физики, полученный результат понять невозможно, так как при нуле градусов Кельвина электрон должен полностью прекратить движение. Согласно законам классической физики, даже при комнатной температуре скорость теплового движения электрона

$$V \sim \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \sim 10^7 \text{ см/с.}$$

Для того чтобы оценить ширину теплового размытия ступеньки Ферми (см. рис. 1.26), вводится понятие *температуры Ферми*:

$$T_F \equiv \frac{\varepsilon_F}{k_B} \sim 10^4 - 10^5 \text{ К.}$$

Из соотношения $k_B T / \varepsilon_F = T / T_F$, учитывая, что комнатная температура порядка 300 К, находим, что

$$k_B T \sim (10^{-2} - 10^{-3}) \varepsilon_F \ll \varepsilon_F.$$

Область теплового размытия много меньше ε_F . Следовательно, только малая доля всех электронов металла, равная $k_B T / \varepsilon_F$, под действием температуры и внешних полей может изменять свои квантово-механические состояния. Но именно эти электроны определяют проводимость, теплоемкость, теплопроводность и прочие свойства металлов. Перечисленные макросвойства металлов не могут быть объяснены классической физикой.

Поскольку изменение числа занятых энергетических состояний происходит вблизи поверхности Ферми, большинство свойств металлов определяется ее формой. Поэтому важно определить, какую форму имеет поверхность Ферми у реальных металлов.

1.7. МЕТОД ПОСТРОЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ФЕРМИ ПРИ НАЛИЧИИ СЛАБОГО ПОТЕНЦИАЛА: ВТОРАЯ И ПОСЛЕДУЮЩИЕ ЗОНЫ БРИЛЛЮЭНА

Метод построения поверхности Ферми в трехмерном (или двумерном) кристалле в рамках модели почти свободных электронов состоит в следующем.

1. Сначала строим поверхность Ферми для свободных электронов – это сфера в обратном пространстве с центром в точке $\vec{k} = 0$.

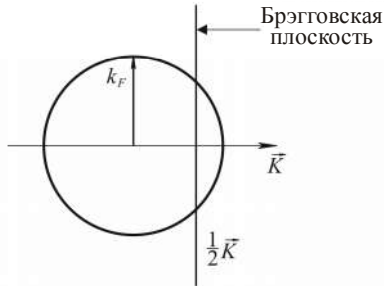


Рис. 1.29. Пересечение поверхности Ферми брэгговской плоскостью

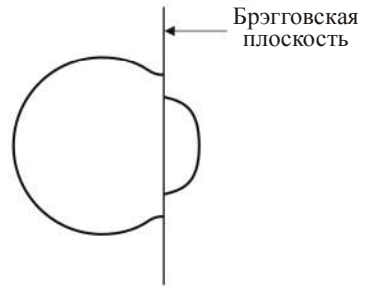


Рис. 1.30. Поверхность Ферми, деформированная вблизи брэгговской плоскости

Сферу пересекают брэгговские плоскости. Они перпендикулярны векторам обратной решетки $\vec{K}$ и проходят через их середины (рис. 1.29).

2. Следует учесть, что каждый раз, когда сфера пересекает брэгговскую плоскость, она деформируется определенным образом с образованием энергетических щелей и локальных экстремумов на каждой брэгговской плоскости (рис. 1.30). Если мы, таким образом, учтем влияние всех брэгговских плоскостей, то получим изображение поверхности Ферми в схеме расширенных зон.

3. Для того чтобы получить изображение поверхности Ферми в схеме приведенных зон, необходимо транслировать на векторы обратной решетки отдельные части поверхности Ферми, полученной в предыдущем пункте, и перенести их в первую зону Бриллюэна.

Чтобы систематизировать изложенную процедуру, вводится понятие высших зон Бриллюэна, на границах которых также выполняется условие Вульфа – Брэггов:

$$\vec{k} \cdot \vec{K} = \vec{K}^2 / 2. \quad (1.85)$$

Напомним, что этой формуле удовлетворяют векторы $\vec{k}$, концы которых лежат на плоскости, перпендикулярной вектору $\vec{K}$ и делящей его пополам. Это не обязательно граница первой зоны Бриллюэна. Вектор $\vec{K}$ – произвольный вектор обратной решетки:

$$\vec{K} = n_1 \vec{b}_1 + n_2 \vec{b}_2 + n_3 \vec{b}_3. \quad (1.86)$$

Теперь можно дать новое определение первой зоны Бриллюэна.

Первая зона Бриллюэна – это совокупность точек, которые можно достичь из начальной точки, не пересекая ни одной брэгговской плоскости.

Поясним построение первой зоны Бриллюэна на примере двумерной квадратной решетки в k -пространстве. Чтобы построить первую зону Бриллюэна, достаточно взять наименьший по длине вектор $\vec{K}_1$ и еще три эквивалентных ему по длине вектора (рис. 1.31), провести линии, перпендикулярные этим векторам и проходящие через их середины. В трехмерном кристалле это будут брэгговские плоскости. Область, ограниченная прямыми, будет первой зоной Бриллюэна. Как видим, новое определение первой зоны Бриллюэна эквивалентно прежнему.

Вторая зона Бриллюэна – это совокупность точек, которые можно достичь из первой зоны, пересекая всего одну брэгговскую плоскость.

Чтобы построить такую зону, нужно, наряду с вектором $\vec{K}_1$ и эквивалентными ему по длине, взять вектор $\vec{K}_2$, больший по длине, и эквивалентные ему по длине векторы (рис. 1.32). Провести линии через середины всех векторов. Эти линии пересекутся между собой и с линиями, использованными при построении первой зоны Бриллюэна. В пересечении линий нужно взять только области, в которые можно попасть из первой зоны Бриллюэна, пересекая всего одну из линий. Эти области и будут второй зоной Бриллюэна.

Важно, что каждая из зон Бриллюэна является элементарной ячейкой обратной решетки, поэтому все зоны Бриллюэна имеют одинаковый объем и могут быть совмещены друг с другом путем трансляций их отдельных кусочков на векторы обратной решетки. Для примера на рис. 1.33 представлено приведение второй зоны Бриллюэна к первой.

В общем случае n -я зона Бриллюэна – это совокупность точек обратной решетки, которые лежат вне $(n-1)$ -й зоны и которые можно достичь из $(n-1)$ -й зоны, пересекая одну брэгговскую плоскость. Так строятся зоны третьего и остальных порядков (рис. 1.34).

Рассмотрим пример: поверхность Ферми (сфера) касается границ второй зоны Бриллюэна (рис. 1.35). При этом первая зона полностью заполнена электронами, а вторая – нет. Кусочки второй зоны, заполненные электронами, приведем к первой зоне (рис. 1.36). Граница между заштрихованной и незаштрихованной областями – это поверхность (в двумерном случае – линия) Ферми в схеме приведенных зон.

Для того чтобы перейти от поверхности Ферми свободных электронов к поверхности Ферми почти свободных электронов, необходимо учесть следующее.

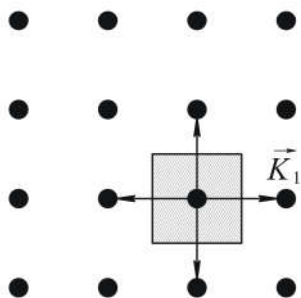


Рис. 1.31. Первая зона Бриллюэна для двумерной решетки (заштрихована)

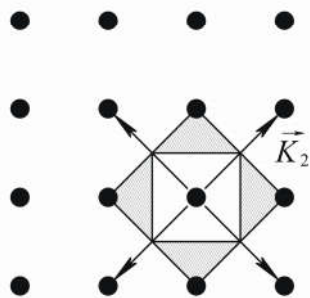


Рис. 1.32. Вторая зона Бриллюэна

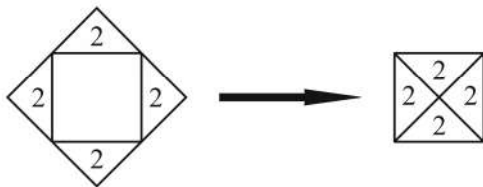


Рис. 1.33. Приведение второй зоны Бриллюэна к первой

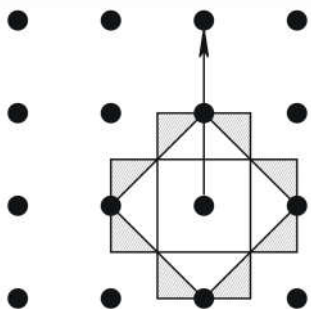


Рис. 1.34. Третья зона Бриллюэна

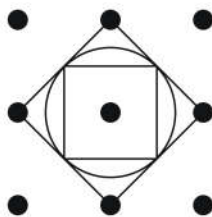


Рис. 1.35. Поверхность Ферми, касающаяся границ второй зоны Бриллюэна

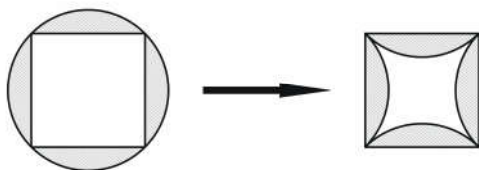
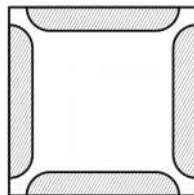


Рис. 1.36. Приведение кусочков второй зоны, заполненных электронами, к первой зоне Бриллюэна

Рис. 1.37. Поверхность Ферми почти свободных электронов в схеме приведенных зон



1. В результате взаимодействия электронов с периодическим потенциалом кристалла на границах зон появляются энергетические щели.

2. Поверхность Ферми будет пересекать границы зон Бриллюэна перпендикулярно к ним.

3. Влияние внутрикристаллического потенциала будет особо сильно чувствоваться в острых углах поверхности Ферми.

4. Полный объем, охватываемый поверхностью Ферми, зависит только от концентрации электронов, а не от особенностей взаимодействия электронов с решеткой.

С учетом этих замечаний поверхность Ферми в схеме приведенных зон примет вид, представленный на рис. 1.37 (ср. рис. 1.36 и 1.37).

Без детальных расчетов, конечно, нельзя точно сказать, как трансформируются части поверхности Ферми вблизи границ зон Бриллюэна. В приведенном примере возможен такой вариант. Из углов второй зоны Бриллюэна (см. рис. 1.37) электроны перейдут в третью зону Бриллюэна. Тогда придется отдельно рисовать еще и эти кусочки поверхности Ферми в третьей зоне Бриллюэна.

Поверхность Ферми периодична в k -пространстве и, чтобы отразить этот факт, иногда полезно использовать схему *повторяющихся зон* (рис. 1.38).

Из всех представленных схем, на первый взгляд, наиболее простой кажется схема расширенных зон, однако для аналитических вычислений она непригодна.

Для расчетов теплоемкости, проводимости и других свойств металлов особенно удобна схема приведенных зон. В этой схеме к одной зоне Бриллюэна отнесены все разные состояния электрона в кристалле и ни одно из них не учтено дважды. Для расчетов удобно, когда все интегрирования по $\vec{k}$ ограничены только одной зоной Бриллюэна.

Схема повторяющихся зон полезна при теоретическом описании динамики электрона в кристалле, когда, например, под дей-

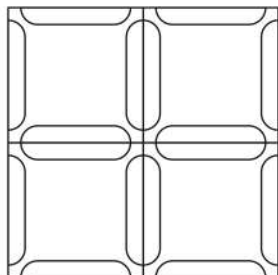


Рис. 1.38. Поверхность Ферми во второй зоне Бриллюэна в схеме повторяющихся зон

ствием внешнего электромагнитного поля волновой вектор $\vec{k}$ электрона приближается к границе зоны Бриллюэна. При вычислениях желательно сохранять непрерывность вектора $\vec{k}$. Это невозможно сделать в схеме приведенных зон: как только волновой вектор $\vec{k}$ «переходит» границу зоны Бриллюэна, его приходится возвращать назад, в зону, путем трансляции на вектор обратной решетки. Такая процедура создает значительные аналитические трудности. Далее мы еще обсудим нетривиальную динамику электрона в кристалле.

1.8. ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ НОРМАЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

С помощью модели идеального газа фермионов в периодическом поле выведем выражение для электронной теплоемкости металлов. Хотя мы называем Ферми-частицы, образующие газ, электронами, они в действительности совсем не похожи на реальные электроны. Речь идет о квазичастицах – частицеподобных объектах, в которые превращаются реальные электроны в результате взаимодействия с ионами кристалла и другими электронами. Отметим отличия квазичастиц от электронов.

1. Квазичастицы не взаимодействуют друг с другом.
2. У квазичастиц масса отличается от массы электронов.

Поскольку квазичастицы в кристалле не взаимодействуют, число заполненных ими состояний в элементе объема $d^3\vec{k}$ обратной решетки будет таким же, как у газа свободных электронов (фермионов).

Число разрешенных энергетических уровней для электронов в элементе объема $d^3\vec{k}$ имеет вид

$$dn_{\vec{k}} = \frac{2Vd^3\vec{k}}{(2\pi)^3}, \quad (1.87)$$

а число электронов, заполнивших в состоянии термодинамического равновесия эти уровни энергии,

$$dN = dn_{\vec{k}} f. \quad (1.88)$$

Здесь f – функция распределения Ферми – Дирака.

Но есть и отличия фермионов в кристалле от газа свободных фермионов.

1. Для фермионов в кристалле все возможные состояния $\vec{k}$ можно ограничить первой зоной Бриллюэна (для свободных фермионов в потенциальном ящике такого ограничения не было).

2. Энергетический спектр электронов в кристалле образует зоны так, что энергии электронов с разными n разделены большими энергетическими щелями ε_g . Таких щелей не было в спектре энергии свободных электронов в ящике.

Если брать волновые векторы электронов из первой зоны Бриллюэна, то при одном и том же $\vec{k}$ будет несколько функций $\varepsilon_n(\vec{k})$, отличающихся номером n зоны. При этом нижние по энергии ветви спектра $\varepsilon_n(\vec{k})$ полностью заполнены электронами. Для вычисления тепловых свойств металла достаточно рассмотреть поведение электронов из самой верхней по энергии, частично заполненной электронами зоны энергетического спектра. Электроны полностью заполненных зон не влияют на тепловые свойства металла, так как для их возбуждения требуется очень большая энергия порядка ширины щели ε_g .

Далее, для простоты, будем считать, что частично заполненная зона всего одна, и не будем писать индекс n у номера этой зоны: вместо $\varepsilon_n(\vec{k})$ пишем $\varepsilon(\vec{k})$. Энергию $\varepsilon(\vec{k})$ газа электронов удобно отсчитывать от дна частично заполненной зоны.

С учетом указанных замечаний энергия Ферми-газа описывается формулой

$$W = 2V \int \frac{\varepsilon(\vec{k}) f d^3\vec{k}}{(2\pi)^3}, \quad (1.89)$$

где интегрирование по волновому вектору $\vec{k}$ ограничено первой зоной Бриллюэна.

Удельную теплоемкость газа электронов при постоянном объеме получаем дифференцированием энергии (1.89) по температуре:

$$c = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial W}{\partial T} \right)_V = 2 \int \varepsilon(\vec{k}) \frac{\partial f}{\partial T} \frac{d^3\vec{k}}{(2\pi)^3}. \quad (1.90)$$

Химический потенциал μ определяем из условия сохранения полного числа частиц:

$$N = 2V \int f \frac{d^3\vec{k}}{(2\pi)^3}. \quad (1.91)$$

Здесь N – число электронов в самой верхней частично заполненной зоне (эти электроны называют *электронами проводимости*).

Поскольку $N = \text{const}$, $V = \text{const}$, имеем

$$\frac{\partial}{\partial T} \frac{N}{V} = 2 \int \frac{\partial f}{\partial T} \frac{d^3\vec{k}}{(2\pi)^3} = 0. \quad (1.92)$$

Здесь интегрирование также ведется по физически различным $\vec{k}$ из первой зоны Бриллюэна, а не по всему k -пространству, как для свободных электронов.

Учитывая, что $\frac{\partial f}{\partial T}$ имеет вид

$$\frac{\partial f}{\partial T} = -\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \left[\frac{\varepsilon - \mu}{T} + \frac{d\mu}{dT} \right], \quad (1.93)$$

из (1.90) и (1.92) получаем систему уравнений

$$\begin{aligned} c &= -2 \int \varepsilon \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \left[\frac{\varepsilon - \mu}{T} + \frac{d\mu}{dT} \right] \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3}, \\ 2 \int \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \left[\frac{\varepsilon - \mu}{T} + \frac{d\mu}{dT} \right] \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3} &= 0. \end{aligned} \quad (1.94)$$

Интегралы по $\vec{k}$ могут быть преобразованы следующим образом. Рассмотрим поверхность постоянной энергии в k -пространстве: $\varepsilon(\vec{k}) = \text{const}$. Тогда интегрирование по $d^3 \vec{k}$ может быть разделено на интегрирование по изоэнергетической поверхности и по нормали к ней (рис. 1.39). Если dS – элемент изоэнергетической поверхности, то $d^3 \vec{k} = dk_n dS$, где dk_n означает интегрирование по нормали к элементу.

Напомним, что градиент по $\vec{k}$ от функции $\varepsilon(\vec{k})$, т. е. $\nabla_{\vec{k}} \varepsilon(\vec{k})$, представляет собой вектор, перпендикулярный к поверхности $\varepsilon(\vec{k}) = \text{const}$, и поэтому

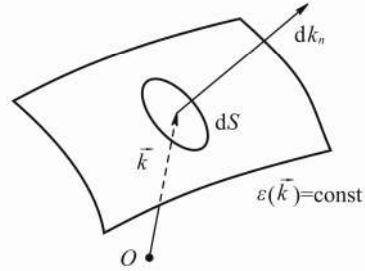
$$d\varepsilon = (\nabla_{\vec{k}} \varepsilon \cdot d\vec{k}) \equiv |\vec{\nabla}_{\vec{k}} \varepsilon| dk_n \Rightarrow dk_n = d\varepsilon / |\nabla_{\vec{k}} \varepsilon|. \quad (1.95)$$

Используя этот результат, формулу (1.87) представляем в виде

$$\frac{dn_{\vec{k}}}{V} = \frac{d^3 \vec{k}}{4\pi^3} = \frac{d\varepsilon dS}{4\pi^3 |\nabla_{\vec{k}} \varepsilon|} = \frac{d\varepsilon}{4\pi^3} \frac{dS}{\hbar v}, \quad (1.96)$$

где $\vec{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} \varepsilon$ – групповая скорость волнового пакета, описывающего электрон.

Рис. 1.39. Переход от интегрирования по элементу объема в обратном пространстве к интегрированию по изоэнергетической поверхности и по нормали к ней



Обозначим через $v(\varepsilon)d\varepsilon$ величину

$$v(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{1}{V} \int_{\varepsilon \leq \varepsilon(\vec{k}) \leq \varepsilon + d\varepsilon} dn_{\vec{k}} = \frac{d\varepsilon}{4\pi^3} \int_{\varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon = \text{const}} \frac{dS}{\hbar v}. \quad (1.97)$$

Функцию $v(\varepsilon)$ называют плотностью уровней (или состояний), потому что величина $v(\varepsilon)d\varepsilon$ дает число уровней энергии электрона в единице объема кристалла в интервале значений энергии от ε до $(\varepsilon + d\varepsilon)$.

Для выяснения физического смысла этой величины вычислим $v(\varepsilon)$ для газа свободных электронов:

$$\vec{v} = \frac{\hbar \vec{k}}{m}, \quad \varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad k = \sqrt{\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}}. \quad (1.98)$$

Используя формулы (1.97), (1.98), находим

$$v(\varepsilon) = \frac{1}{4\pi^3} \int_{\varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon = \text{const}} \frac{dS}{\hbar v} = \frac{1}{4\pi^3} \frac{m}{\hbar^2 k} 4\pi k^2 = \frac{mk}{\pi^2 \hbar^2} = \frac{m}{(\pi \hbar)^2} \sqrt{\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}}. \quad (1.99)$$

Величина $v(\varepsilon)d\varepsilon$ дает число разрешенных состояний, а нас больше интересует число состояний, занятых электронами. Поэтому вводим еще одну характеристику dN/V – плотность электронов, которые заполнили в состоянии термодинамического равновесия энергетические уровни в интервале от ε до $(\varepsilon + d\varepsilon)$:

$$\frac{dN}{V} = f(\varepsilon)v(\varepsilon)d\varepsilon. \quad (1.100)$$

Функция $f(\varepsilon)v(\varepsilon)$ описывает характер заполнения уровней электронами. Зависимость ее от ε представлена на рис. 1.40.

Напомним, что функция $\varepsilon_n(\vec{k})$ периодична в обратном пространстве и при каждом значении n ограничена сверху и снизу. Кроме того,

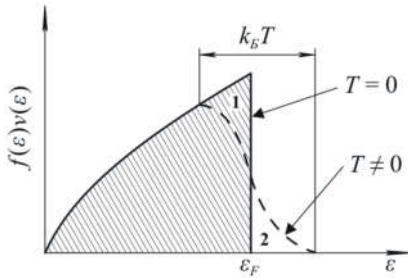


Рис. 1.40. Зависимость функции $f(\varepsilon)v(\varepsilon)$ от ε . Сплошная кривая — состояния, занятые электронами при абсолютном нуле; площадь заштрихованной фигуры — число электронов в единице объема металла; штриховая кривая описывает характер заполнения состояний электронами при некоторой конечной температуре $T > 0$, но такой, что $k_B T \ll \varepsilon_F$. При повышении температуры системы от 0 К до T часть электронов за счет теплового возбуждения переходит из области 1 в область 2. Площади под кривыми одинаковы

люэна эта функция имеет, по крайней мере, один локальный минимум и один локальный максимум. Точки экстремума определяются условием $\nabla_{\vec{k}} \varepsilon = 0$.

Когда $\nabla_{\vec{k}} \varepsilon(\vec{k})$ обращается в нуль, в подынтегральном выражении в формуле (1.97) для плотности уровней появляется особенность. Можно показать, что в трехмерном случае подобные особенности оказываются интегрируемыми и дают конечные значения для плотности состояний $v(\varepsilon)$. Однако они все же приводят к обращению в бесконечность величины $dv(\varepsilon)/d\varepsilon$, т.е. наклона кривой $v(\varepsilon)$. Такие сингулярности называют *особенностями Ван Хова* (рис. 1.41).

Далее мы увидим, что значение производной $dv(\varepsilon)/d\varepsilon$ при $\varepsilon = \varepsilon_F$ входит в низкотемпературные разложения различных наблюдаемых величин. В частности в разложение химического потенциала электронного газа по степеням температуры. Отсюда следует вывод: если на поверхности Ферми есть точки, где $\nabla_{\vec{k}} \varepsilon(\vec{k}) = 0$, то следует ожидать аномалий в низкотемпературных свойствах металлов. Впервые их существование было предсказано И.М. Лифшицем.

Далее, для простоты, считаем, что плотность состояний $v(\varepsilon)$ не имеет сингулярностей Ван Хова на поверхности Ферми-электронов.

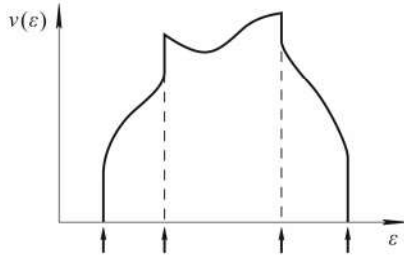
В результате перехода от интегрирования по d^3k к интегрированию по ε система (1.94) приобретает вид

$$c = - \int_0^\infty d\varepsilon \varepsilon v(\varepsilon) \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \left[\frac{\varepsilon - \mu}{T} + \frac{d\mu}{dT} \right],$$

$$\int_0^\infty d\varepsilon \left[\frac{\varepsilon - \mu}{T} + \frac{d\mu}{dT} \right] v(\varepsilon) \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} = 0. \quad (1.101)$$

Обе формулы содержат $\partial f / \partial \varepsilon$. Но если $k_B T \ll \mu$, что, как уже сказано, всегда справедливо для металлов, то $\partial f / \partial \varepsilon$ отлично от нуля толь-

Рис. 1.41. Особенности Ван Хова в плотности уровней (указаны стрелками, перпендикулярными оси ε)



ко в малой области энергий порядка $k_B T$ вблизи значения μ (см. рис. 1.26). Это обстоятельство позволяет сформулировать общий метод приближенного вычисления интегралов типа

$$\int d\varepsilon F(\varepsilon) \frac{\partial f}{\partial \varepsilon}. \quad (1.102)$$

Поскольку $\partial f / \partial \varepsilon$ отлично от нуля лишь вблизи $\varepsilon = \mu$, разложим в подынтегральном выражении (1.102) функцию $F(\varepsilon)$ в ряд Тейлора по степеням $(\varepsilon - \mu)$:

$$F(\varepsilon) = F(\mu) + (\varepsilon - \mu)F'(\mu) + \frac{1}{2!}(\varepsilon - \mu)^2 F''(\mu) + \dots \quad (1.103)$$

Конечно, это можно делать только в том случае, когда функция F меняется не слишком быстро в окрестности точки $\varepsilon = \mu$.

Вычислим

$$\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} = -\frac{1}{4k_B T} \frac{1}{\text{ch}^2 \left[(\varepsilon - \mu) / 2k_B T \right]}. \quad (1.104)$$

Из-за быстрого уменьшения этой функции по мере удаления от точки $\varepsilon = \mu$ пределы интегрирования по ε в формуле (1.102) могут быть взяты от $-\infty$ до $+\infty$. В силу четности функции (1.104), нечетные члены разложения $F(\varepsilon)$ дают нуль при интегрировании в формуле (1.102). Оставшиеся члены выражаются через интегралы

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} = -1, \quad (1.105)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon (\varepsilon - \mu)^2 \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \approx -(k_B T)^2 \left(2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\xi^2 d\xi}{\text{ch}^2 \xi} \right) = -(k_B T)^2 \frac{\pi^2}{3}. \quad (1.106)$$

При вычислении (1.106) учли, что

$$2 \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \frac{\xi^2}{\operatorname{ch}^2 \xi} = \frac{\pi^2}{3}.$$

В результате

$$\int d\varepsilon F(\varepsilon) \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} = -F(\mu) - \frac{(\pi k_B T)^2}{6} F''(\mu) + \dots \quad (1.107)$$

Применяя правило приближенного вычисления интегралов (1.107) к системе (1.101), находим

$$c \approx \mu v(\mu) \frac{d\mu}{dT} + \frac{\pi^2 T k_B^2}{3} \frac{d}{d\mu} [\mu v(\mu)],$$

$$v(\mu) \frac{d\mu}{dT} + \frac{\pi^2 T k_B^2}{3} \frac{d}{d\mu} v(\mu) \approx 0. \quad (1.108)$$

При получении этих уравнений мы пренебрегли поправками высшего порядка в коэффициенте при $d\mu/dT$ так как $d\mu/dT$ считали малой величиной:

$$\frac{1}{k_B} \frac{d\mu}{dT} \sim \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \ll 1. \quad (1.109)$$

В процессе вычислений обоснуем такое предположение и приведенную оценку. Предположим, что $\mu(T)$ мало отличается от своего значения при $T = 0$ К, т. е. от ε_F : $\mu \approx \varepsilon_F$. Тогда в последнем уравнении системы (1.108) функции $v(\mu)$ и $v'(\mu)$ заменим их значениями $v(\varepsilon_F)$ и $v'(\varepsilon_F)$ соответственно, после чего получим

$$v(\varepsilon_F) \frac{d\mu}{dT} + \frac{\pi^2 T k_B^2}{3} v'(\varepsilon_F) = 0 \quad (1.110)$$

и проинтегрируем

$$\mu(T) = \varepsilon_F - \frac{1}{6} (\pi k_B T)^2 \frac{v'(\varepsilon_F)}{v(\varepsilon_F)}. \quad (1.111)$$

Здесь слагаемое ε_F дает основной вклад, а $(\pi k_B T)^2 v'(\varepsilon_F)/6v(\varepsilon_F)$ представляет собой поправочный член.

Для его оценки рассмотрим свободный электронный газ, для которого

$$v(\varepsilon) \sim \sqrt{\varepsilon} \rightarrow \frac{v'(\varepsilon_F)}{v(\varepsilon_F)} = \frac{1}{2\varepsilon_F}. \quad (1.112)$$

При этом относительная величина поправки

$$\frac{(k_B T)^2}{\varepsilon_F} \frac{v'(\varepsilon_F)}{v(\varepsilon_F)} \sim \frac{(k_B T)^2}{\varepsilon_F^2} = \left(\frac{T}{T_F} \right)^2 \quad (1.113)$$

составляет около 10^{-4} даже при комнатных температурах. Приведенная оценка оправдывает исходные предположения:

$$\mu \approx \varepsilon_F, \quad \frac{1}{k_B} \frac{d\mu}{dT} \sim \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \ll 1.$$

Заметим, что при $T \neq 0$ К химический потенциал $\mu(T)$ (1.111) будет меньше, чем ε_F , так как обычно $v'(\varepsilon_F)/v(\varepsilon_F) > 0$.

Подставляя второе уравнение системы (1.108) в первое, находим

$$c = -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3} \mu v'(\mu) + \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3} (\mu v(\mu))' = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3} v(\mu). \quad (1.114)$$

Учитывая, что в главном приближении $\mu \approx \varepsilon_F$, получаем окончательно следующее равенство:

$$c = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3} v(\varepsilon_F). \quad (1.115)$$

Количественная оценка электронной теплоемкости может быть произведена на примере газа свободных электронов:

$$v(\varepsilon_F) = \frac{m}{(\pi \hbar)^2} \sqrt{\frac{2m\varepsilon_F}{\hbar^2}}, \quad (1.116)$$

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}. \quad (1.117)$$

Перепишем формулу (1.117) в виде

$$\sqrt{\varepsilon_F} = \left(\frac{\hbar^2}{2m} \right)^{3/2} \frac{3\pi^2 n}{\varepsilon_F} \quad (1.118)$$

и подставим в (1.116):

$$v(\varepsilon_F) = \frac{3}{2} \frac{n}{\varepsilon_F}. \quad (1.119)$$

Используя (1.119), преобразуем выражение (1.115) для электронной теплоемкости металла:

$$c = \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right) n k_B. \quad (1.120)$$

Сравнивая (1.120) с результатом классической физики для теплоемкости идеального газа

$$c = \frac{3}{2} n k_B, \quad (1.121)$$

видим, что статистика Ферми – Дирака приводит к понижению удельной теплоемкости газа электронов за счет множителя $\sim k_B T / \varepsilon_F$, который пропорционален температуре. Порядок его величины составляет 10^{-2} даже при комнатной температуре. Тем самым квантовая теория объяснила отсутствие наблюдаемого вклада электронов в теплоемкость металла при комнатной температуре, которое было вопиющим расхождением теории и опыта в классической физике. Классическая физика не могла дать ответа на вопрос: «Почему электроны в металле, обладая способностью свободно двигаться, в то же время дают столь малый вклад в теплоемкость?». Ответ на этот вопрос смогли дать лишь квантово-механический принцип Паули и распределение Ферми – Дирака.

При выводе выражения для электронной теплоемкости металла нам не нужны были конкретные сведения о поверхности Ферми. Следовательно, у всех металлов электронная теплоемкость пропорциональна температуре. На качественном уровне этот квантовый результат можно понять даже без вычислений.

Когда мы нагреваем образец от абсолютного нуля, не каждый электрон в нем приобретает энергию $\sim k_B T$, как следовало бы согласно классической теории газов; испытывают тепловое возбуждение и, следовательно, приобретают энергию лишь электроны, находящиеся в состояниях с энергиями в интервале шириной $k_B T$ вблизи уровня Ферми. Количество приобретаемой этими электронами избыточной энергии порядка $k_B T$, как и показано на рис. 1.26. Это позволяет дать оценку теплоемкости газа электронов проводимости. Если n – полное число электронов в единице объема металла, то тепловое возбуждение при повышении температуры от 0 до T может испытывать лишь доля T/T_F этих электронов, принадлежащая тепловому слою Ферми, т. е. теплоемкость металла определяется не n , а nT/T_F электронов. Каждый из nT/T_F электронов обладает избыточной тепловой энергией порядка $k_B T$. Следовательно, пол-

ная энергия ΔE теплового возбуждения электронов составляет величину

$$\Delta E \sim \frac{nT}{T_F} k_B T. \quad (1.122)$$

Электронную теплоемкость металла получим обычным путем, взяв производную от ΔE по абсолютной температуре:

$$c = \frac{\partial \Delta E}{\partial T} \sim nk_B \frac{T}{T_F}. \quad (1.123)$$

Результат оценки (1.123) с точностью до множителя порядка единицы совпал с точным расчетом (1.120).

Вернемся еще раз к формуле для электронной теплоемкости металла (1.115), но запишем ее иначе. Учитывая, что

$$v(\epsilon_F) = \frac{mk_F}{(\pi\hbar)^2},$$

находим

$$c = \frac{k_B^2 T m k_F}{3\hbar^2}. \quad (1.124)$$

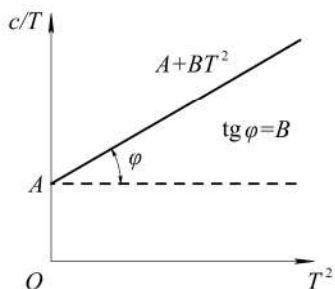
Величина k_F имеет один порядок для всех металлов: $k_F \sim \pi/a$, где a – период решетки, который, как известно, мало отличается для разных веществ. Поэтому при заданной температуре электронная теплоемкость зависит только от эффективной массы m квазичастиц – электронов. Эффективная масса может сильно меняться от металла к металлу.

В формировании эффективной массы принимают участие следующие взаимодействия.

1. Взаимодействие электронов проводимости с периодическим потенциалом неподвижной (жесткой) кристаллической решетки. Эффективную массу электрона в таком потенциальном поле называют *зонной эффективной массой*. Она может быть даже меньше, чем масса свободного электрона.

2. Взаимодействие электронов проводимости с колебаниями решетки. Электрон стремится исказить кристаллическую решетку вокруг себя. Движущийся электрон как бы тянет за собой ионы, встречающиеся на его пути, что проявляется в возрастании его эффективной массы.

3. Взаимодействие электронов проводимости между собой. Движущийся электрон окружен облаком возмущенного электрон-

Рис. 1.42. Зависимость $c_{\text{полн}}/T$ от T^2

ного газа, что также приводит к возрастанию его эффективной массы.

4. Особенно велика масса квазичастиц – электронов, принадлежащих к слабо перекрывающимся незаполненным внутренним оболочкам атомов переходных металлов.

Поясним последнее утверждение.

При образовании кристалла из N изолированных атомов каждый уровень энергии изолированного атома вследствие взаимодействия атомов между собой расщепляется в зону из N близко расположенных подуровней. Зоны, сформированные в результате слабого перекрытия внутренних оболочек атомов, имеют малую ширину $\Delta\epsilon$. Можно показать, что масса квазичастиц в такой зоне $m \sim 1/\Delta\epsilon$. Поскольку $\Delta\epsilon$ мало, масса квазичастиц, сопоставленных электронам, будет большой. Это случай так называемой *сильной связи* электронов с ядрами атомов.

На опыте, конечно, измеряется не электронная, а полная теплоемкость металла. Полная теплоемкость состоит из теплоемкости электронов и теплоемкости решетки. При комнатной и более высоких температурах в полную теплоемкость основной вклад вносят не электроны, а тепловые колебания ионов кристаллической решетки. Однако при температурах гораздо ниже комнатной часть теплоемкости, связанная с колебаниями решетки, уменьшается по кубическому закону $c \sim T^3$ и при очень низких температурах становится меньше теплоемкости электронного газа, которая зависит от температуры по линейному закону. Поэтому полная теплоемкость металла при очень низких температурах может быть представлена в виде

$$c_{\text{полн}} = AT + BT^3. \quad (1.125)$$

Построив график зависимости $c_{\text{полн}}/T$ от T^2 (рис. 1.42), получим при низких температурах прямую линию. По графику можно определить оба коэффициента: A и B .

1.9. ЭКРАНИРОВАНИЕ КУЛОНОВСКОГО ПОЛЯ ВНЕШНИХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЗАРЯДОВ В МЕТАЛЛАХ (МОДЕЛЬ ТОМАСА – ФЕРМИ) И ПОЛУПРОВОДНИКАХ

В основе используемой нами одноэлектронной модели металла лежит предположение о том, что многочастичные кулоновские взаимодействия между электронами и ионами кристалла почти полностью экранируются. Дадим количественную оценку эффекта экранирования.

Для этого обсудим движение электронов в упрощенной модели металла в так называемой модели «желе» (модель Зоммерфельда). В такой модели отдельные ионы кристалла заменяются равномерно распределенным положительным неподвижным зарядом – фоном. Мы используем предположение о равномерном распределении заряда ионов лишь потому, что учет их реального периодического расположения сильно осложняет задачу. В то же время основные коллективные эффекты экранирования зарядов легко оценить в модели «желе». Положительный фон обеспечивает выполнение условия электронейтральности образца. В такой модели, в равновесии, плотности положительных и отрицательных зарядов в любой точке образца равны константе n_0 .

Чтобы понять, что происходит в металлах с полем любого некомпенсированного заряда, рассмотрим следующую простую задачу. Поместим внутрь металла в точку с радиус-вектором $\vec{r} = \vec{0}$ внешний заряд Q . Тогда в металле произойдет перераспределение электронов в пространстве. Постоянная плотность электронов n_0 сменится переменной $n(\vec{r})$ и появится электрическое поле с напряженностью $\vec{E}$, которое создаст силу $\vec{F}$, действующую на отдельный электрон в металле:

$$\vec{F} = -|e|\vec{E}.$$

Из электростатики известно, что

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}\varphi,$$

где потенциал φ является решением уравнения

$$-\Delta\varphi = 4\pi\rho.$$

Здесь ρ полная некомпенсированная плотность заряда

$$\rho = \rho_{\text{ext}} + \rho_{\text{ind}}.$$

Она включает плотность внешнего (внесенного нами) заряда

$$\rho_{\text{ext}} = Q\delta(\vec{r})$$

и плотность заряда перераспределенных электронов

$$\rho_{\text{ind}} = -|e|(n(\vec{r}) - n_0).$$

Таким образом, чтобы найти электрическое поле $\vec{E}$ внутри металла, возникшее в результате внесения внешнего заряда, надо решить уравнение

$$-\Delta\varphi = 4\pi(Q\delta(\vec{r}) - |e|[n(\vec{r}) - n_0]). \quad (1.126)$$

Это уравнение не является замкнутым, так как распределение $n(\vec{r})$ зависит от потенциала φ .

В принципе, плотность электронов $n(\vec{r})$ можно выразить через одночастичные волновые функции Ψ_i , являющиеся решениями уравнений Шредингера:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - |e|\varphi\right)\Psi_i = \varepsilon_i\Psi_i,$$

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i|^2.$$

Однако такой последовательный путь расчета $n(\vec{r})$ сложен.

Упростить вычисления можно, предположив, что потенциал $\varphi(\vec{r})$ является плавно меняющейся функцией от $\vec{r}$. Пусть характерный масштаб L изменения функции $\varphi(\vec{r})$ много больше длины волны де Бройля для электрона:

$$L \sim \left| \frac{\varphi}{\partial\varphi/\partial\vec{r}} \right| \gg \frac{2\pi}{k_F} \sim a, \quad (1.127)$$

где a – межатомное расстояние. Тогда зависимость энергии электрона от его волнового вектора может быть задана в каждой точке пространства и разумно предположить, что она определяется в рамках квазиклассического приближения:

$$\varepsilon(\vec{k}, \vec{r}) = \varepsilon_0 - |e|\varphi(\vec{r}), \quad \varepsilon_0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (1.128)$$

где $\vec{k}$ – волновой вектор электрона, m – его масса.

Напомним, что плотность электронов в отсутствие внешнего заряда вычисляется с помощью распределения Ферми – Дирака:

$$n_0(\mu) = 2 \int \frac{d^3\vec{k}}{(2\pi)^3} \frac{1}{\exp[(\varepsilon_0 - \mu)/k_B T] + 1}. \quad (1.129)$$

Поскольку при появлении внешнего заряда изменяется энергия электронов (1.128), их плотность (1.129) также изменяется:

$$n(\mu) = 2 \int \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3} \frac{1}{\exp\left[\left(\varepsilon_0 - \mu - |e|\varphi\right)/k_B T\right] + 1} = n_0(\mu + |e|\varphi). \quad (1.130)$$

Значения химических потенциалов можно считать совпадающими в формулах (1.129) и (1.130) при условии, что потенциал $\varphi(\vec{r})$ отличен от нуля лишь в конечной области пространства, вне которой возмущение электронной плотности мало.

Будем считать, что

$$|e|\varphi(\vec{r}) \ll \mu \approx \varepsilon_F. \quad (1.131)$$

В этом случае можно разложить ρ_{ind} в ряд Тейлора по $|e|\varphi(\vec{r})$ и ограничиться первым членом разложения:

$$\rho_{\text{ind}} = -|e|\left[n_0(\mu + |e|\varphi) - n_0(\mu)\right] \approx -e^2 \frac{\partial n_0}{\partial \mu} \varphi(\vec{r}). \quad (1.132)$$

Воспользовавшись уже изложенным способом приближенного вычисления интегралов, легко показать, что для газа свободных электронов вплоть до комнатных температур и выше справедливо соотношение

$$\frac{\partial n_0}{\partial \mu} \approx v(\varepsilon_F). \quad (1.133)$$

Здесь $v(\varepsilon_F)$ – плотность состояний на поверхности Ферми.

В результате уравнение (1.126) для определения φ приобретает простой замкнутый вид:

$$-\Delta\varphi = 4\pi Q\delta(\vec{r}) - \lambda^2\varphi, \quad (1.134)$$

где

$$\lambda^2 = \frac{4me^2 k_F}{\hbar^2 \pi}. \quad (1.135)$$

Оценим постоянную λ . Для этого введем боровский радиус

$$a_B = \frac{\hbar^2}{me^2} \quad (1.136)$$

и используем оценку для радиуса сферы Ферми:

$$k_F \sim \frac{\pi}{a}, \quad (1.137)$$

где a – межатомное расстояние. Подставляя формулы (1.136) и (1.137) в (1.135), а также учитывая, что $a_B \sim a$, находим

$$\lambda^2 = \frac{4k_F}{\pi a_B} \sim \frac{1}{a^2} \Rightarrow \lambda \sim a^{-1}. \quad (1.138)$$

Прямой проверкой можно показать, что при $\vec{r} \neq 0$ решение уравнения Пуассона (1.134) имеет вид

$$\varphi = \frac{Q}{r} \exp(-\lambda r). \quad (1.139)$$

Убедимся, что сингулярность решения (1.139) в точке с радиус-вектором $\vec{r} = \vec{0}$ согласуется с сингулярностью члена $4\pi Q \delta(\vec{r})$ в уравнении (1.134). Для этого проинтегрируем его по шаровому объему V радиусом $r_0 \rightarrow 0$, окружающему начало координат.

Интеграл от левой части уравнения (1.134) преобразуем с помощью теоремы Гаусса – Остроградского в интеграл по поверхности сферы радиусом r_0 :

$$-\int_V \Delta \varphi \, d^3\vec{r} = -\int_V \operatorname{div} \vec{\nabla} \varphi \, d^3\vec{r} = -\oint_S \vec{\nabla} \varphi \cdot d\vec{S}.$$

В главном приближении при $r_0 \rightarrow 0$ имеем

$$\vec{\nabla} \varphi \approx \vec{\nabla} \frac{Q}{r} = -\frac{\vec{r}}{r^3} Q.$$

Поэтому в пределе $r_0 \rightarrow 0$ находим

$$-\int_V \Delta \varphi \, d^3\vec{r} = \oint_S \frac{Q}{r^3} \vec{r} \cdot d\vec{S} = \oint_S \frac{1}{r^2} Q \, dS \underset{r_0 \rightarrow 0}{=} 4\pi Q.$$

Правая часть уравнения (1.134) после интегрирования по малому объему V дает

$$4\pi Q \overbrace{\int_V d^3\vec{r} \, \delta(\vec{r})}^1 - \lambda^2 \int_V d^3\vec{r} \, \varphi. \quad (1.140)$$

Покажем, что в пределе $r_0 \rightarrow 0$ вклад от второго слагаемого в (1.140) равен нулю. Для этого запишем элемент объема в сферических координатах: $d^3\vec{r} = r^2 dr \, d\Omega$. Интегрирование по телесному углу $d\Omega$ дает некоторую постоянную. Вычислим $\int \varphi d^3\vec{r}$ с точнос-

тью до этой константы. В пределе $r_0 \rightarrow 0$ можно считать, что $\varphi \approx Q/r$, поэтому

$$\int \varphi d^3\vec{r} = \text{const} \int_0^{r_0} r dr \xrightarrow{r_0 \rightarrow 0} 0.$$

Очевидно, что интегралы от правой и левой частей уравнения (1.134) в пределе $r_0 \rightarrow 0$ дают одинаковые результаты. Следовательно, сингулярности уравнения (1.134) и решения (1.139) согласованы.

Проанализируем полученное решение:

$$\varphi = \frac{Q}{r} \exp(-\lambda r), \quad \lambda \sim \frac{1}{a}.$$

В пределах сферы радиусом порядка межатомного расстояния (при $\lambda r < 1$) потенциал $\varphi(\vec{r})$ точечного заряда Q в металле такой же, как в вакууме: $\varphi \approx Q/r$. В то же время вне указанной сферы (при $\lambda r > 1$) имеем $\exp(-\lambda r) \approx 0$ и, следовательно, $\varphi \approx 0$, т. е. уже на расстояниях порядка межатомного перераспределение свободных электронов полностью экранирует электрическое поле внесенного в металл заряда.

Подчеркнем, что, несмотря на квазиклассический характер расчетов, полученный результат учитывает распределение электронов по энергиям в соответствии с квантовой статистикой Ферми – Дирака. Обсудим, что изменится, если весь расчет провести в рамках классической физики.

Плотность классического идеального газа электронов во внешнем потенциальном поле $U(\vec{r})$ описывается распределением Больцмана

$$n(\vec{r}) = n_0 \exp\left(-\frac{U(\vec{r})}{k_B T}\right).$$

В нашем случае $U(\vec{r}) = -|e|\varphi(\vec{r})$, поэтому

$$n(\vec{r}) = n_0 \exp\left(\frac{|e|\varphi(\vec{r})}{k_B T}\right). \quad (1.141)$$

Пусть $|e|\varphi(\vec{r}) \ll k_B T$. Разложим экспоненциальный множитель в формуле (1.141) в ряд Тейлора по малому параметру $|e|\varphi/k_B T$ и ограничимся двумя первыми членами разложения

$$n(\vec{r}) \approx n_0 \left(1 + \frac{|e|\varphi(\vec{r})}{k_B T}\right).$$

Получим

$$\rho_{\text{ind}} = -|e|[n(\vec{r}) - n_0] \approx -\frac{e^2 n_0}{k_B T} \phi(\vec{r}).$$

Таким образом, можно сделать вывод, что классическая физика по-прежнему дает уравнение (1.134) для расчета потенциала ϕ . Однако длина экранирования внешнего заряда плазмой электронов оказывается другой:

$$\lambda^{-1} = \sqrt{\frac{k_B T}{4\pi n_0 e^2}}. \quad (1.142)$$

Интересно и важно, что для электронов и дырок в полупроводниках распределение Ферми – Дирака редуцируется в распределение Больцмана. Далее мы обоснуем это утверждение, которое означает, что экранирование взаимодействий электрических зарядов в полупроводниках хорошо описывается классической физикой.

Итак, мы показали, что электроны металла экранируют распределение внесенного в металл внешнего электрического заряда. Однако экранирование будет сказываться и на взаимодействии электронов друг с другом, так как любой электрон можно рассматривать как внешний заряд.

Чтобы подробнее обсудить динамическое экранирование электрон-электронных взаимодействий, необходимо ознакомиться с элементарными коллективными возбуждениями электронного газа в металлах со свойствами квазичастиц – с плазмонами.

1.10. ПЛАЗМОНЫ И ДИНАМИЧЕСКОЕ ЭКРАНИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОН-ЭЛЕКТРОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В МЕТАЛЛАХ

Будем исходить из модели, в которой ионы решетки заменяются равномерно распределенным фоном положительного заряда.

Пусть произошло локальное изменение плотности электронов так, как это изображено на рис. 1.43. В области, из которой ушли электроны, образовался положительный заряд неподвижных ионов. И, наоборот, в области, куда пришли электроны, образовался избыток отрицательного заряда. В результате нарушения баланса зарядов появилось электрическое поле $\vec{E}$, которое действует на каждый электрон с силой $\vec{F} = -|e|\vec{E}$ и пытается вернуть его в прежнее положение равновесия с координатой $x = 0$. Под действием этой силы

Рис. 1.43. Локальное изменение равновесной плотности электронов в металле

электроны будут двигаться по направлению к начальному положению равновесия и по инерции «проскочат» его. При этом возникнет электрическое поле, которое опять будет пытаться вернуть электрон к положению равновесия с координатой $x = 0$. Процесс примет периодический характер. Это и есть колебания электронной плазмы, которые нам предстоит описать.

Для упрощения анализа примем, что движение центра масс каждого волнового пакета, соответствующего электрону, описывается вторым законом Ньютона:

$$m\ddot{x} = -|e|E, \quad (1.143)$$

где m – масса электрона; E – компонента электрического поля вдоль оси Ox ; x – координата электрона. Правомерность такого приближения обсудим позднее.

Электростатическая индукция $\vec{D}$ в металле определяется уравнением Максвелла:

$$\operatorname{div} \vec{D} = 4\pi\rho_{\text{внеш}} \quad (1.144)$$

Поскольку в данном случае в металле нет внешних зарядов ($\rho_{\text{внеш}} = 0$) и задача одномерна, уравнение (1.144) имеет вид

$$\frac{\partial D}{\partial x} = 0. \quad (1.145)$$

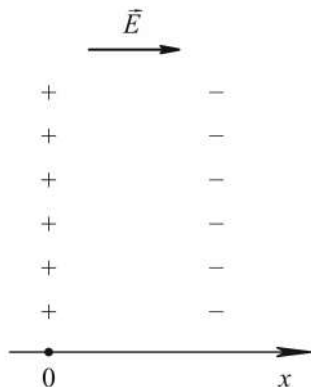
Здесь D – компонента вектора $\vec{D}$ вдоль оси Ox : $\vec{D} = (D, 0, 0)$. Поскольку при $x \rightarrow \pm\infty$ поле $\vec{D} \rightarrow 0$, решением уравнения (1.145) будет

$$\vec{D} \equiv 0. \quad (1.146)$$

Однако заметим, что

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P}, \quad (1.147)$$

где $\vec{E}$ – напряженность электрического поля в металле, $\vec{P}$ – дипольный момент единицы объема среды. В рассматриваемой задаче у всех



векторов имеются только x -компоненты. Из уравнений (1.146) и (1.147) выразим электрическое поле через электрический дипольный момент единицы объема среды $\vec{P}$:

$$\vec{E} = -4\pi\vec{P}.$$

Электрический дипольный момент легко вычисляется:

$$\vec{P} = n_0\vec{p}.$$

Здесь n_0 – концентрация электронов в металле, а $\vec{p} = (-|e|x, 0, 0)$ – дипольный момент, возникающий в результате смещения из положения равновесия отдельного электрона.

Таким образом, x -компонента электрического поля, возвращающая электрон к положению равновесия, имеет вид

$$E = 4\pi|e|n_0x. \quad (1.148)$$

С учетом формулы (1.148) уравнение движения электрона (1.143) оказывается эквивалентным уравнению гармонического осциллятора:

$$\ddot{x} = -\omega_p^2 x, \quad (1.149)$$

где ω_p – частота плазменных колебаний равная

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi n_0 e^2}{m}. \quad (1.150)$$

Решение уравнения (1.149) имеет вид

$$x = A \sin(\omega_p t + \varphi), \quad (1.151)$$

где A , φ – постоянные интегрирования. Формула (1.151) описывает продольные коллективные колебания газа электронов, при которых электронная плазма колеблется, сгущаясь и разряжаясь относительно неподвижных ионов решетки. Подобные коллективные колебания должны возникать при любом нарушении однородности распределения электронов в металле. Они стремятся восстановить нарушенную электронейтральность системы электронов и ионов.

Последовательное квантово-механическое описание колебаний электронной плотности в металле приводит к квантованию энергии этих колебаний: $E_n = \hbar\omega_p(n + 1/2)$, где $n = 0, 1, 2, \dots$.

При последовательном решении задачи взаимодействия между электронами трактуется как результат обмена виртуальными квантами плазменных колебаний с энергией $\hbar\omega_p$. Кванты плазменных колебаний играют ту же роль, что и фотоны в вакууме. Как и фото-

ны, они обладают свойствами квазичастиц, поэтому их называли плазмонами.

Движущийся в металле электрон непрерывно обменивается квантами энергии $\hbar\omega_p$ с окружающими его электронами, поэтому его энергия определена с точностью до энергии отдельного кванта: $\Delta E = \hbar\omega_p$. Время τ , в течение которого происходит изменение энергии электрона, можно оценить из соотношения неопределенностей:

$$\Delta E \tau \sim \hbar.$$

Отметим, что виртуальное изменение энергии электрона происходит в течение настолько малого времени, что экспериментально исследовать виртуальные переходы электрона невозможно. Вместе с тем важным следствием изложенной картины является связь радиуса действия сил между электронами с энергией кванта $\hbar\omega_p$, которыми обмениваются электроны в металле. В самом деле, за время

$$\tau = \frac{\hbar}{\Delta E} = \frac{\hbar}{\hbar\omega_p} = \frac{1}{\omega_p},$$

в течение которого происходит виртуальный обмен энергией между двумя электронами, они могут разойтись на расстояние, не превышающее

$$r_0 = 2\tau V_F,$$

где $2V_F$ – относительная скорость электронов. Максимальным расстоянием r_0 будет в том случае, когда электроны двигаются в противоположных направлениях (их скорости по величине близки к скорости Ферми). Имеем

$$r_0 = \frac{2V_F}{\omega_p} = \frac{2\hbar k_F}{m\omega_p}, \quad \omega_p = \sqrt{\frac{4\pi n_0 e^2}{m}}, \quad n_0 = \frac{1}{3\pi^2} k_F^3 \rightarrow$$

$$r_0^2 = \frac{4\hbar^2 k_F^2}{m^2} \frac{m}{4\pi n_0 e^2} = 3\pi \left(\frac{\hbar}{me^2} \right) \frac{1}{k_F}. \quad (1.152)$$

Виртуальный плазмон не может распространиться на расстояние, превосходящее r_0 . Следовательно, два электрона, обменивающиеся плазмонами, не смогут провзаимодействовать, если расстояние между ними заметно превышает r_0 .

Таким образом, радиус сил между электронами в плазме металла порядка r_0 . Оценим r_0 :

$$k_F \sim \frac{\pi}{a}, \quad a_B = \frac{\hbar}{me^2} \sim a \rightarrow r_0^2 = 3\pi \left(\frac{\hbar}{me^2} \right) \frac{1}{k_F} \sim \frac{3\pi a_B a}{\pi} \sim 3a_B a \sim a^2.$$

Иными словами, электроны в металле на расстояниях, больших межатомного, не взаимодействуют между собой.

Полученное выражение для r_0 с точностью до множителя порядка единицы воспроизводит прежнюю формулу для длины экранирования взаимодействий между зарядами в электронной плазме металла. Два разных подхода дают одинаковый результат.

Интересно, что обычное взаимодействие электронов в вакууме, с квантово-механической точки зрения, также связано с обменом виртуальными фотонами. Аналогичный расчет радиуса сил взаимодействия между двумя электронами в вакууме дает оценку

$$r_0 \sim \frac{c}{\omega},$$

где ω – частота виртуального фотона, c – скорость света. Поскольку частоты виртуальных фотонов могут быть сделаны сколь угодно малыми, радиус сил взаимодействия между электронами в вакууме будет бесконечным. В полном соответствии с законом Кулона $F \sim 1/r^2$, сила взаимодействия между электронами в вакууме обращается в нуль только при $r \rightarrow \infty$. В металле частота каждого плазмона не может быть меньше ω_p , поэтому радиус сил взаимодействия электронов в металле оказывается конечным.

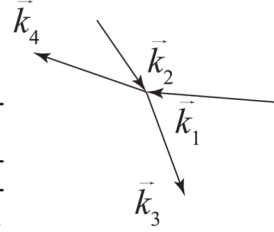
Концепция взаимодействия квазичастиц одного сорта через промежуточные поля других квазичастиц общепринята в квантовой теории поля, квантовой теории твердого тела и физике элементарных частиц.

Реальные, а не виртуальные плазмоны, могут возникать в электронной плазме металла, например в случае, когда через металл пролетают быстрые заряженные частицы (или поток частиц) с большой энергией. Энергия, требуемая для возбуждения одного плазмона, весьма велика и составляет величину порядка 10 эВ.

1.11. ПРИНЦИП ПАУЛИ И ПОДАВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОН-ЭЛЕКТРОННЫХ СТОЛКНОВЕНИЙ В МЕТАЛЛАХ

В рамках модели динамического экранирования электрон-электронных взаимодействий частота электрон-электронных столкновений в металле остается высокой, поскольку кулоновское взаимодействие оказывается достаточно сильным даже при учете экранирования. Иными словами, эта модель не объясняет большую длину свободного пробега электронов в металле, которая, как правило, равна $\sim 10^{-4}$ см. В металлах более существен другой механизм подавле-

Рис. 1.44. Упругое столкновение электронов



ния электрон-электронных столкновений, связанный с принципом Паули.

Для иллюстрации влияния принципа Паули на частоту рассеяния рассмотрим следующее N -электронное состояние. Пусть $N - 1$ электронов заполнили сферу Ферми, а один электрон имеет энергию $(\varepsilon_1 + \varepsilon_F)$, где $\varepsilon_1 > 0$. Для дальнейшего анализа удобно отсчитывать энергию электронов от уровня ε_F . Проанализируем особенности упругого взаимодействия этого электрона с электроном из сферы Ферми при температуре абсолютного нуля в рамках модели свободных электронов (рис. 1.44).

Очевидно, энергия второго электрона будет меньше ε_F . Обозначим ее $(\varepsilon_F + \varepsilon_2)$, где $\varepsilon_2 < 0$. После взаимодействия энергии обоих электронов должны быть больше ε_F , так как при $T = 0$ К все уровни энергии внутри сферы Ферми заняты. Тривиальный случай обмена электронов местами нас не интересует: при этом нет рассеяния. Представим энергии электронов после столкновения в форме $(\varepsilon_F + \varepsilon_3)$ и $(\varepsilon_F + \varepsilon_4)$, где $\varepsilon_3 \geq 0$ и $\varepsilon_4 \geq 0$ (рис. 1.45).

При упругом взаимодействии справедлив закон сохранения энергии:

$$\varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \varepsilon_3 + \varepsilon_4.$$

Из закона сохранения и условия $\varepsilon_3 \geq 0$, $\varepsilon_4 \geq 0$, имеем

$$|\varepsilon_2| \leq \varepsilon_1. \quad (1.153)$$

Следовательно, подходящими «мишенями» для первого электрона будут не все электроны внутри сферы Ферми, а лишь такие, которые удовлетворяют условию (1.153), т. е. находятся внутри сферического слоя толщиной ε_1 (на рис. 1.45 этот слой выделен). Число таких электронов будет в $\varepsilon_1/\varepsilon_F$ раз меньше общего числа электронов.

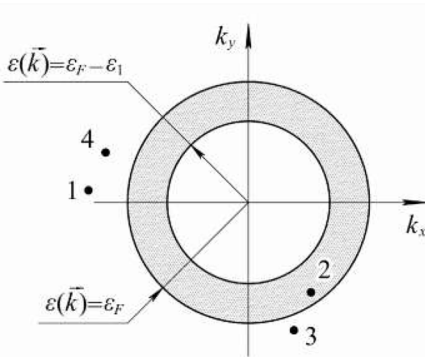


Рис. 1.45. Положения электронов относительно сферы Ферми до столкновения (1, 2) и после него (3, 4)

При упругих столкновениях электронов справедлив также закон сохранения импульса. Учитывая, что для свободных электронов импульс линейно связан с волновым вектором ($\vec{p} = \hbar \vec{k}$), запишем закон сохранения импульса в форме закона сохранения суммарного волнового вектора электронов (см. рис. 1.44):

$$\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3 + \vec{k}_4. \quad (1.154)$$

Можно показать, что учет (1.154) приводит к тому, что число электронов, способных к рассеянию, уменьшается еще в ϵ_1/ϵ_F раз. Таким образом, число электронов, с которыми возможно взаимодействие электрона с энергией $(\epsilon_F + \epsilon_1) > \epsilon_F$, в $(\epsilon_1/\epsilon_F)^2$ раз меньше общего числа электронов, находящихся внутри сферы Ферми.

Рассмотрим случай, когда температура не равна абсолютному нулю. Тогда ϵ_1 по порядку величины будет равно $k_B T$, что много меньше, чем энергия Ферми. Оценим, какая часть электронов в этом случае будет способной к рассеянию при комнатной температуре ($T = 300$ К). Полагая при оценке $\epsilon_F = 8$ эВ, получаем

$$(k_B T / \epsilon_F)^2 \sim \left(8.6 \cdot 10^{-5} \frac{\text{эВ}}{\text{К}} 300 \text{ К} / 8 \text{ эВ} \right)^2 \sim 10^{-4}. \quad (1.155)$$

Взаимодействие электронов между собой экранируется на расстояниях порядка межатомного ($a \sim 10^{-8}$ см). Следовательно, «размер» электрона будет порядка a , его поперечное сечение в этом случае – порядка a^2 . С учетом того, что не каждый электрон может являться мишенью, находим площадь эффективного сечения электронов:

$$S \sim a^2 (k_B T / \epsilon_F)^2. \quad (1.156)$$

Оценим длину свободного пробега электрона, как это делается в курсе общей физики. Будем считать общую концентрацию электронов

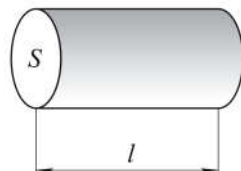
$$n \sim a^{-3}. \quad (1.157)$$

Каждый электрон движется практически свободно между столкновениями.

Найдем объем цилиндра, который «замедляет» электрон при свободном движении между двумя последовательными столкновениями (рис. 1.46)

$$V_{\text{цил}} = Sl,$$

Рис. 1.46. Цилиндр, который «заметает» электрон при движении между столкновениями



где l – длина свободного пробега электрона. Поскольку внутри объема $V_{\text{цил}}$ движется только один электрон, имеем

$$Sl n = 1,$$

или, что то же самое,

$$l = 1/Sn. \quad (1.158)$$

Подставляя формулы (1.156) и (1.157) в (1.158), получаем оценочное соотношение для длины свободного пробега электрона в металле:

$$l \sim (\epsilon_F/k_B T)^2 a \gg a.$$

При комнатной температуре, используя формулу (1.155) и значение $a \sim 10^{-8}$ см, находим $l \sim 10^{-4}$ см.

Таким образом, принцип Паули дает ответ на центральный вопрос теории металлов: «Почему электроны в металле движутся практически свободно?»

1.12. КОНЦЕПЦИЯ ДЛИНЫ СВОБОДНОГО ПРОБЕГА ЭЛЕКТРОНОВ. ПРОВОДИМОСТЬ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ МЕТАЛЛОВ. ЗАКОН ВИДЕМАНА – ФРАНЦА

Высокие электропроводность и теплопроводность металлов связаны с наличием электронов в самой высокой частично заполненной энергетической зоне (в отличие от диэлектриков и полупроводников, где теплопроводность определяется решеткой). Эти явления нельзя объяснить, считая, что потенциал, в котором находятся электроны в металле, чисто периодический, потому что в таком потенциале волновые пакеты, сопоставленные электронам, двигаются свободно с постоянной групповой скоростью. Сопротивление и теплопроводность металлов является следствием неидеальности кристаллической решетки. Она содержит примеси и дефекты, кроме того, периодичность кристалла нарушают колебания ионов решетки.

Мы не будем обсуждать полную квантово-механическую теорию различных механизмов рассеяния электронов в металлах. Оказывается, многое можно понять и даже вывести явные формулы для проводимости и теплопроводности металлов, если просто предположить,

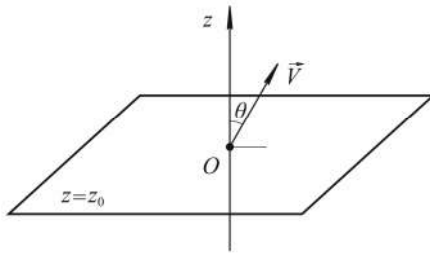


Рис. 1.47. Движение электронов через плоскость $z = z_0$

что какие-то механизмы рассеяния существуют и полностью характеризуются средним временем τ между столкновениями электронов с рассеивателями (*приближение времени релаксации*). За единицу времени электрон может испытать столкновение с вероятностью $1/\tau$. Время τ называют *временем релаксации*. Длина свободного пробега электрона l , т. е. среднее расстояние, которое проходит электрон в металле между столкновениями, связана с τ соотношением

$$l = V_F \tau. \quad (1.159)$$

Отметим, что параметр τ может зависеть от температуры.

Исходя из сделанного предположения найдем прежде всего коэффициент диффузии для электронов в металле.

Пусть концентрация электронов неоднородна вдоль оси Oz . За счет градиента концентрации в направлении этой оси возникает средний поток частиц. Рассмотрим плоскость $z = z_0$ (рис. 1.47).

Если бы все электроны двигались в одном направлении, то число электронов, прошедших через единичную площадку плоскости $z = z_0$ за единицу времени, было бы равно

$$j = nV_z. \quad (1.160)$$

Считая, что значение модуля вектора скорости всех электронов равно V_F , получаем выражение для z -компоненты вектора скорости:

$$V_z = V_F \cos \theta. \quad (1.161)$$

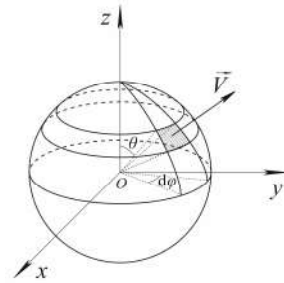
Напомним, что диффузионный поток j_D – это среднее число частиц, проходящих через единичную площадку в единицу времени. При диффузии скорости электронов различны по направлениям, поэтому для получения диффузионного потока следует усреднить плотность потока электронов (1.160) по направлениям скоростей электронов:

$$j_D = \langle nV_z \rangle. \quad (1.162)$$

Пусть вектор скорости электрона лежит в пределах телесного угла $d\Omega = \sin\theta \, d\theta \, d\varphi$. По определению, телесный угол $d\Omega$ характеризует-

Рис. 1.48. Телесный угол $d\Omega$

ся величиной площадки на единичной сфере. На рис. 1.48 эта площадка заштрихована. Для малых углов она напоминает прямоугольник. Одна сторона прямоугольника $(\sin\theta d\theta)$, а другая $-d\phi$. Всей сфере соответствует полный телесный угол



$$\int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = \int d\Omega = 4\pi.$$

Используя стандартную формулу теории вероятностей для отыскания среднего значения и полагая, что из-за хаотичности теплового движения различные направления скоростей электронов равноправны, получаем выражение

$$j_D = \frac{\int n V_z d\Omega}{\int d\Omega} = \frac{\int n V_z d\Omega}{4\pi}. \quad (1.163)$$

Отметим, что значение концентрации электронов n нельзя брать в точке $z = z_0$, так как между столкновениями электрон движется свободно, и последнее испытанное им столкновение, произошло перед плоскостью $z = z_0$ на расстоянии $(z_0 - V_z \tau)$ от нее. Поэтому концентрацию следует брать именно в этой точке:

$$n(z_0 - V_z \tau) = n(z_0 - V_F \tau \cos\theta) = n(z_0 - l \cos\theta). \quad (1.164)$$

Подставляя формулы (1.161) и (1.164) в выражение для j_D (1.163), получаем

$$j_D = \frac{V_F}{4\pi} \int_0^\pi n(z_0 - l \cos\theta) \cos\theta \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = \frac{V_F}{2} \int_{-1}^1 n(z_0 - lx) dx.$$

Разложим функцию $n(z_0 - xl)$ в ряд Тейлора по степеням xl и ограничимся первыми двумя слагаемыми в подынтегральном выражении. Очевидно, что первое слагаемое в подынтегральном выражении является нечетной функцией переменной x и, следовательно, вкладывает в общий

интеграл не дает. Интеграл от второго слагаемого легко вычисляется:

$$j_D = \frac{V_F}{2} \int_{-1}^1 \left(n(z_0) - lx \left. \frac{\partial n}{\partial z} \right|_{z=z_0} + \dots \right) x dx \approx$$

$$\approx -\frac{lV_F}{2} \left. \frac{\partial n}{\partial z} \right|_{z=z_0} \int_{-1}^1 x^2 dx = -\frac{lV_F}{3} \left. \frac{\partial n}{\partial z} \right|_{z=z_0}.$$

В итоге находим

$$j_D = -\frac{lV_F}{3} \left. \frac{\partial n}{\partial z} \right|_{z=z_0}. \quad (1.165)$$

Коэффициентом диффузии D называется множитель, стоящий перед производной от концентрации:

$$D = \frac{lV_F}{3} = \frac{V_F^2 \tau}{3}, \quad (1.166)$$

где l – длина свободного пробега электрона ($l = V_F \tau$).

На основе изложенного подхода рассмотрим процессы переноса заряда и тепла в металле. Их можно трактовать как частные случаи диффузии под влиянием градиента электростатического потенциала или температуры.

Проводимость – это по существу диффузия электронов под действием внешней силы $\vec{F} = -|e|\vec{E} = |e|\vec{\nabla}\varphi$, где φ – потенциал электрического поля. Без ограничения общности ось Oz всегда можно сопоставить с вектором напряженности электрического поля и считать, что $\vec{E} = (0, 0, E)$ (рис. 1.49). Тогда выражение для плотности электрического тока примет вид

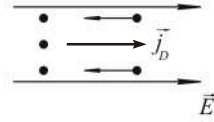
$$j = |e|j_D.$$

Вспомним формулу для концентрации электронов и применим ее в нашем случае:

$$n = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\varepsilon - |e|\varphi) v(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (1.167)$$

где $f(\varepsilon)$ – функция распределения Ферми – Дирака; $(\varepsilon - |e|\varphi)$ – энергия электрона в электрическом поле; $v(\varepsilon)$ – плотность уровней энергии в металле, разрешенных для электронов. В данное выражение

Рис. 1.49. Движение электронов под действием электрического поля



зависимость от z входит только через потенциал φ .

В формуле (1.167) разложим функцию $f(\varepsilon - |e|\varphi)$ в ряд Тейлора по степеням $-|e|\varphi$, после чего продифференцируем все выражение по z :

$$\frac{\partial n}{\partial z} \approx -|e| \frac{\partial \varphi}{\partial z} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} v(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (1.168)$$

В формуле (1.168) мы оставили только первое отличное от нуля слагаемое. Вычислим интеграл (1.168) приближенно путем разложения в ряд Тейлора функции $v(\varepsilon)$ в окрестности точки $\varepsilon = \mu \approx \varepsilon_F$ (μ – химический потенциал). Ограничиваясь первым слагаемым, получаем

$$-\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} v(\varepsilon) d\varepsilon \approx v(\varepsilon_F).$$

В результате имеем

$$\frac{\partial n}{\partial z} = -|e| v(\varepsilon_F) E,$$

и, следовательно,

$$j = -|e| D \frac{\partial n}{\partial z} = D e^2 v(\varepsilon_F) E. \quad (1.169)$$

Множитель, стоящий в (1.169) перед напряженностью электрического поля E , по определению, является *коэффициентом проводимости* σ . В данном случае можно пренебречь анизотропией образца, потому что мы используем модель почти свободных электронов.

Связь коэффициентов проводимости и диффузии

$$\sigma = e^2 D v(\varepsilon_F) \quad (1.170)$$

называется *соотношением Эйнштейна*.

Подставляя коэффициент диффузии D в явном виде, получаем еще одну формулу для проводимости:

$$\sigma = \frac{1}{3} e^2 V_F^2 \tau v(\varepsilon_F). \quad (1.171)$$

Аналогичным образом можно найти выражение для теплопроводности. Тепловой поток q вдоль оси Oz представляет собой энер-

гию, проходящую в единицу времени через единичную площадку плоскости $z = z_0$, усредненную по направлениям скоростей электронов:

$$q = \frac{1}{4\pi} \int \frac{W}{V} V_z d\Omega, \quad (1.172)$$

где W/V – энергия электронов в единице объема металла.

Предполагая, что энергия $W = W(T)$ зависит от координат только благодаря тому, что от них зависит температура, проведем разложение в ряд Тейлора, ограничиваясь первыми двумя слагаемыми. Значение температуры, как уже ранее отмечалось, берем не в точке $z = z_0$, а в смещенной на $V_z \tau = l \cos \theta$ точке:

$$W(T(z_0 - l \cos \theta)) = W(T(z_0)) - \left. \frac{\partial W}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=z_0} l \cos \theta + \dots$$

Подставляем формулу (1.161) и полученное выше выражение в (1.172). В результате интегрирования находим

$$\begin{aligned} q &= \frac{1}{4\pi V} \int \left(W(T(z_0)) - \left. \frac{\partial W}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=z_0} l \cos \theta \right) V_F \cos \theta d\Omega = \\ &= -\frac{1}{3} l V_F \left(\frac{1}{V} \left(\frac{\partial W}{\partial T} \right)_{V=\text{const}} \right) \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=z_0} = -\frac{1}{3} V_F^2 \tau c_V \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=z_0}, \end{aligned}$$

где $c_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial W}{\partial T} \right)_{V=\text{const}}$ является удельной теплоемкостью металла при постоянном объеме.

Коэффициент теплопроводности κ равен множителю при производной от температуры:

$$\kappa = \frac{1}{3} V_F^2 \tau c_V. \quad (1.173)$$

Любопытно, что в точности такую же формулу для κ впервые получил Дрude в рамках классической физики в модели свободного электронного газа металлов. Только в формуле Друде под V_F^2 подразумевался средний квадрат тепловой скорости электронов V_T^2 . Классическая физика, конечно, не дает правильных величин ни для V_F^2 , ни для теплоемкости c_V . Поразительный успех Друде связан с тем обстоятельством, что он дважды «удачно» ошибся в 100 раз, и эти ошибки скомпенсировали друг друга. При комнатной температуре

реальный вклад электронов в теплоемкость в 100 раз меньше вычисленного в рамках классической физики, а реальный средний квадрат скорости электрона V_F^2 в 100 раз больше V_T^2 . Этот курьез, однако, стимулировал бурное развитие модели свободных электронов для металлов сначала в рамках классической физики, а после того, как ошибки вскрылись и накопились противоречия, в рамках квантовой теории.

Используя квантово-механическое выражение для электронной теплоемкости металла

$$c_V = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3} \nu(\epsilon_F),$$

получаем окончательное выражение для коэффициента теплопроводности металла:

$$\kappa = \frac{\pi^2}{9} k_B^2 T V_F^2 \tau \nu(\epsilon_F). \quad (1.174)$$

Сравнивая выражения для σ (1.171) и κ (1.174), получаем интересный результат:

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = \frac{k_B^2 T V_F^2 \tau \nu(\epsilon_F) \pi^2 / 9}{e^2 V_F^2 \tau \nu(\epsilon_F) T / 3} = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e^2}. \quad (1.175)$$

Любопытно, что правая часть выражения представляет собой комбинацию фундаментальных констант и не содержит никаких характеристик конкретного металла. В частности, в полученное отношение не входят время релаксации τ , зависимость которого от температуры нам неизвестна без детальных расчетов. Формула (1.175) носит название *закона Видемана – Франца*, а константа в ее правой части называется *постоянной Лоренца*.

В случае свободных электронов

$$\nu(\epsilon_F) = \frac{3n}{2\epsilon_F}, \quad \epsilon_F = \frac{m V_F^2}{2},$$

тогда формулы для σ и κ принимают вид

$$\sigma = \frac{e^2 n \tau}{m}, \quad \kappa = \frac{\pi}{3} \frac{n \tau T}{m}.$$

Хотя эти формулы и не относятся к реальным металлам, они полезны для оценок.

Почутительно воспроизвести вывод Друде для электропроводности в рамках классической физики в модели свободных электронов.

Друде считал, что при наличии электрического поля $\vec{E}$ электрон в металле движется как материальная частица в соответствии со вторым законом Ньютона:

$$m \frac{d\vec{V}}{dt} = -|e| \vec{E} - \frac{m\vec{V}}{\tau}.$$

Второе слагаемое в правой части – это некоторая сила трения, моделирующая уменьшение импульса электрона в результате его взаимодействия с рассеивателями.

В стационарном состоянии $\frac{d\vec{V}}{dt} = \vec{0}$, поэтому скорость дрейфа электронов в проводнике

$$\vec{V}_{\text{дрейф}} = -\frac{|e|\tau\vec{E}}{m}.$$

Тогда для плотности тока проводимости имеем

$$\vec{j} = -|e|n\vec{V}_{\text{дрейф}} = \frac{e^2 n \tau}{m} \vec{E} \equiv \sigma \vec{E},$$

$$\sigma = \frac{e^2 n \tau}{m}.$$

Формула для коэффициента проводимости оказалась идентичной найденному нами ранее выражению. Здесь мы имеем дело с тонким и противоречивым проявлением принципа соответствия между классической и квантовой физикой. Совпадение некоторых результатов неслучайно. Многие черты динамики волновых пакетов, соответствующих электронам в металле, действительно можно описать в рамках квазиклассических уравнений движения. Только эти уравнения редко совпадают с ньютоновскими.

Замечания.

1. Для металлов с примесями концепция одного времени релаксации τ хорошо работает в области низких температур ($T < 10$ K). В этом интервале температур основным механизмом рассеяния электронов являются их упругие столкновения с примесями. В этой области температур время релаксации τ не зависит от температуры, как и проводимость σ , а теплопроводность κ меняется прямо пропорционально температуре. Закон Видемана – Франца здесь хорошо выполняется.

2. С повышением температуры все более интенсивно начинает проявляться рассеяние электронов на тепловых колебаниях ионов решетки. Одного времени релаксации для описания двух разных

процессов переноса тепла и заряда становится недостаточно. Зависимости κ и σ от температуры становятся сложными. В интервале температур (10 – 100 К) преобладает неупругое рассеяние электронов на колебаниях ионов решетки. Закон Видемана – Франца нарушается.

3. При более высоких температурах рассеяние электронов на колебаниях ионов решетки вновь становится упругим и закон Видемана – Франца снова выполняется.

4. Процессы электрон-электронного рассеяния могут быть важны только для очень чистых металлов и при низких температурах. При таких условиях можно ввести одно время релаксации для процессов переноса тепла и заряда и применить изложенную выше теорию. Рассеяние электронов на электронах происходит на фоне периодической решетки. Можно показать, что в этом случае закон сохранения суммарного волнового вектора электронов как следствие закона сохранения импульса утрачивает свою справедливость и трансформируется в утверждение

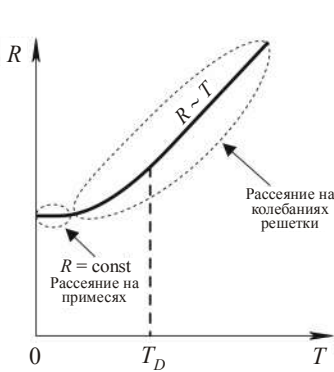
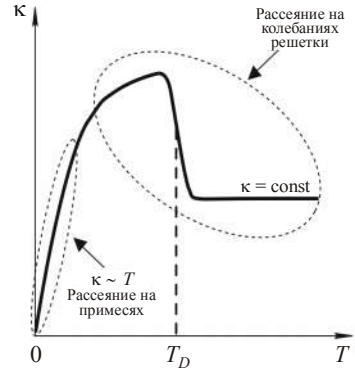
$$\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_3 + \vec{k}_4 + \vec{K},$$

где $\vec{K}$ – произвольный вектор обратной решетки. При рассеянии электронов происходит «перебрасывание» их волновых векторов в другие зоны Бриллюэна, поэтому электрон-электронные столкновения не являются упругими. Хотя электрон-электронные столкновения являются неупругими и время релаксации зависит от температуры: $\tau \sim T^{-2}$, закон Видемана – Франца выполняется и в чистых металлах.

Подведем итог. Теплопроводность и сопротивление для большинства нормальных металлов (не сверхпроводников) определяются в основном электронами, находящимися в самой высокой частично заполненной энергетической зоне. Зависимости κ и σ от температуры сложны и отражают разные механизмы рассеяния электронов при различных температурах. Существует конечный интервал температур, в котором рассеяние электронов на колеблющихся ионах решетки не может быть описано в рамках одного времени релаксации. Типичные кривые электросопротивления $R \sim 1/\sigma$ и теплопроводности κ как функции температуры показаны на рис. 1.50 и 1.51.

Анализ экспериментальных данных приводит к следующим общим выводам.

1. Решетка кристалла по-разному проявляет себя при $T > T_D$ и при $T < T_D$. Характерная для решетки температура T_D – дебаевская температура – будет введена позднее.

Рис. 1.50. Зависимость сопротивления R от температуры T Рис. 1.51. Зависимость теплопроводности κ от температуры T

2. Изложенная упрощенная теория с одним временем релаксации τ правильно описывает только область низких температур, где $\tau = \text{const}$, и область высоких температур, где $\tau \sim T^{-1}$. Зависимости сопротивления R и коэффициента теплопроводности κ от температуры видны из графиков. Линейная зависимость сопротивления от температуры ($R \sim T$) и постоянство коэффициента теплопроводности ($\kappa = \text{const}$) наблюдаются при $T \geq T_D$, где определяющим является рассеяние электронов на колеблющихся ионах решетки.

1.13. ПОЛУКЛАССИЧЕСКАЯ ДИНАМИКА ЭЛЕКТРОНОВ В КРИСТАЛЛЕ

Обобщение теории свободных электронов Зоммерфельда на случай наличия произвольного периодического потенциала, сделанное Блохом, получило название *полуклассической модели*.

Рассмотрим волновой пакет, построенный из блоховских волновых функций электрона в кристалле:

$$\Psi_n(\vec{r}, t) = \sum_{\vec{k}'} g(\vec{k}') u_{n\vec{k}'}(\vec{r}) \exp \left[i\vec{k}' \cdot \vec{r} - \frac{i}{\hbar} \varepsilon_n(\vec{k}') t \right], \quad (1.176)$$

где $g(\vec{k}') \approx 0$, при $|\vec{k} - \vec{k}'| > \Delta k$, $\vec{k}$ – волновой вектор, вблизи которого сосредоточен волновой пакет в обратном пространстве. Все $\vec{k}'$ лежат в пределах области радиусом $\Delta k \ll |\vec{k}|$ с центром в точке с радиус-вектором $\vec{k}$. Будем считать, что $|\vec{k}|$, в свою очередь, много

меньше размеров зоны Бриллюэна:

$$\Delta k \ll k \ll \frac{1}{a}. \quad (1.177)$$

При таких условиях весь пакет движется как единое целое с групповой скоростью:

$$\vec{V}_n = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_n(\vec{k})}{\partial \vec{k}}, \quad (1.178)$$

а его ширина в обратном пространстве имеет вид

$$\Delta r \sim \frac{1}{\Delta k}. \quad (1.179)$$

Из (1.177) и (1.179) следует, что

$$\Delta r \gg a, \quad (1.180)$$

т. е. размер волнового пакета (области, в которой локализована функция Ψ_n) много больше межатомного расстояния. Волновой пакет, волновой вектор которого определен в интервале, малом по сравнению с размерами зоны Бриллюэна, «размазан» по большому числу элементарных ячеек в реальном пространстве.

Пусть электромагнитное поле медленно меняется в пределах волнового пакета (рис. 1.52):

$$\lambda \sim \frac{|\vec{B}|}{|\partial \vec{B} / \partial x|} \sim \frac{|\vec{E}|}{|\partial \vec{E} / \partial x|} \gg \Delta r \gg a. \quad (1.181)$$

При сформулированных условиях, используя полуклассическую модель, можно рассчитать, как под влиянием внешних электрического и магнитного полей движется пакет, т. е., как изменяются волновой вектор $\vec{k}$, центр пакета $\vec{r}$ и номер зоны со временем. Такие предсказания можно делать исходя лишь из знания функции $\varepsilon_n(\vec{k})$, без использования какой-либо дополнительной информации о периодическом потенциале решетки.

В полуклассической модели функции $\varepsilon_n(\vec{k})$ считаются известными и метод их расчета не указывается. Это тонкий момент. Дело в том, что для определения $\varepsilon_n(\vec{k})$ нужно либо провести эксперимент, либо все же решить уравнение Шредингера

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(\vec{r}) \right] \Psi_{n\vec{k}} = \varepsilon_n(\vec{k}) \Psi_{n\vec{k}} \quad (1.182)$$

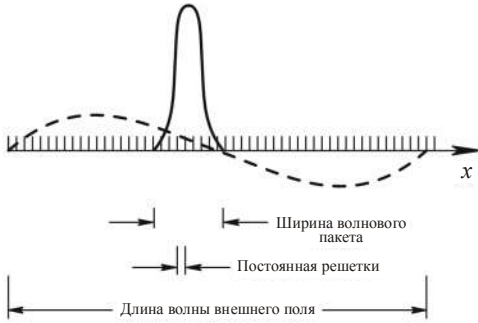


Рис. 1.52. Соотношения характерных масштабов в полуклассической модели

с потенциалом $U(\vec{r})$, меняющимся на расстояниях порядка постоянной решетки.

Полуклассическая модель представляет лишь частично классический пре-

дел: классически рассматривает внешние поля, но не периодическое поле кристалла.

Координаты, волновой вектор электрона и номер зоны меняются со временем согласно следующим законам.

1. Номер зоны есть интеграл движения (вообще не меняется). Полуклассическая модель пренебрегает возможностью межзонных переходов. Это означает, что любая зона содержит фиксированное число электронов.

2. Изменения со временем координат и волнового вектора $\vec{k}$ электрона с данным номером зоны n определяются следующими уравнениями движения:

$$\dot{\vec{r}} = \vec{V}_n(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon_n(\vec{k})}{\partial \vec{k}}, \quad (1.183)$$

$$\hbar \dot{\vec{k}} = -|e|(\vec{E}(\vec{r}, t) + \frac{1}{c}[\vec{V}_n(\vec{k}) \times \vec{B}(\vec{r}, t)]). \quad (1.184)$$

Обратим внимание на то обстоятельство, что на электрон в кристалле действуют силы со стороны как решетки, так и внешних полей $\vec{B}$ и $\vec{E}$. В уравнениях (1.183), (1.184) результирующее движение электрона определяется только внешними силами. Силы со стороны решетки уже учтены функцией $\epsilon_n(\vec{k})$, которая играет роль кинетической энергии электрона в периодическом поле кристалла. Именно поэтому уравнения (1.183), (1.184) не имеют форму второго закона Ньютона.

3. Волновой вектор электрона определяется с точностью до слагаемого, равного вектору $\vec{K}$ обратной решетки. Обозначения $n, \vec{r}, \vec{k}$ и $n, \vec{r}, (\vec{k} + \vec{K})$ представляют собой два абсолютно эквивалентных способа описания одного и того же электрона. При термодина-

мическом равновесии вклад в электронную концентрацию от электронов из n -й зоны с энергиями, лежащими в интервале от ε до $(\varepsilon + d\varepsilon)$, определяется обычным распределением Ферми – Дирака:

$$\frac{\Delta N}{V} = v(\varepsilon)f(\varepsilon)d\varepsilon \equiv \int_{\varepsilon < \varepsilon(\vec{k}) < \varepsilon + d\varepsilon} \frac{d^3\vec{k}}{4\pi^3} \left[\exp\left(\frac{\varepsilon(\vec{k}) - \mu}{k_B T}\right) + 1 \right]^{-1}. \quad (1.185)$$

В случае термодинамического равновесия энергетические зоны, которые находятся выше энергии Ферми на величину, большую по сравнению с $(\varepsilon_F + k_B T)$, оказываются пустыми, а зоны с энергией, меньшей $(\varepsilon_F - k_B T)$, – полностью заполненными электронами. По этой причине при теоретическом описании физических свойств реальных металлов и полупроводников нужно учитывать небольшое число зон и электронов.

Пределы применимости полуклассической модели

В пределе нулевого потенциала $U(\vec{r})$ в уравнении Шредингера (1.179) справедливость полуклассической модели должна нарушаться, поскольку тогда электрон оказывается свободным. В однородном и постоянном электрическом поле свободный электрон может непрерывно увеличивать свою кинетическую энергию за счет электростатической потенциальной энергии. Однако полуклассическая модель запрещает межзонные переходы и требует, чтобы энергия электрона оставалась ограниченной пределами той зоны, в которой электрон находился первоначально. Следовательно, полуклассическую модель можно применять лишь тогда, когда амплитуда межатомного периодического потенциала превышает некоторое минимально допустимое значение.

Ограничения, налагаемые на амплитуды медленно меняющихся внешних электрического и магнитного полей, имеют вид

$$|e| E a \ll \frac{[\varepsilon_g(\vec{k})]^2}{\varepsilon_F}, \quad (1.186)$$

$$\frac{\hbar |e| B}{mc} \ll \frac{[\varepsilon_g(\vec{k})]^2}{\varepsilon_F}. \quad (1.187)$$

Доказательство этих условий приведено, например, в книге Ашкрофта и Мермина [2].

Замечания.

1. Длина a имеет порядок постоянной решетки.
2. Энергия Ферми ε_F отсчитывается от дна рассматриваемой энергетической зоны, $\varepsilon_g(\vec{k})$ – это разность между энергией $\varepsilon_n(\vec{k})$ и ближайшей энергией $\varepsilon_{n'}(\vec{k})$ в той же точке k -пространства, но в другой зоне:

$$\varepsilon_g(\vec{k}) = \min_n |\varepsilon_n(\vec{k}) - \varepsilon_{n'}(\vec{k})|, \quad n' = n \pm 1.$$

3. Условие (1.186) никогда не нарушается в металлах, но может нарушаться в полупроводниках и в диэлектриках, где можно создать огромные электрические поля. Тогда электроны под воздействием поля будут совершать межзонные переходы. Такой эффект называют *электрическим пробоем*.

4. Условие (1.187) нарушить не столь сложно. При этом электроны в процессе своего движения могут не следовать траекториям, определяемым полуклассическими уравнениями. Такой эффект называют *магнитным пробоем*.

5. Необходимо также потребовать, чтобы частота полей была малой:

$$\hbar\omega \ll \varepsilon_g, \quad (1.188)$$

в противном случае отдельный фотон может обладать достаточной энергией, чтобы вызвать межзонный переход.

6. Ограничение на длину волны приложенных полей

$$\lambda \gg a \quad (1.189)$$

необходимо, чтобы сопоставление волнового пакета электрону вообще имело смысл.

1.14. ОБОСНОВАНИЕ ПОЛУКЛАССИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ ДВИЖЕНИЯ. ГАМИЛЬТОНОВА ФОРМУЛИРОВКА. ТЕОРЕМА ЛИУВИЛЛЯ

Постараемся обосновать справедливость полуклассических уравнений движения:

$$1) \quad \dot{\vec{r}} = \vec{V}_n = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_n(\vec{k})}{\partial \vec{k}}.$$

Данное уравнение эквивалентно утверждению, что скорость полуклассического электрона есть групповая скорость сопоставленного ему волнового пакета.

$$2) \hbar \dot{\vec{k}} = -|e|(\vec{E}(\vec{r}, t) + \frac{1}{c}[\vec{V}_n(\vec{k}) \times \vec{B}(\vec{r}, t)]).$$

Покажем, что это уравнение хотя бы непротиворечиво.

Данное уравнение выглядит вполне правдоподобным в случае постоянного электрического поля, так как тогда оно простейшим способом обеспечивает сохранение энергии. Действительно, если поле задано выражением $\vec{E} = -\vec{\nabla}\varphi$, то каждый волновой пакет должен двигаться так, чтобы энергия электрона $[\varepsilon_n(\vec{k}(t)) - |e|\varphi(\vec{r}(t))]$ оставалась постоянной. Производная по времени от этой энергии равна нулю:

$$\frac{\partial \varepsilon_n}{\partial \vec{k}} \cdot \dot{\vec{k}} - |e| \vec{\nabla} \varphi \cdot \dot{\vec{r}} = 0. \quad (1.190)$$

Заменив $\frac{\partial \varepsilon_n}{\partial \vec{k}}$ на $\hbar \dot{\vec{r}}$, получим

$$\hbar \dot{\vec{r}} \cdot \dot{\vec{k}} - |e| \vec{\nabla} \varphi \cdot \dot{\vec{r}} = 0,$$

или, что то же самое:

$$\dot{\vec{r}} \cdot \left[\hbar \dot{\vec{k}} + |e| \vec{E} \right] = 0. \quad (1.191)$$

Равенство (1.191) выполняется при

$$\hbar \dot{\vec{k}} = -|e| \vec{E}. \quad (1.192)$$

Мы получили не что иное, как уравнение (1.184) в отсутствии магнитного поля. Однако выполнение уравнения (1.192) не является необходимым условием для сохранения энергии, поскольку выражение (1.191) остается равным нулю и при добавлении к (1.192) любого вектора, перпендикулярного вектору $\dot{\vec{r}}$. Доказательство же того, что единственным дополнительным членом может быть $-|e|[\vec{V}_n(\vec{k}) \times \vec{B}(\vec{r}, t)]/c$ и что получающееся уравнение должно выполняться также и для полей, зависящих от времени, представляет трудную задачу и будет нами опущено.

Полуклассические уравнения движения (1.183) и (1.184) могут быть записаны в компактной гамильтоновой форме:

$$\dot{\vec{r}} = \frac{\partial H}{\partial \vec{p}}, \quad \dot{\vec{p}} = -\frac{\partial H}{\partial \vec{r}}, \quad (1.193)$$

где гамильтониан для электрона из n -й зоны имеет вид

$$H(\vec{r}, \vec{p}) = \varepsilon_n \left[\frac{1}{\hbar} \left(\vec{p} + \frac{|e|}{c} \vec{A}(\vec{r}, t) \right) \right] - |e| \varphi(\vec{r}, t). \quad (1.194)$$

Поля $\vec{B}$ и $\vec{E}$ выражаются через векторный и скалярный потенциалы:

$$\vec{B} = \text{rot } \vec{A}, \quad \vec{E} = -\vec{\nabla}\varphi - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}, \quad (1.195)$$

а переменная $\vec{k}$, входящая в уравнения (1.183) и (1.184), определяется следующим образом:

$$\hbar \vec{k} = \vec{p} + \frac{|e|}{c} \vec{A}(\vec{r}, t). \quad (1.196)$$

Заметим, что в гамильтоновой формулировке канонический импульс $\vec{p}$ не совпадает с квазиимпульсом электрона в металле $\hbar \vec{k}$, а имеет вид

$$\vec{p} = \hbar \vec{k} - \frac{|e|}{c} \vec{A}(\vec{r}, t). \quad (1.197)$$

Поскольку полуклассические уравнения движения для электронов имеют гамильтонову форму, справедлива теорема Лиувилля.

Теорема Лиувилля. С течением времени области в шестимерном фазовом пространстве $(\vec{r}, \vec{p})$ могут претерпевать лишь такую эволюцию, которая сохраняет их объемы.

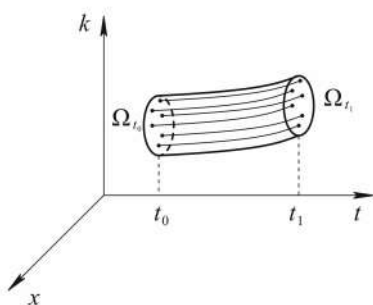
Вектор $\hbar \vec{k}$ отличается от $\vec{p}$ лишь на добавочный вектор, который не зависит от $\vec{p}$ (1.196). Поэтому любая область в $(\vec{r}, \vec{p})$ -пространстве имеет тот же объем, что и в $(\vec{r}, \hbar \vec{k})$ -пространстве. Это означает, что если мы возьмем любую область Ω_{t_0} в пространстве $(\vec{r}, \vec{k})$ в момент времени t_0 и рассмотрим в произвольный момент времени $t_1 > t_0$ множество точек Ω_{t_1} , в которое переходят точки области Ω_{t_0} , согласно полуклассическим уравнениям движения, то объемы областей Ω_{t_0} и Ω_{t_1} совпадут (рис. 1.53):

$$V(\Omega_{t_0}) = V(\Omega_{t_1}).$$

Обсудим, к чему это приводит для полностью заполненных электронами энергетических зон. Для полностью заполненной энергетической зоны концентрация электронов, волновые векторы которых лежат в пределах объема $d^3 \vec{k}$ обратного пространства, равна $\frac{d^3 \vec{k}}{4\pi^3}$ (так как функция распределения Ферми – Дирака $f = 1$). Поэтому число электронов в малом объеме $d^3 \vec{r}$ координатного пространства

$$dN = \frac{1}{4\pi^3} d^3 \vec{k} d^3 \vec{r}. \quad (1.198)$$

Рис. 1.53. Полуклассические траектории в x, k -пространстве (одномерный случай)



Здесь $d^3\vec{k} d^3\vec{r}$ – элемент объема в шестимерном фазовом пространстве $(\vec{r}, \vec{k})$, в котором находятся точки, соответствующие состояниям электронов. Согласно теореме Лиувилля, при движении определенного числа точек ($dN = \text{const}$) их фазовый объем остается неизменным: $d^3\vec{k} d^3\vec{r} = \text{const}$. Отсюда следует, что при движении электронов, согласно полуклассическим уравнениям движения, плотность точек, соответствующих состояниям этих электронов в $(\vec{r}, \vec{k})$ -пространстве, не меняется:

$$\frac{dN}{d^3\vec{k} d^3\vec{r}} = \frac{1}{4\pi^3} = \text{const.}$$

С точки зрения полной квантово-механической теории, это утверждение следует прямо из принципа Паули. Плотность точек, соответствующих состояниям электронов из полностью заполненной зоны в фазовом пространстве, не может увеличиваться, поскольку каждый уровень содержит максимально допустимое число электронов. Мы запретили межзонные переходы, поэтому электроны не могут также покинуть пределы своей зоны. Следовательно, плотность точек, изображающих состояния электронов в полностью заполненной зоне, не может уменьшиться.

Таким образом, квазиклассические уравнения движения электрона согласованы с принципом Паули. Полуклассическая модель не противоречит более фундаментальной квантовой теории и ее можно использовать вместо полной квантово-механической теории.

1.15. ОТСУТСТВИЕ ВКЛАДА В ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ТОК И ПОТОК ТЕПЛА ОТ ЭЛЕКТРОНОВ ИЗ ПОЛНОСТЬЮ ЗАПОЛНЕННЫХ ЗОН

Для начала докажем справедливость следующей вспомогательной теоремы.

Пусть $f(\vec{k})$ – произвольная функция с периодичностью решетки в обратном пространстве: $f(\vec{k} + \vec{K}) = f(\vec{k})$, тогда имеем

$$\int_{V_b} d^3\vec{k} \frac{\partial}{\partial \vec{k}} f(\vec{k}) = 0, \quad (1.199)$$

где интегрирование ведется по первой зоне Бриллюэна V_b .

Поскольку V_b – примитивная ячейка обратной решетки, для любого вектора $\vec{k}'$ имеем:

$$I(\vec{k}') = \int_{V_b} d^3\vec{k} f(\vec{k} + \vec{k}') = \text{const}. \quad (1.200)$$

Продифференцируем равенство (1.200) по $\vec{k}'$. После этого в подинтегральном выражении заменим дифференцирование по $\vec{k}'$ на дифференцирование по $\vec{k}$:

$$\int_{V_b} d^3\vec{k} \frac{\partial}{\partial \vec{k}} f(\vec{k} + \vec{k}') = 0. \quad (1.201)$$

Вычислив это выражение при $\vec{k}' = 0$, получим

$$\int_{V_b} d^3\vec{k} \frac{\partial f(\vec{k})}{\partial \vec{k}} = 0,$$

что и требовалось доказать.

Теперь рассчитаем вклад электронов в электрический ток. Электроны заполненной зоны, волновые векторы которых занимают область k -пространства объемом $d^3\vec{k}$, дают вклад $\frac{d^3\vec{k}}{4\pi^3}$ в полную концентрацию электронов. Если умножить это значение на $(-|e|\vec{V}_n(\vec{k}))$, то вклад этих электронов в плотность электрического тока будет

$$d\vec{j}_e = \frac{d^3\vec{k}}{4\pi^3} (-|e|\vec{V}_n(\vec{k})) = -\frac{|e|}{4\pi^3} d^3\vec{k} \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon_n}{\partial \vec{k}}. \quad (1.202)$$

Вклад всех электронов из полностью заполненной энергетической зоны в плотность тока дает интеграл от выражения (1.202), который равен нулю в силу доказанной ранее теоремы:

$$\vec{j}_e = -\frac{|e|}{4\pi^3\hbar} \int_{V_b} d^3\vec{k} \frac{\partial \epsilon_n(\vec{k})}{\partial \vec{k}} = 0.$$

Функция $\varepsilon(\vec{k})$ периодична в обратной решетке, а интегрирование ведется по всей зоне Бриллюэна.

Аналогичным образом, поток тепла, переносимый электронами полностью заполненной зоны, также равен нулю:

$$\vec{j}_q = \frac{1}{4\pi^3} \int_{V_b} d^3\vec{k} \vec{V}_n(\vec{k}) \varepsilon_n(\vec{k}) = \frac{1}{8\pi^3\hbar} \int_{V_b} d^3\vec{k} \frac{\partial}{\partial \vec{k}} \varepsilon_n^2(\vec{k}) = 0. \quad (1.203)$$

Таким образом, при расчете электрических характеристик твердого тела необходимо учитывать только частично заполненные зоны. Это объясняет возникновение загадочного параметра теории металлов – числа электронов проводимости. Проводимость обусловлена лишь электронами из частично заполненных зон.

Заметим, что тождество

$$\int_{V_g} d^3\vec{k} \vec{V}_n(\vec{k}) = 0 \quad (1.204)$$

справедливо даже тогда, когда не на всех уровнях энергии реально имеются электроны. Равенство нулю интеграла (1.204) связано лишь с тем обстоятельством, что $V_n(\vec{k}) = \partial \varepsilon_n(\vec{k}) / \hbar \partial \vec{k}$, где $\varepsilon_n(\vec{k} + \vec{K}) = \varepsilon_n(\vec{k})$.

1.16. ДЫРКИ

Один из самых впечатляющих результатов полуклассической модели – объяснение явлений, которые можно было бы описать в рамках теории свободных электронов, лишь предположив, что носители тока имеют положительные заряды.

Чтобы понять, почему квазичастицы в металлах и полупроводниках иногда могут давать такой вклад в ток, как если бы они были положительно заряжены, нужно учесть три обстоятельства.

1. Далее все вычисления приведены при нулевой температуре, так что функция распределения Ферми – Дирака $f(\vec{k})$ сводится к ступеньке. Тогда вклад электронов из энергетической зоны с номером n в плотность электрического тока определяется формулой

$$\vec{j}_n = -\frac{|e|}{4\pi^3} \int d^3\vec{k} f(\vec{k}) \vec{V}_n(\vec{k}) = -\frac{|e|}{4\pi^3} \int_{\text{заполн. уровни}} d^3\vec{k} \vec{V}_n(\vec{k}) \neq 0, \quad (1.205)$$

где интегрирование ведется только по заполненным уровням энергетической зоны. Учитывая, тождество (1.204)

$$\int_{\text{заполн. уровни}} d^3\vec{k} \vec{V}_n(\vec{k}) + \int_{\text{незаполн. уровни}} d^3\vec{k} \vec{V}_n(\vec{k}) = 0, \quad (1.206)$$

выражение (1.205) можно переписать в эквивалентной форме:

$$\vec{j}_n = \frac{|e|}{4\pi^3} \int_{\text{незаполн. уровни}} d^3\vec{k} \vec{V}_n(\vec{k}). \quad (1.207)$$

Следовательно, ток, получаемый при заполнении электронами определенной совокупности уровней, в точности совпадает с тем, который можно получить, если оставить эти уровни незаполненными и заполнить все остальные уровни в зоне Бриллюэна частицами с массами, равными массе электрона, но с положительным зарядом.

Таким образом, хотя единственными реальными носителями заряда являются электроны, можно, когда это удобно, считать, что ток полностью переносится фиктивными частицами с положительным зарядом, заполняющими те уровни в зоне, которые не заняты электронами. Подобные фиктивные частицы называют *дырками*.

Для одной и той же зоны нельзя одновременно применять оба способа описания происходящих в ней процессов (электронный и дырочный). В каждой конкретной задаче следует выбирать наиболее удобный способ.

2. Под влиянием внешних электромагнитных полей незаполненные уровни в зоне эволюционируют так, как если бы они были заняты реальными электронами:

$$\dot{\vec{r}} = \vec{V}_n = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_n(\vec{k})}{\partial \vec{k}}, \quad (1.208)$$

$$\hbar \dot{\vec{k}} = -|e| \left(\vec{E}(\vec{r}, t) + \frac{1}{c} \left[\vec{V}_n(\vec{k}) \times \vec{B}(\vec{r}, t) \right] \right).$$

Дело в том, что при заданных начальных условиях уравнения (1.208) описывают определенные траектории вне зависимости от того, есть электроны на уровнях $\varepsilon_n(\vec{k})$ или нет. При этом полученные траектории не пересекаются. Следовательно, если в начальный момент разделить все траектории на занятые электронами и пустые, то это разделение сохранится и в последующие моменты времени. Получили утверждение, эквивалентное результату классической ме-

Рис. 1.54. Схематическое изображение траекторий в фазовом пространстве

ханики, где положение и импульс частицы в произвольный момент времени полностью определяют траекторию ее движения.

Эволюция как занятого, так и незанятого уровней полностью характеризуется видом траектории. Траектория, в свою очередь, зависит только от формы полуклассических уравнений, а не от того, имеется ли в действительности на данной траектории электрон или нет (рис. 1.54).

3. Поэтому, чтобы определить поведение дырки, достаточно установить, как реагирует на приложенные поля электрон. Движение его определяется полуклассическим уравнением

$$\hbar \dot{\vec{k}} = -|e|(\vec{E}(\vec{r}, t) + \frac{1}{c}[\vec{V}_n(\vec{k}) \times \vec{B}(\vec{r}, t)]). \quad (1.209)$$

Возможны два варианта:

а) $\dot{\vec{k}} \uparrow \frac{d\vec{V}}{dt}$ – решение квазиклассических уравнений движения соответствует движению свободной частицы с отрицательным зарядом;

б) $\dot{\vec{k}} \downarrow \frac{d\vec{V}}{dt}$ – решение квазиклассических уравнений соответствует движению положительно заряженной частицы.

Вторая возможность реализуется лишь тогда, когда $\vec{k}$ – волновой вектор незаполненного уровня («дырки»). В конечном счете, это объясняется тем, что незанятые электронами уровни («дырки») часто находятся вблизи вершины валентной зоны (рис. 1.55). Поясним утверждение.

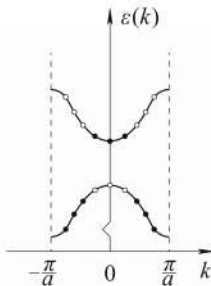
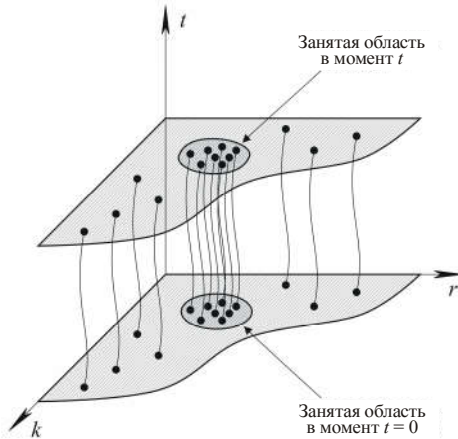


Рис. 1.55. Заполнение энергетических уровней электронами и дырками в одномерном кристалле



Пусть при $\vec{k} = \vec{k}_0$ энергия зоны $\varepsilon(\vec{k})$ имеет максимум. При значениях $\vec{k}$, достаточно близких к $\vec{k}_0$, можно разложить функцию $\varepsilon(\vec{k})$ в ряд по степеням $(\vec{k} - \vec{k}_0)$ и оставить первые члены разложения:

$$\varepsilon(\vec{k}) \approx \varepsilon(\vec{k}_0) + \sum_{i=1}^3 \left. \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_i} \right|_{\vec{k}=\vec{k}_0} (k - k_0)_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \left. \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_i \partial k_j} \right|_{\vec{k}=\vec{k}_0} (k - k_0)_i (k - k_0)_j.$$

В точке максимума $\left. \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_i} \right|_{\vec{k}=\vec{k}_0} = 0$ и линейный по $(\vec{k} - \vec{k}_0)$ член исчезнет. Для простоты предположим, что точка с радиус-вектором $\vec{k}_0$ обладает высокой симметрией:

$$\left. \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_i \partial k_j} \right|_{\vec{k}=\vec{k}_0} = -2A \delta_{ij}.$$

Поскольку в точке с радиус-вектором $\vec{k}_0$ функция $\varepsilon(\vec{k})$ имеет максимум, то $A > 0$. Тогда

$$\varepsilon(\vec{k}) \approx \varepsilon(\vec{k}_0) - A(\vec{k} - \vec{k}_0)^2. \quad (1.210)$$

Обычно определяют положительную величину m^* с размерностью массы, полагая, что

$$A = \frac{\hbar^2}{2m^*}, \quad (1.211)$$

тогда

$$\varepsilon(\vec{k}) \approx \varepsilon(\vec{k}_0) - \frac{\hbar^2}{2m^*} (\vec{k} - \vec{k}_0)^2. \quad (1.212)$$

Для состояний электрона с волновыми векторами вблизи $\vec{k}_0$ справедливо соотношение

$$\vec{V}(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \vec{k}} \approx -\frac{\hbar}{m^*} (\vec{k} - \vec{k}_0)$$

и, следовательно,

$$\dot{\vec{V}} = -\frac{\hbar}{m^*} \dot{\vec{k}}, \quad (1.213)$$

т. е. ускорение электрона противоположно $\dot{\vec{k}}$. С учетом (1.213) приведем уравнение движения (1.209) к виду

$$\hbar \dot{\vec{k}} = -|e| (\vec{E} + \frac{1}{c} [\vec{V}_n \times \vec{B}]) = -m^* \dot{\vec{V}}. \quad (1.214)$$

Получили, что отрицательно заряженный электрон реагирует на движущие его поля так, как если бы он имел отрицательную массу $-m^*$. Поменяв знак в обеих частях уравнения, можно с тем же успехом считать, что это уравнение описывает движение положительно заряженной частицы с положительной массой m^* :

$$m^* \dot{\vec{V}} = |e| (\vec{E} + \frac{1}{c} [\vec{V}_n \times \vec{B}]). \quad (1.215)$$

Мы исходили из утверждения, что поведение дырки во внешних полях совпадает с поведением электрона, если бы он находился на незанятом уровне. Согласно полученному результату (1.215), дырки ведут себя подобно обычным частицам с положительным зарядом. Величину m^* , определяющую динамику дырок вблизи точек максимума зоны с высокой симметрией, принято называть *дырочной эффективной массой*.

Требование, чтобы незанятые уровни лежали вблизи точки максимума зоны с высокой симметрией, можно значительно ослабить. Рассмотрим ситуацию общего положения, когда

$$\varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon(\vec{k}_0) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_i \partial k_j} \bigg|_{\vec{k}=\vec{k}_0} (k - k_0)_i (k - k_0)_j. \quad (1.216)$$

Пусть $\vec{k}_0$ — точка локального максимума функции $\varepsilon(\vec{k})$, тогда

$$\sum_{i,j=1}^3 \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_i \partial k_j} \bigg|_{\vec{k}=\vec{k}_0} s_i s_j < 0, \quad \forall s_i, s_j \neq 0. \quad (1.217)$$

Вычислим групповую скорость волнового пакета, сопоставленного квазичастице с энергией (1.216):

$$V_i = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial k} \right)_i = \frac{1}{\hbar} \sum_{j=1}^3 \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_i \partial k_j} \bigg|_{\vec{k}=\vec{k}_0} (k - k_0)_j.$$

Поскольку решения квазиклассических уравнений ведут себя по-разному при разных относительных направлениях $\vec{k}$ и $\vec{V}$, то можно предположить, что характер поведения квазичастицы будет зависеть от величины угла между вектором $\vec{k}$ и ускорением $\vec{V}$. В силу (1.217), вблизи локального максимума функции $\varepsilon(\vec{k})$ выполняется следующее условие:

$$\dot{\vec{k}} \cdot \dot{\vec{V}} = \frac{1}{\hbar} \sum_{i,j=1}^3 \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_i \partial k_j} \bigg|_{\vec{k}=\vec{k}_0} \dot{k}_i \dot{k}_j < 0, \quad (1.218)$$

т. е. угол между векторами $\dot{\vec{k}}$ и $\dot{\vec{V}}$ тупой. Следовательно, когда волновой вектор квазичастицы (дырки) остается вблизи некоторой окрестности точки максимума функции $\varepsilon(\vec{k})$, дырка реагирует на внешние поля так, как если бы имела положительный заряд.

Когда мы находимся вблизи локального минимума функции $\varepsilon(\vec{k})$, аналогичные вычисления дают $\dot{\vec{k}} \cdot \dot{\vec{V}} > 0$. Иными словами, описание динамики квазичастицы вблизи дна зоны проводимости с помощью тех же полуклассических уравнений движения приводит к траектории, которая характерна для отрицательного заряда (электрона).

В общем случае, вблизи экстремумов функции $\varepsilon(\vec{k})$ полезно ввести понятие тензора эффективной массы:

$$(M^{-1})_{ij} = \pm \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial k_i \partial k_j} \bigg|_{\vec{k}=\vec{k}_0} = \pm \frac{1}{\hbar} \frac{\partial V_i}{\partial k_j} \bigg|_{\vec{k}=\vec{k}_0}. \quad (1.219)$$

Знак в данном выражении выбирается исходя из характера экстремума: если экстремум – локальный максимум, то выбираем «−» (тензор описывает дырки), если минимум – выбираем «+» (электроны). В обоих случаях тензор эффективной массы M_{ij} положительно определен:

$$\sum_{i,j=1}^3 M_{ij} x_i x_j > 0, \quad \forall x_i, x_j \neq 0. \quad (1.220)$$

Поскольку

$$\dot{\vec{V}} = \pm \widehat{M}^{-1} \hbar \dot{\vec{k}},$$

уравнение движения принимает вид

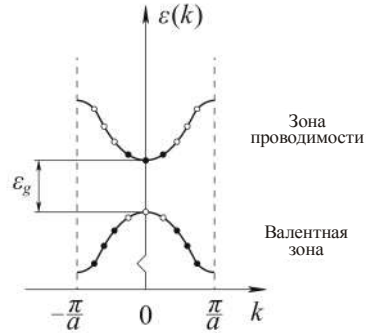
$$\widehat{M} \dot{\vec{V}} = \mp |e| (\vec{E} + \frac{1}{c} [\vec{V} \times \vec{B}]), \quad (1.221)$$

где знак «−» выбирается для электронов, а знак «+» – для дырок.

Мы получили линейное уравнение, напоминающее по форме уравнение Ньютона, где вместо массы стоит тензорная величина. Такие уравнения довольно точно описывают динамику электронов и дырок в полупроводниках. Это следствие характерного для полупроводников заполнения уровней энергии, которое представлено на рис. 1.56.

Ширина запрещенной зоны ε_g в собственных полупроводниках мала, поэтому в результате теплового возбуждения заметная доля электронов может перейти из самой верхней полностью заполнен-

Рис. 1.56. Характерное для полупроводников заполнение энергетических уровней (одномерный кристалл)



ной зоны, так называемой валентной, в следующую незаполненную зону – зону проводимости.

Пустые от электронов места – «дырки» в валентной зоне – находятся вблизи локального максимума функции $\varepsilon(\vec{k})$, и поэтому реагируют на внешние поля как положительные заряды. Электроны находятся вблизи локального минимума функции $\varepsilon(\vec{k})$ и движутся во внешних полях как отрицательные заряды.

1.17. ПОЛУКЛАССИЧЕСКОЕ ДВИЖЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ КРИСТАЛЛА В ПОСТОЯННЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ И МАГНИТНОМ ПОЛЯХ

I. Движение электронов в электрическом поле. Рассмотрим движение электронов в кристалле при наличии постоянного электрического поля:

$$\vec{E} = \text{const}, \quad \vec{B} = 0. \quad (1.222)$$

В таком поле полуклассические уравнения движения приобретают вид

$$\dot{\vec{r}} = \vec{v}_n = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_n(\vec{k})}{\partial \vec{k}}, \quad (1.223)$$

$$\hbar \dot{\vec{k}} = -|e| \vec{E}. \quad (1.224)$$

Интегрируя уравнение (1.224), получаем

$$\vec{k}(t) = \vec{k}(0) - \frac{|e| \vec{E}}{\hbar} t. \quad (1.225)$$

Как видим, за время t волновые векторы всех электронов приобретают одинаковое смещение, независимо от того, заполненной или незаполненной зоне принадлежат их начальные состояния $\vec{k}(0)$. Это согласуется с утверждением, что полностью заполненная электронами энергетическая зона не создает электрического тока (см. доказательство утверждения). Возможность одинакового сдвига волно-

вых векторов всех электронов в полностью заполненной энергетической зоне без создания токовой конфигурации кажется странной с точки зрения классической физики.

Для понимания, почему это имеет место в квантовой теории, вспомним, что вклад в полный ток пропорционален не волновому вектору отдельного электрона, а его групповой скорости. Скорость электрона в кристалле в момент времени t имеет вид:

$$V(\vec{k}(t)) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_n(\vec{k}(t))}{\partial \vec{k}(t)}, \quad (1.226)$$

где $\vec{k}(t)$ определяется выражением (1.225). Следовательно, в постоянном электрическом поле скорость электрона в металле является периодической и ограниченной функцией от времени t . Если же вектор напряженности электрического поля сонаправлен вектору обратной решетки ($\vec{E} \uparrow \uparrow \vec{b}_i$), то функция $\vec{V}$ вообще осциллирующая! Это совершенно непохоже на поведение свободных электронов во внешнем электрическом поле, для которых скорость $\vec{V}$ пропорциональна $\vec{k}$ и возрастает линейно с течением времени.

Рассмотрим модель одномерного кристалла. На рис. 1.57 приведены зависимости энергии электрона и его скорости от волнового числа k в схеме приведенных зон.

Учитывая, что $\hbar \dot{k} = -|e|E = F$, где F – сила, действующая на электрон, находим ускорение, которое приобретает электрон под действием силы:

$$\dot{V} = \left(\frac{\partial V}{\partial k} \dot{k} \right) = \frac{\partial V}{\partial k} \frac{F}{\hbar}. \quad (1.227)$$

В классической физике ускорение всегда сонаправлено силе. Мы же получаем

$$\dot{V} \uparrow \uparrow F \text{ только при } \frac{\partial V}{\partial k} > 0,$$

$$\dot{V} \uparrow \downarrow F \text{ при } \frac{\partial V}{\partial k} < 0. \quad (1.228)$$

Разумеется, в случае одномерного кристалла можно говорить лишь о направлении силы и ускорения вдоль прямой.

Такое необычное поведение электрона является следствием дополнительной силы, обусловленной периодическим потенциалом ионов решетки, которая хоть и не входит явно в формулировку полу-

Рис. 1.57. Зависимость величин $\varepsilon(k)$ и $V(k)$ от k для одномерного кристалла

классической модели, учитывается в ней через закон дисперсии $\varepsilon(k)$.

При $T = 0$ К значение плотности электрического тока в одномерном кристалле определяется выражением

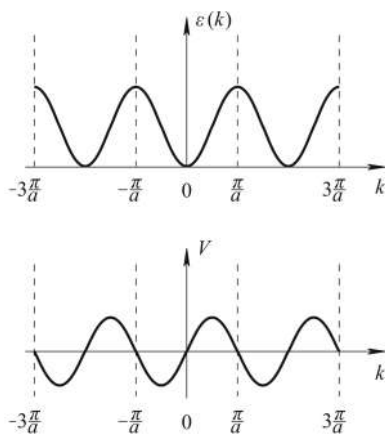
$$j = -|e| \int V \left(k_0 - \frac{|e|Et}{\hbar} \right) \frac{dk_0}{2\pi}. \quad (1.229)$$

Когда энергетическая зона заполнена полностью, интегрирование ведется в пределах элементарной ячейки обратного пространства, например от $-\pi/a$ до π/a . В результате получается нуль.

Если зона заполнена частично, то интегрирование ведется по части отрезка $[-\pi/a, \pi/a]$. В этом случае статическое электрическое поле в кристалле могло бы создавать переменный электрический ток. В действительности этого не происходит из-за большой частоты столкновений.

При разумных значениях напряженности электрического поля и времени релаксации изменение волнового вектора каждого электрона между столкновениями будет мало по сравнению с размерами зоны. При электрическом поле порядка 10^{-2} В/см и времени релаксации $\tau = 10^{-14}$ с величина $|e|E\tau/\hbar$ имеет порядок 10^{-1} см $^{-1}$. Размеры зоны составляют около $1/a \sim 10^8$ см $^{-1}$. Движение электронов в проводнике можно охарактеризовать следующим образом. Под действием электрического поля электрон движется с ускорением до тех пор, пока при столкновении с дефектом решетки – примесным атомом или другим рассеивателем, – не потеряет часть энергии. Затем он вновь ускоряется полем, процесс повторяется. Такое скачкообразное движение электрона приближенно можно характеризовать некоторой средней скоростью упорядоченного движения. Периодическое движение электрона в реальных металлах недоступно для наблюдения потому, что между столкновениями электрон движется мало. В среднем по большому промежутку времени его движение выглядит почти равномерным.

Вместе с тем колебательное движение электронов в постоянном электрическом поле, в принципе, можно ожидать в достаточно чистых кристаллах при сверхнизких температурах. Оценим возможные



параметры такого движения в трехмерном кристалле. Уравнения (1.223), (1.224) допускают закон сохранения энергии:

$$\varepsilon(k(t)) - |e| \vec{E} \cdot \vec{r} = \text{const.} \quad (1.230)$$

Поскольку

$$\vec{k}(t) = k(0) - \frac{|e|Et}{\hbar},$$

из (1.230) следует, что движение электрона в r -пространстве финитно. Если $\vec{E} \uparrow \uparrow \vec{b}_i$, то в обратном пространстве электрон колеблется. Можно оценить период осцилляций

$$\frac{|e||\vec{E}|}{\hbar} T = |\vec{b}_i|, \quad (1.231)$$

$$T = \frac{\hbar}{|e||\vec{E}|} |\vec{b}_i| \sim \frac{\hbar}{a|e||\vec{E}|}, \quad (1.232)$$

так как $|\vec{b}_i| \sim 1/a$ (a – постоянная решетки). Амплитуда таких колебаний $\Delta r \sim \Delta \varepsilon / |eE|$, где $\Delta \varepsilon$ – ширина энергетической зоны.

II. Движение электронов в магнитном поле. Много важной информации об электронных свойствах металлов и полупроводников дают измерения их реакции на различные возмущения в присутствии постоянного магнитного поля:

$$\vec{E} = 0, \quad \vec{B} = \text{const.}$$

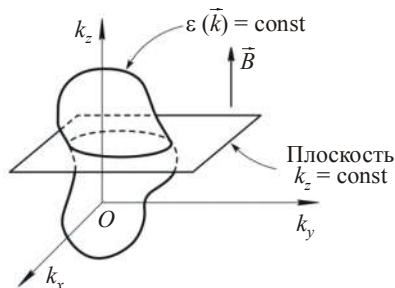
Пусть для определенности магнитное поле направлено вдоль оси Oz . Полуклассические уравнения в таком поле приобретают вид

$$\dot{\vec{r}} = \vec{v}_n = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_n(\vec{k})}{\partial \vec{k}}, \quad (1.233)$$

$$\hbar \dot{\vec{k}} = -\frac{|e|\hbar}{c} [\vec{v}(\vec{k}) \times \vec{B}]. \quad (1.234)$$

Из них непосредственно следует, что компонента вектора $\vec{k}$ вдоль поля и энергия квазичастицы $\varepsilon(\vec{k})$ представляют собой интегралы движения:

$$\begin{aligned} \dot{\vec{k}} \cdot \vec{B} = 0 & \rightarrow k_z = \text{const}; \\ \frac{d\varepsilon(\vec{k}(t))}{dt} = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \vec{k}} \cdot \dot{\vec{k}} \right) &= -\frac{|e|\hbar}{c} \vec{v} \cdot [\vec{v} \times \vec{B}] = 0 \rightarrow \varepsilon(k(t)) = \text{const.} \end{aligned}$$

Рис. 1.58. Траектория электрона в k -пространстве

Два этих закона сохранения полностью определяют траектории электронов и дырок в k -пространстве. Электроны (дырки) движутся вдоль кривых, определяемых пересечением поверхностей постоянной энергии $\varepsilon(\vec{k}) = \text{const}$ с плоскостями $k_z = \text{const}$ (рис. 1.58).

Свойства кристалла определяют в основном электроны и дырки, имеющие энергию, близкую к энергии Ферми. Поскольку их немного, то с большой точностью можно считать, что поверхность $\varepsilon(\vec{k}) = \text{const}$ совпадает с поверхностью Ферми, т. е. именно форма поверхности Ферми проявляется при движении электронов и дырок в магнитном поле.

Для установления направления движения по орбите, заметим, что

$$\vec{V} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \vec{k}} = \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_k \varepsilon. \quad (1.235)$$

Градиент же, в свою очередь, направлен в сторону увеличения энергии. Следовательно, скорость квазичастицы направлена в сторону больших энергий. В сочетании с уравнением

$$\hbar \dot{\vec{k}} = -\frac{|e|\hbar}{c} [\vec{V} \times \vec{B}] \quad (1.236)$$

это означает, что если вы «идете» в k -пространстве по траектории $\vec{k}(t)$ в направлении движения квазичастицы, а магнитное поле направлено от ваших ног к голове, то справа будут находиться значения $\vec{k}$, соответствующие более высоким уровням энергии. Это правило вновь приводит к утверждению, что заполненные электронами энергетические состояния вблизи дна зоны проводимости соответствуют траекториям, напоминающим траектории частиц классической физики с отрицательным зарядом. В то же время состояния вблизи вершины валентной зоны, незанятые электронами, приводят к траекториям дырок, которые похожи на таковые для положительно заряженных частиц классической физики (рис. 1.59). Далее для определенности будем говорить только об электронах.

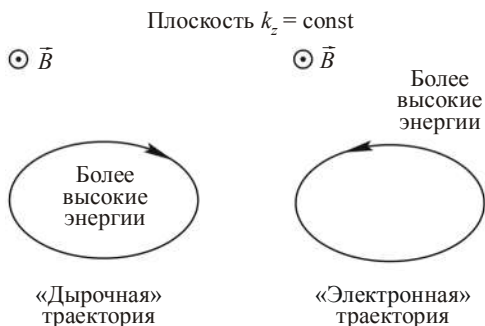


Рис. 1.59. Зависимость направления движения квазичастицы в магнитном поле от характера заполнения уровней энергии

В координатном пространстве электрон движется более сложно. Рассмотрим проекцию траектории его движения на плоскость, перпендикулярную вектору магнитной

индукции: $\vec{r}_\perp = \vec{r} - \vec{n}(\vec{n} \cdot \vec{r})$, где $\vec{n} = \vec{B}/|\vec{B}|$. Искомую проекцию можно найти, умножив векторно обе части уравнения:

$$\hbar \dot{\vec{k}} = -\frac{|e|\hbar}{c} [\vec{v} \times \vec{B}]$$

на единичный вектор $\vec{n}$, направленный вдоль поля. Это дает следующее равенство:

$$\left[\vec{n} \times \dot{\vec{k}} \right] = -\frac{|e|\hbar}{c} (\dot{\vec{r}} - \vec{n}(\vec{n} \cdot \dot{\vec{r}})),$$

или, что эквивалентно,

$$\left[\vec{n} \times \dot{\vec{k}} \right] = -\frac{|e|\hbar}{c} \dot{\vec{r}}_\perp. \quad (1.237)$$

После интегрирования выражения (1.237) получаем

$$\vec{r}_\perp(t) - \vec{r}_\perp(0) = -\frac{c\hbar}{|e|\hbar} \left[\vec{n} \times (\vec{k}(t) - \vec{k}(0)) \right]. \quad (1.238)$$

Отметим, что векторное произведение единичного вектора на вектор, ему перпендикулярный, равно этому вектору, повернутому вокруг единичного на угол 90° . Поэтому проекция траектории электрона в реальном пространстве на плоскость, перпендикулярную полю, есть просто траектория в k -пространстве, повернутая на 90° вокруг направления поля, причем масштабы траекторий в реальном и k -пространствах отличаются в $\frac{c\hbar}{|e|\hbar}$ раз.

Рис. 1.60. Траектория в плоскости $k_z = \text{const}$ (в данном случае траектория незамкнута)

Заметим, что в случае свободных электронов поверхности постоянной энергии представляют собой сферы $\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, пересечения которых с плоскостями $k_z = \text{const}$ дают окружности. Окружность, повернутая на 90° , остается окружностью. Таким образом, вновь получаем знакомый результат: если спроецировать движение свободного электрона на плоскость, перпендикулярную полю, он будет двигаться в этой плоскости по окружности. В общем полуклассическом случае орбиты не обязательно будут круговые, часто они оказываются даже незамкнутыми (рис. 1.60).

Мы не можем точно сказать, как электрон будет двигаться вдоль оси Oz . Дело в том, что координату электрона вдоль оси Oz дает соотношение

$$z(t) = z(0) + \int_0^t V_z(\vec{k}(t')) dt', \quad (1.239)$$

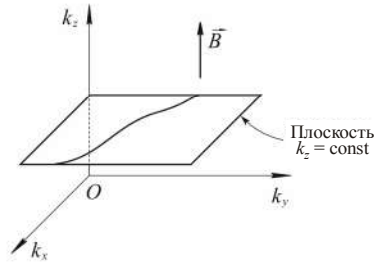
где $V_z(\vec{k}(t)) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon(\vec{k}(t))}{\partial k_z}$. Даже при $k_z = \text{const}$ величина V_z может быть непостоянной, следовательно, движение электрона вдоль магнитного поля может быть неравномерным. Это еще одна иллюстрация того, что движение электрона в кристалле не похоже на движение изолированного электрона в постоянном магнитном поле.

Скорость прохождения орбиты в k -пространстве можно выразить через геометрические характеристики зонной структуры. Рассмотрим орбиту с энергией ε , лежащую в плоскости $k_z = \text{const}$, перпендикулярной полю. Время, необходимое для прохождения части орбиты, заключенной между точками с радиус-векторами $\vec{k}_1$ и $\vec{k}_2$, равно

$$t_2 - t_1 = \int_{t_1}^{t_2} dt = \int_{k_1}^{k_2} \frac{dk}{\left| \frac{d\vec{k}}{dt} \right|}.$$

Здесь и далее $dk = |d\vec{k}|$. Учтем, что

$$\left| \frac{d\vec{k}}{dt} \right| = \frac{|e|}{c\hbar} \left| [\vec{v} \times \vec{B}] \right| = \frac{|e| |\vec{B}|}{c\hbar} |\vec{v}_\perp| = \frac{|e| |\vec{B}|}{c\hbar^2} \left| \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \vec{k}} \right)_\perp \right|,$$



тогда

$$t_2 - t_1 = \frac{\hbar^2 c}{|eB|} \int_{k_1}^{k_2} \frac{dk}{\left| \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \vec{k}} \right)_\perp \right|}, \quad (1.240)$$

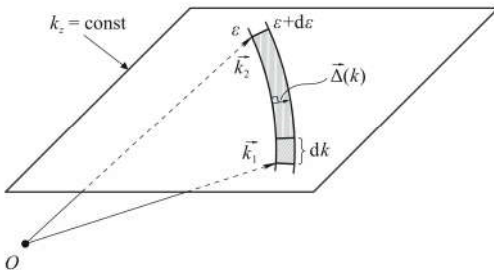
где $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \vec{k}} \right)_\perp$ – составляющая вектора $\frac{\partial \varepsilon}{\partial \vec{k}}$, перпендикулярная полю, т. е. проекция этого вектора на плоскость $k_z = \text{const}$.

Пусть $\vec{\Delta}(\vec{k})$ – вектор, лежащий в плоскости $k_z = \text{const}$, перпендикулярный траектории в точке $\vec{k}$ и соединяющий точку $\vec{k}$ с лежащей в той же плоскости траекторией, отвечающей энергии $(\varepsilon + d\varepsilon)$ (рис. 1.61). Когда величина $d\varepsilon$ мала и положительна, имеем

$$d\varepsilon = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \vec{k}} \vec{\Delta}(\vec{k}) \right) = \left| \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \vec{k}} \right)_\perp \right| |\vec{\Delta}(\vec{k})|. \quad (1.241)$$

Поскольку вектор $\frac{\partial \varepsilon}{\partial \vec{k}}$ перпендикулярен поверхности $\varepsilon(\vec{k}) = \text{const}$, а траектория электрона в обратном пространстве является пересечением поверхностей $\varepsilon(\vec{k}) = \text{const}$ и $k_z = \text{const}$, вектор $\frac{\partial \varepsilon}{\partial \vec{k}}$ перпендикулярен траектории (но, вообще говоря, не лежит в плоскости $k_z = \text{const}$). В то же время вектор $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \vec{k}} \right)_\perp$ перпендикулярен траектории и лежит в плоскости $k_z = \text{const}$, а при условии $d\varepsilon > 0$ еще и сонаправлен вектору $\vec{\Delta}(\vec{k})$. Тогда выражение (1.240) можно записать в виде

$$t_2 - t_1 = \frac{\hbar^2 c}{|eB|} \frac{1}{d\varepsilon} \int_{k_1}^{k_2} |\vec{\Delta}(\vec{k})| dk = \frac{\hbar^2 c}{|eB|} \frac{dA_{12}}{d\varepsilon}. \quad (1.242)$$



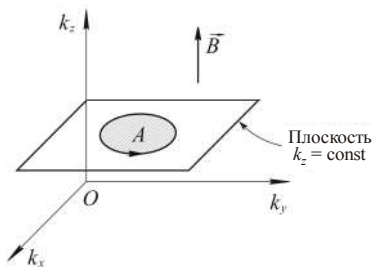
Интеграл определяет площадь A_{12} участка плоскости $k_z = \text{const}$, заключенного между двумя близкими траекториями от точки с

Рис. 1.61. Заштрихованная полоска в плоскости $k_z = \text{const}$, ограниченная траекториями с энергиями ε и $(\varepsilon + d\varepsilon)$

Рис. 1.62. Движение электрона по замкнутой траектории в k -пространстве

радиус-вектором $\vec{k}_1$ до точки с радиус-вектором $\vec{k}_2$. Величина $\frac{dA_{12}}{d\varepsilon}$ есть «скорость» изменения площади, заметаемой в плоскости $k_z = \text{const}$ частью траектории между точками с радиус-векторами $\vec{k}_1$ и $\vec{k}_2$.

Когда траектория представляет собой простую замкнутую кривую, векторы $\vec{k}_1$ и $\vec{k}_2$ можно выбрать так, чтобы получить замкнутый контур. Тогда величина $(t_2 - t_1)$ будет периодом движения T -электрона по замкнутой орбите. Если A – площадь той части плоскости $k_z = \text{const}$, которую охватывает наша замкнутая траектория (рис. 1.62), то формула (1.242) дает



$$T(\varepsilon, k_z) = \left| \frac{\hbar^2 c}{eB} \frac{d}{d\varepsilon} A(\varepsilon, k_z) \right|. \quad (1.243)$$

1.18. ОБЩИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВ. КОНЦЕНТРАЦИЯ ЭЛЕКТРОНОВ И ДЫРОК. ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС

Ранее мы видели, что электроны полностью заполненной зоны не могут переносить ток. Именно это свойство определяет отличие металлов от диэлектриков: у диэлектрика в основном состоянии все зоны либо полностью заполнены, либо совершенно пусты, у металлов же в основном состоянии, по крайней мере, одна зона заполнена частично.

Можно охарактеризовать диэлектрики величиной *энергетической щели* или *запрещенной зоны* ε_g между потолком валентной зоны и дном зоны проводимости (рис. 1.63).

Твердые тела, являющиеся диэлектриками при $T = 0$ К, но имеющие такие энергетические щели ($\varepsilon_g \leq 2$ эВ), что тепловое возбуждение при температурах ниже точки плавления может обуславливать их заметную проводимость, называются *полупроводниками*.

Из-за малой щели при отличной от нуля температуре существует значительная вероятность того, что некоторые электроны будут за счет теплового возбуждения переброшены из валентной зоны в зону проводимости. Малая электропроводность полупроводников обес-

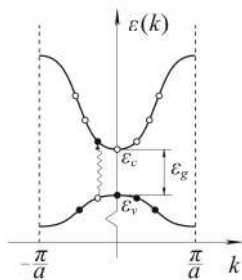


Рис. 1.63. Спектр энергии электронов в одномерном кристалле.

Черные точки – состояния, занятые электронами

печивается как электронами из зоны проводимости, так и дырками (отсутствующими электронами) в валентной зоне.

Типичные удельные сопротивления полупроводников при комнатной температуре лежат в интервале между 10^{-3} и 10^9 Ом·см (в отличие как от металлов, где $\rho \approx 10^{-6}$ Ом·см, так и от хороших диэлектриков, у которых ρ может достигать 10^{22} Ом·см). Отсюда можно сделать вывод о том, что полупроводник – плохой диэлектрик при комнатной температуре.

Коэффициент проводимости σ для металлов в приближении свободных электронов выражается формулой

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (1.244)$$

и уменьшается с повышением температуры. В металлах концентрация носителей n не зависит от температуры. Вся температурная зависимость связана со временем релаксации τ , которое уменьшается с повышением температуры из-за усиления эффектов рассеяния электронов на колебаниях решетки.

В отличие от металлов, в полупроводниках с изменением температуры меняется не только τ , но и концентрация носителей n . А именно, концентрация резко возрастает с повышением температуры. Причем вклад от увеличения концентрации носителей заряда преобладает над вкладом, обусловленным уменьшением времени релаксации τ . В итоге с повышением температуры коэффициент проводимости σ возрастает. Следовательно, главная особенность полупроводников, отличающая их от металлов, заключается в том, что сопротивление полупроводников резко падает с увеличением температуры.

Приведенный пример показывает, что важнейшей задачей физики полупроводников является расчет концентраций носителей заряда, т. е. электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне.

Концентрация носителей тока в полупроводниках столь мала, что они, как будет показано далее, хорошо описываются статистикой Максвелла – Больцмана. Причем значения концентраций электронов и дырок сильно зависят от наличия примесей. Именно поэтому на первых этапах развития физики полупроводников накопление

достоверной информации о полупроводниковых материалах существенно задерживалось.

Достижения физики полупроводников оказали большое влияние на развитие мировой цивилизации XX века. Солнечные батареи с высоким коэффициентом полезного действия, приборы и устройства современной микроэлектроники, мощные малогабаритные лазеры, способы записи, хранения и считывания информации в современных компьютерах и др. основаны на использовании уникальных свойств полупроводников.

Число носителей тока при термодинамическом равновесии

Самой важной характеристикой любого полупроводника при температуре T является число электронов в зоне проводимости, приходящихся на единицу объема, и число дырок на единицу объема в валентной зоне. Наша задача – научиться вычислять эти концентрации как функции от температуры, поскольку именно эти электроны и дырки, находящиеся, соответственно, вблизи минимума и максимума зоны проводимости и валентной зоны, определяют проводимость полупроводников. Вблизи указанных экстремумов соотношения между энергией и волновым вектором для электронов и дырок с хорошей точностью аппроксимируются квадратичными формами:

для электронов

$$\varepsilon(\vec{k}) \approx \varepsilon_c + \frac{\hbar^2}{2m_e} (k - k_c)^2, \quad (1.245)$$

для дырок

$$\varepsilon(\vec{k}) \approx \varepsilon_v - \frac{\hbar^2}{2m_h} (k - k_v)^2, \quad (1.246)$$

где m_e – масса электрона; m_h – масса дырки; $k = |\vec{k}|$. Формулы (1.245) и (1.246) следуют из разложения в ряд закона дисперсии:

$$\varepsilon = \varepsilon(|\vec{k}|). \quad (1.247)$$

Мы рассматриваем простой закон дисперсии (1.247), чтобы не усложнять дальнейшее изложение.

Обозначим плотность энергетических уровней в зоне проводимости $\nu_{\text{пров}}(\varepsilon)$, в валентной зоне – $\nu_{\text{вал}}(\varepsilon)$. Плотности уровней можно

взять из теории идеального газа фермионов, где связь между ε и k подобна (1.245) и (1.246):

для электронов в зоне проводимости ($\varepsilon > \varepsilon_c$)

$$v_{\text{пров}}(\varepsilon) = \frac{m_e}{(\pi\hbar)^2} \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2}(\varepsilon - \varepsilon_c)}, \quad (1.248)$$

для дырок в валентной зоне ($\varepsilon < \varepsilon_v$)

$$v_{\text{вал}}(\varepsilon) = \frac{m_h}{(\pi\hbar)^2} \sqrt{\frac{2m_h}{\hbar^2}(\varepsilon_v - \varepsilon)}. \quad (1.249)$$

Значения концентраций, как мы увидим позже, очень сильно зависят от наличия примесей. Однако существуют некоторые общие соотношения, которые мы рассмотрим в первую очередь.

I. Концентрация электронов. Поскольку проводимость полупроводника обусловлена электронами на уровнях, лежащих в зоне проводимости, и дырками на уровнях в валентной зоне, то независимо от концентрации примесей число носителей, имеющихся при данной температуре T в интервале энергий $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$, описывается следующими формулами:

для электронов

$$\frac{\Delta N}{V} = v_{\text{пров}}(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (1.250)$$

для дырок

$$\frac{\Delta N}{V} = v_{\text{вал}}(\varepsilon)(1 - f(\varepsilon)) d\varepsilon, \quad (1.251)$$

где функция распределения Ферми – Дирака

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp[(\varepsilon - \mu)/k_B T] + 1}. \quad (1.252)$$

При определении концентраций электронов и дырок влияние примесей сказывается только через величину химического потенциала μ , для которого, как будет показано далее, выполняются соотношения

$$\begin{aligned} \varepsilon_c - \mu &\gg k_B T, \\ \mu - \varepsilon_v &\gg k_B T. \end{aligned} \quad (1.253)$$

Дальнейшее рассмотрение будет заключаться в следующем: приняв условия (1.253), найдем значения концентраций электронов и

дырок в полупроводнике, затем из имеющейся информации о возможных примесных уровнях вычислим реальное значение химического потенциала. После этого проверим, действительно ли μ попадает в область, определяемую условиями (1.253).

Концентрация электронов в зоне проводимости определяется выражением

$$n = \int_{\varepsilon_c}^{+\infty} v_{\text{пров}}(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (1.254)$$

При условиях (1.253) распределение Ферми – Дирака сводится к распределению Максвелла – Больцмана:

$$f(\varepsilon) = \left[\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1 \right]^{-1} \approx \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon}{k_B T}\right). \quad (1.255)$$

Из-за наличия в подынтегральном выражении (1.254) быстро уменьшающегося множителя (1.255), замена в формуле (1.254) верхнего предела интегрирования на $+\infty$ не дает заметной ошибки.

Переходя к новой переменной интегрирования

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_c}{k_B T} = u,$$

из (1.254) и (1.255) находим

$$\begin{aligned} n &\approx \int_{\varepsilon_c}^{\infty} \frac{m_e}{(\pi \hbar)^2} \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} (\varepsilon - \varepsilon_c)} \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon}{k_B T}\right) d\varepsilon = \\ &= \frac{m_e}{(\pi \hbar)^2} \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2}} \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_c}{k_B T}\right) (k_B T)^{3/2} \underbrace{\int_0^{\infty} u^{1/2} e^{-u} du}_{\sqrt{\pi}/2}, \\ n &\approx N_{\text{пр}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_c - \mu}{k_B T}\right). \end{aligned} \quad (1.256)$$

Здесь эффективная плотность состояний в зоне проводимости

$$N_{\text{пр}} = \frac{1}{4} \left(\frac{2m_e k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (1.257)$$

Формула (1.257) справедлива как для полупроводников с примесями, так и без них.

Оценим $N_{\text{пр}}$ для кремния. При $T = 300 \text{ К}$ и $m_e = 0,2m$, где m – табличная масса электрона, имеем $N_{\text{пр}} = 2,2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

II. Концентрация дырок. Функция $f(\epsilon)$ дает среднее число электронов с заданной проекцией спина, занимающих уровень энергии ϵ . Согласно принципу Паули,

$$0 \leq f(\epsilon) \leq 1. \quad (1.258)$$

Функцию $f(\epsilon)$ можно трактовать как вероятность того, что состояние с энергией ϵ и с заданной проекцией спина занято электроном. Тогда вероятность того, что это состояние занято дыркой, будет

$$f_h(\epsilon) = 1 - f(\epsilon) = 1 - \frac{1}{\exp[(\epsilon - \mu)/k_B T] + 1} = \frac{1}{\exp[(\mu - \epsilon)/k_B T] + 1}. \quad (1.259)$$

Согласно условиям (1.253), распределение (1.259) также сводится к распределению Больцмана:

$$f_h(\epsilon) \approx \exp\left(-\frac{\mu - \epsilon}{k_B T}\right). \quad (1.260)$$

Отсюда нетрудно вычислить концентрацию дырок, аналогично тому, как вычислялась концентрация электронов:

$$p \approx \int_{-\infty}^{\epsilon_v} v_{\text{вал}}(\epsilon) f_h(\epsilon) d\epsilon, \quad (1.261)$$

$$p \approx N_{\text{вал}} \exp\left(-\frac{\mu - \epsilon_v}{k_B T}\right). \quad (1.262)$$

Здесь эффективная плотность состояний в валентной зоне как в примесных полупроводниках, так и в полупроводниках без примесей:

$$N_{\text{вал}} = \frac{1}{4} \left(\frac{2m_h k_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{3/2}. \quad (1.263)$$

Пока нам неизвестно значение химического потенциала μ , мы не можем получить значения концентраций для электронов и дырок. Однако произведение этих двух концентраций не зависит от μ :

$$np = N_{\text{пр}} N_{\text{вал}} \exp(-\epsilon_g / k_B T), \quad (1.264)$$

где $\varepsilon_g = (\varepsilon_c - \varepsilon_v)$ – ширина энергетической щели. Полученный результат называется *законом действующих масс* и означает, что при данной температуре достаточно знать концентрацию носителей одного типа, чтобы найти концентрацию носителей заряда другого типа. Каким образом это сделать, зависит от того, насколько существенный вклад в концентрацию носителей вносят примеси.

Происхождение универсальной формулы (1.264) можно понять из следующих простых рассуждений. В состоянии термодинамического равновесия число электронов, переходящих из валентной зоны в зону проводимости за секунду, пропорционально вероятности перехода отдельного электрона из валентной зоны в зону проводимости и, следовательно, может быть записано в форме

$$N_{\text{перех}} = A \exp(-\varepsilon_g / k_B T), \quad (1.265)$$

где A – некоторый коэффициент пропорциональности. Электрон может вернуться обратно, только если в валентной зоне есть дырка. Тогда число переходов электронов за секунду с верхней зоны проводимости в нижнюю валентную зону должно быть пропорционально произведению концентраций электронов и дырок. В состоянии термодинамического равновесия числа прямых и обратных переходов равны, поэтому имеем

$$np \sim \exp(-\varepsilon_g / k_B T). \quad (1.266)$$

1.19. СОБСТВЕННЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ

Если кристалл полупроводника является настолько чистым, что примеси вносят пренебрежимо малый вклад в концентрацию носителей, то такой полупроводник называется *собственным*.

В собственном полупроводнике концентрации электронов n_i и дырок p_i равны, так как эти частицы возникают и аннигилируют парами. Используя закон действующих масс (1.264), находим значение концентраций:

$$n_i = p_i = \sqrt{N_{\text{пр}} N_{\text{вал}}} \exp(-\varepsilon_g / 2k_B T). \quad (1.267)$$

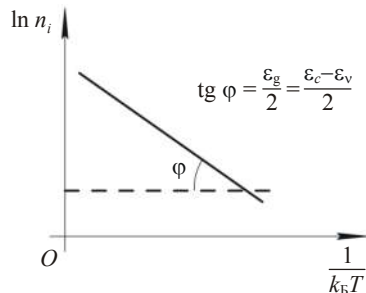


Рис. 1.64. Концентрация электронов в собственном полупроводнике

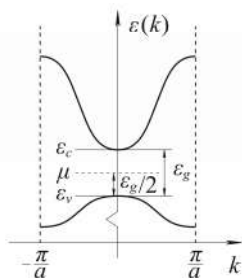


Рис. 1.65. Положение химического потенциала на энергетической диаграмме собственного полупроводника (одномерный кристалл)

В формуле (1.267) основная зависимость от температуры связана с экспоненциальным множителем, при расчетах в главном приближении можно считать $N_{\text{пр}} N_{\text{вал}} \approx \text{const}$ (рис. 1.64). Индекс i далее используем для обозначения параметров чистого полупроводника (от английского слова «intrinsic» – собственный).

Найдем химический потенциал μ_i для собственного полупроводника, приравняв выражения для концентраций (1.267) и (1.262):

$$\mu_i = \varepsilon_v + \frac{1}{2} \varepsilon_g + \frac{k_B T}{2} \ln \frac{N_{\text{вал}}}{N_{\text{пр}}} = \frac{\varepsilon_v + \varepsilon_c}{2} + \frac{3}{4} k_B T \ln \frac{m_h}{m_e}. \quad (1.268)$$

При $T \rightarrow 0$ К химический потенциал лежит точно посередине запрещенной зоны (рис. 1.65). Более того, поскольку m_h/m_e есть величина порядка единицы, химический потенциал μ_i не сильно отличается от значения $(\varepsilon_v + \varepsilon_c)/2$ и при комнатных температурах. В результате имеем

для электронов

$$\varepsilon - \mu \geq \varepsilon_g/2, \quad (1.269)$$

для дырок

$$\mu - \varepsilon \geq \varepsilon_g/2. \quad (1.270)$$

Использованное нами при расчетах предположение о том, что $|\varepsilon - \mu| \gg k_B T$ (1.253), будет выполнено, когда $\varepsilon_g \gg k_B T$. Последнее условие выполняется во всех полупроводниках при температурах порядка комнатной.

Проведем некоторые численные оценки. Концентрация носителей заряда в собственных полупроводниках при комнатной температуре $n_i \sim 10^6 \text{ см}^{-3}$, что на много порядков ниже концентрации электронов в металлах $n_i \sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$. Следовательно, электропроводность собственных полупроводников крайне мала. Экспериментально наблюдаемая электропроводность даже очень чистых полупроводников намного превышает собственную электропроводность. Это объясняется тем, что даже малые доли примесей могут в значительной степени изменять концентрации носителей заряда и, следовательно, электропроводность полупроводников.

1.20. ПРИМЕСНЫЕ УРОВНИ

Примесь называется *донорной*, если поставляет дополнительные электроны в зону проводимости.

Примесь называется *акцепторной*, если поставляет дополнительные дырки в валентную зону (захватывает из нее электроны).

Донорные примеси – это атомы с более высокой валентностью, чем атомы, образующие чистое вещество, а акцепторы – атомы с более низкой валентностью.

Наиболее распространенным полупроводником IV группы элементов таблицы Менделеева является германий Ge. Каждый атом Ge находится в центре правильной треугольной пирамиды, в вершинах которой располагаются четыре его соседа. Такую же кристаллическую решетку имеют кремний и алмаз. На рис. 1.66 изображена элементарная ячейка кристаллической решетки германия (в вершинах тетраэдра – атомы Ge).

Для наглядности спроектируем картину связей на плоскость (рис. 1.67). Двойными линиями изображены ковалентные связи между атомами германия. Каждый его атом отдает на связи с соседними атомами четыре валентных электрона. В области двойных линий с большой вероятностью можно найти два электрона.

Обсудим, что происходит с полупроводником, если в него добавить небольшое количество пятивалентной примеси – мышьяка (As). У мышьяка пять валентных электронов. Четыре из них связываются с соседними атомами германия по уже рассмотренной схеме, пятый электрон оказывается «лишним». При тепловом движении «лишние» электроны отрываются от ионов мышьяка, оставляя в узле решетки неподвижный положительный заряд $+|e|$ и обеспечивают проводимость. Атом мышьяка является донорным, так как при ионизации отдает свой электрон в зону проводимости.

Оценим энергию «рыхлой» химической связи пятого электрона с ионным остовом As^+ . Задача отыскания волновых функций и энергий «лишнего» (пятого) электрона подобна задаче об атоме водорода. Ионный остов As^+ играет роль протона, а пятый электрон подобен единственному электрону в атоме водорода (рис. 1.68).

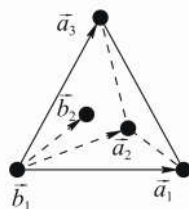


Рис. 1.66. Элементарная ячейка кристаллической решетки германия:

$\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ – векторы решетки Браве; $\vec{b}_1 = (0, 0, 0)$, $\vec{b}_2 = \frac{1}{4}(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$ – векторы, характеризующие положения атомов германия (черные шарики) в элементарной ячейке

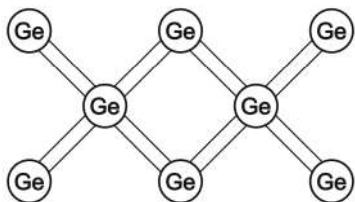


Рис. 1.67. Картина связей атомов Ge на плоскости

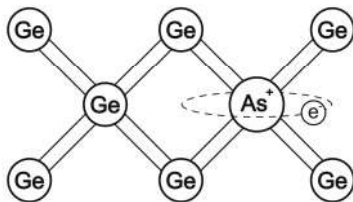


Рис. 1.68. Картина связей атомов Ge с атомом донорной примеси As

Если бы примесь находилась не внутри полупроводника, а в пустом пространстве, то энергия ионизации примеси была бы просто равна первому ионизационному потенциалу атома водорода, равному 13,6 эВ. Однако благодаря тому, что примесь находится в полупроводнике, энергия ионизации значительно уменьшается. Это происходит по следующим причинам.

1. Эффективная масса электронов в кристалле существенно отличается от массы свободного электрона.

2. Избыточный электрон в кулоновском поле примесного атома обладает потенциальной энергией $-e^2/\epsilon r$ (в системе СГС), где ϵ – диэлектрическая проницаемость ковалентного кристалла. Множитель $1/\epsilon$ ($\epsilon > 1$) учитывает экранирование кулоновских сил за счет электронной поляризации среды.

Специально подчеркнем, что в микроскопике описание экранирования взаимодействий между электроном и ионом в терминах диэлектрической проницаемости ϵ правомерно только для орбит электрона, достаточно больших по сравнению с межатомным расстоянием: $R_{\text{орб}} \gg a$. При этом движение электрона должно быть достаточно медленным: частота обращения электрона по орбите $\omega_{\text{орб}}$ должна быть много меньше характерной частоты ϵ_g/h энергетических переходов в полупроводнике. Только при таких условиях электрон «чувствует» усредненное поле кристалла.

Сформулированные условия хорошо выполняются для пентавалентных примесей, введенных в полупроводниковые кристаллы с ковалентными связями четырехвалентных атомов. Далее мы подтвердим это численными оценками.

Известно, что энергия связи электрона в атоме водорода

$$\epsilon_{\text{св}} = -\frac{e^4 m}{2\hbar^2}. \quad (1.271)$$

В нашем случае e^2 заменяется на e^2/ε , m – на m_e . Поэтому энергия ионизации донорной примеси в полупроводнике (отличается знаком от энергии связи) принимает следующий вид:

$$W_d = \frac{e^4 m_e}{2\varepsilon^2 \hbar^2} = \frac{m_e}{m\varepsilon^2} 13,6 \text{ эВ.} \quad (1.272)$$

Мы видим, что появляется дополнительный множитель.

Боровский радиус электрона в атоме водорода

$$a_B = \frac{\hbar^2}{m e^2}. \quad (1.273)$$

Следовательно, радиус орбиты электрона вокруг As^+

$$R_{\text{орб}} = \frac{\varepsilon \hbar^2}{m_e e^2} = \frac{\varepsilon m}{m_e} a_B. \quad (1.274)$$

Поскольку масса электрона в полупроводниках m_e меньше (приблизительно на порядок) массы свободного электрона, а относительная диэлектрическая постоянная на порядок больше:

$$\frac{m}{m_e} \sim 10, \quad \varepsilon \sim 10, \quad (1.275)$$

из (1.274) и (1.275) получаем

$$R_{\text{орб}} \approx 100 a_B \gg a_B. \quad (1.276)$$

Формула (1.276) оправдывает наш расчет, поскольку использование как полуклассической модели, так и макроскопической диэлектрической проницаемости основано на предположении, что радиус орбиты пятого электрона много больше межатомного расстояния.

Кроме того, из (1.275) и (1.272) заключаем, что энергия ионизации донора может уменьшаться в 1000 и более раз по сравнению со значением 13,6 эВ:

$$W_d \approx 0,013 \text{ эВ}, \quad \varepsilon_g \approx 1-2 \text{ эВ} \rightarrow W_d \ll \varepsilon_g. \quad (1.277)$$

Поэтому выполняется и условие медленности движения электрона по орбите:

$$\omega_{\text{орб}} \sim \frac{W_d}{\hbar} \ll \frac{\varepsilon_g}{\hbar}. \quad (1.278)$$

Для рассмотренной водородоподобной конфигурации зона проводимости играет роль сплошного спектра, поэтому энергия связи электрона с примесным атомом отсчитывается от дна зоны проводимости. Отсюда можно сделать вывод о том, что донорные примеси приводят к образованию дополнительных электронных уровней, энергия ϵ_d которых меньше энергии ϵ_c , отвечающей дну зоны проводимости. Причем разность энергий $\epsilon_c - \epsilon_d = W_d$ мала по сравнению с шириной запрещенной зоны.

Если каким-либо образом увеличить на W_d энергию электрона в примеси, то он перейдет на дно зоны проводимости, где его волновая функция уже не будет локализована около донорного атома. В полупроводниках с донорными примесями при достаточно низких температурах основными носителями заряда будут электроны. Такие полупроводники называют *полупроводниками n-типа*.

При высоких температурах становятся возможными переходы электронов из валентной зоны в зону проводимости, так что к примесной проводимости добавляется собственная.

Аналогичные рассуждения применимы к акцепторным примесям, валентность которых на единицу меньше валентности основного вещества. Например, атом бора (В) имеет только три валентных электрона. Он может укомплектовать свои ковалентные тетраэдрические связи с атомами основного вещества, лишь позаимствовав один электрон из связей Ge – Ge, образуя дырку в валентной зоне германия. Образовавшаяся дырка слабо связана с ионом В⁺. При наличии теплового возбуждения дырка легко разрывает связь с ионом, начинает принимать участие в проводимости полупроводника. Атом бора является акцептором, потому что превращается в ион В⁺, захватывая электрон из валентной зоны Ge (рис. 1.69). Полупроводники с акцепторными примесями называются *полупроводниками p-типа*. Основные носители заряда в них дырки.

Энергия связи положительной дырки и отрицательного иона В⁺ вычисляется аналогичным образом. В то же время на энергетической диаграмме энергия дырки возрастает при ее перемещении в область отрицательных энергий. Поэтому, в отличие от предыдущего случая, энергия связи дырки с примесным атомом оказывается положительной. Эта энергия мала по сравнению

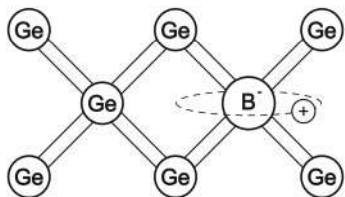
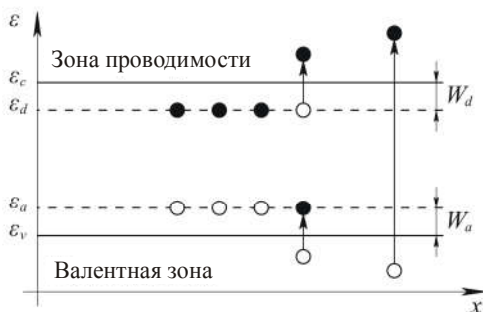


Рис. 1.69. Картина связей атомов Ge с атомом акцепторной примеси В

Рис. 1.70. Энергетическая диаграмма: $(\epsilon_c - \epsilon_d)$ – энергия ионизации электрона, локализованного на донорной примеси, $(\epsilon_a - \epsilon_v)$ – энергия связи дырки, локализованной вблизи акцепторной примеси

с шириной запрещенной зоны:

$$W_a = \frac{m_h e^4}{2\epsilon \hbar^2}. \quad (1.279)$$



С физической точки зрения, ионизация акцепторного атома заключается в перемещении электрона из валентной зоны на уровень ϵ_a , лежащий немного выше потолка валентной зоны: $\epsilon_a - \epsilon_v = W_a > 0$.

Формально тот же процесс можно представить как переход дырки с орбиты около иона B^- (из основного состояния энергией ϵ_a) в состояния сплошного спектра этой водородоподобной конфигурации, которые соответствуют валентной зоне полупроводника.

Общие выводы.

Примесные уровни энергии всегда лежат в запрещенной зоне вблизи потолка валентной зоны и дна зоны проводимости. При повышении температуры гораздо легче вызвать переход электрона в зону проводимости с донорного уровня или дырки в валентную зону с акцепторного уровня, чем переход электрона из валентной зоны в зону проводимости, как в случае собственных полупроводников (рис. 1.70).

Для создания новых полупроводниковых приборов с необходимыми электрическими свойствами нужно уметь управлять концентрациями электронов и дырок.

1.21. КОНЦЕНТРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА И ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ПРИМЕСНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Чтобы определить, сколько носителей тока может быть переброшено с примесных уровней путем теплового возбуждения, нужно знать среднее число электронов на этих уровнях.

Донорный уровень. Для определенности рассмотрим кристалл германия Ge (IV группа таблицы Менделеева) с примесью мышьяка

As (V группа). Пусть в единичном объеме образца находится N_d атомов мышьяка. Будем считать, что концентрация примеси мала, поэтому взаимодействием электронов, локализованных на разных атомах As, можно пренебречь.

Можно найти концентрацию электронов n_d , связанных с донорными примесями, просто умножив концентрацию доноров N_d на среднее число электронов $\bar{f}(\epsilon_d)$, локализованных на отдельной примеси:

$$n_d = N_d \bar{f}(\epsilon_d). \quad (1.280)$$

Ранее мы использовали функцию распределения Ферми – Дирака:

$$f(\epsilon_d) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\epsilon_d - \mu}{k_B T}\right) + 1}. \quad (1.281)$$

Но в данном случае следует воспользоваться исправленной функцией $\tilde{f}(\epsilon_d)$. Поясним причину.

Уровень каждого примесного атома может быть либо пустым, либо занятым одним электроном с произвольно направленным спином или же занят двумя электронами с противоположными спинами. Учет кулоновского отталкивания двух локализованных на примеси электронов столь сильно увеличивает энергию уровня, что нахождение двух электронов на одном уровне становится невозможным. С учетом этого обстоятельства среднее число электронов, локализованных на отдельном примесном атоме, равно

$$\tilde{f}(\epsilon_d) = \frac{1}{\frac{1}{2} \exp\left(\frac{\epsilon_d - \mu}{k_B T}\right) + 1}. \quad (1.282)$$

Доказательство формулы (1.282) приведено, например, в книге Ашкрофта и Мермина [2].

Поэтому из (1.280) и (1.282) получаем

$$n_d = \frac{N_d}{\frac{1}{2} \exp\left(\frac{\epsilon_d - \mu}{k_B T}\right) + 1}. \quad (1.283)$$

Акцепторный уровень. Аналогичным образом конфигурация, которая отвечает двум локализованным дыркам вблизи акцепторной примеси, имеет очень большую энергию из-за взаимного кулоновс-

кого отталкивания двух дырок и поэтому не реализуется. Учет этого обстоятельства приводит к модификации функции распределения дырок, локализованных на акцепторных примесях. В результате концентрация дырок, связанных с акцепторными примесями, определяется соотношением

$$p_a = \frac{N_a}{\frac{1}{2} \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_a}{k_B T}\right) + 1}. \quad (1.284)$$

Здесь N_a – число акцепторных атомов в единице объема образца.

Вернемся к примеру германия с примесью мышьяка. Для вычисления химического потенциала μ в этом случае служит уравнение, которое называется уравнением электронейтральности. Оно заменяет прежнее условие нормировки, которое в данной задаче непригодно, так как общее число электронов и дырок не фиксировано. При повышении температуры число электронов и дырок увеличивается в результате ионизации атомов примеси и атомов основного вещества. Воспользуемся тем, что в любом малом объеме вещества суммарный заряд всех частиц среды должен оставаться равным нулю.

Положительный заряд создают:

- 1) дырки;
- 2) ионы As^+ .

Отрицательный заряд создают только электроны. В силу закона сохранения заряда, имеем уравнение

$$n = p + N_d^+, \quad (1.285)$$

где N_d^+ – количество ионизированных атомов примеси в единице объема полупроводника; n – общая концентрация электронов; p – общая концентрация дырок.

Поскольку концентрация атомов донора равна N_d , то получим

$$N_d^+ = N_d - n_d, \quad (1.286)$$

где n_d – концентрация электронов, сохранившихся на донорных уровнях. Например, при $T = 0$ К имеем $N_d^+ = 0$. Примесь не ионизирована, поскольку $n_d = N_d$. Подставив (1.286) в (1.285), получим

$$n = p + N_d - n_d. \quad (1.287)$$

Исходя из (1.282) и (1.287) имеем

$$n = p + N_d(1 - \tilde{f}(\varepsilon_d)) = p + N_d \left[1 - \left(\frac{1}{2} \exp\left(\frac{\varepsilon_d - \mu}{k_B T}\right) + 1 \right)^{-1} \right]. \quad (1.288)$$

Это и есть условие электронейтральности.

Напомним общие формулы для вычисления концентраций электронов и дырок в любом полупроводнике:

$$n \approx N_{\text{np}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_c - \mu}{k_B T}\right), \quad (1.289)$$

$$p \approx N_{\text{вал}} \exp\left(-\frac{\mu - \varepsilon_v}{k_B T}\right). \quad (1.290)$$

Уравнения (1.288) – (1.290) определяют значение μ и концентрации электронов и дырок в полупроводниках с донорной примесью.

Полупроводники с донорной примесью

Наша задача – найти рабочие формулы для концентраций носителей заряда и химический потенциал μ в полупроводниках с донорной примесью.

Химический потенциал в общем случае зависит от ряда параметров:

$$\mu = \mu(m_e, m_h, T, N_d, \varepsilon_c, \varepsilon_v, \varepsilon_d). \quad (1.291)$$

Как говорилось ранее, общее число электронов и дырок не фиксировано, и при повышении температуры их число увеличивается. Поэтому химический потенциал нужно определять из условия электронейтральности. Аналитически разрешить уравнения (1.288) – (1.290) относительно μ невозможно, поэтому проанализируем предельные случаи.

I. Область высоких температур. При высоких температурах ионизируется вся примесь: $N_d^+ = N_d$, $\tilde{f} \approx 0$, поэтому соотношение (1.288) упрощается:

$$n = p + N_d. \quad (1.292)$$

Используем универсальное уравнение – закон действующих масс:

$$np = n_i^2 \rightarrow p = n_i^2 / n. \quad (1.293)$$

Из (1.292) и (1.293) получаем уравнение для вычисления n :

$$n^2 - nN_d - n_i^2 = 0. \quad (1.294)$$

Оно имеет два корня, но один из них лишний, так как его значение отрицательно. Остается одно решение:

$$n = \frac{N_d}{2} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{4n_i^2}{N_d^2}} \right). \quad (1.295)$$

1. Рассмотрим область сверхвысоких температур. Эта область определяется условием

$$\frac{4n_i^2}{N_d^2} \gg 1. \quad (1.296)$$

Из (1.293), (1.295) и (1.296) следует, что $n \approx n_i$, $p \approx n_i$ и, следовательно, химический потенциал выражается формулой

$$\mu = \mu_i = \frac{\varepsilon_c + \varepsilon_v}{2} + k_B T \ln \frac{N_{\text{вал}}}{N_{\text{пр}}} = \varepsilon_c - \frac{\varepsilon_g}{2} + k_B T \ln \frac{N_{\text{вал}}}{N_{\text{пр}}}. \quad (1.297)$$

Иными словами, концентрации электронов и дырок, а также химический потенциал при сверхвысоких температурах такие же, как в собственном полупроводнике. Это легко понять. При очень высоких температурах энергия теплового движения достаточна, чтобы перевести большое число электронов из валентной зоны в зону проводимости. Малое число электронов примеси не играет заметной роли.

2. Более низкие температуры характеризуются противоположным неравенством:

$$\frac{4n_i^2}{N_d^2} \ll 1. \quad (1.298)$$

Из (1.295) и (1.298) имеем:

$$n \approx N_d. \quad (1.299)$$

При более низких температурах источником электронов является примесь. Почти все электроны переходят в зону проводимости с примесного уровня. Концентрация неосновных носителей заряда – дырок и химический потенциал имеют вид

$$p \approx \frac{n_i^2}{N_d} = \frac{N_{\text{пр}} N_{\text{вал}}}{N_d} \exp \left(-\frac{\varepsilon_g}{k_B T} \right), \quad (1.300)$$

$$\mu = \varepsilon_c + k_B T \ln \frac{N_d}{N_{\text{пр}}}. \quad (1.301)$$

При сверхвысоких температурах химический потенциал (1.297) близок к значению, которое располагается в середине запрещенной зоны. С понижением температуры химический потенциал смещается от середины запрещенной зоны ко дну зоны проводимости (1.301).

II. Область сравнительно низких температур. В этом случае не все атомы примеси ионизируются, но их вклад велик, так что $n \gg p$. Поставщиком электронов в зону проводимости в основном являются примеси. Энергии теплового движения недостаточно, чтобы перебросить электроны из валентной зоны в зону проводимости, поэтому в валентной зоне мало дырок. В главном приближении можно считать, что

$$p \approx 0, \quad (1.302)$$

тогда уравнение (1.288) опять упрощается и принимает вид

$$n \approx N_d(1 - \tilde{f}(\varepsilon_d)), \quad (1.303)$$

или в более подробной форме записи

$$N_{\text{пр}} \exp\left(\frac{\mu - \varepsilon_c}{k_B T}\right) = N_d \frac{1}{1 + 2 \exp\left[(\mu - \varepsilon_d)/k_B T\right]}. \quad (1.304)$$

Соотношение (1.304) сводится к квадратному уравнению относительно неизвестной величины $\exp(\mu/k_B T)$. Поскольку экспонента не может быть отрицательной, то из двух корней остается один:

$$\exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) = \frac{1}{4} \exp\left(\frac{\varepsilon_d}{k_B T}\right) \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{8N_d}{N_{\text{пр}}} \exp\left(\frac{\varepsilon_c - \varepsilon_d}{k_B T}\right)}\right). \quad (1.305)$$

Для упрощения анализа обозначим

$$\frac{8N_d}{N_{\text{пр}}} \exp\left(\frac{\varepsilon_c - \varepsilon_d}{k_B T}\right) = a. \quad (1.306)$$

1. Рассмотрим верхнюю границу по температуре в низкотемпературной области, которая определяется условием $a \ll 1$. В выражении (1.305) разложим квадратный корень в ряд Тейлора и ограничимся двумя первыми членами разложения. В результате имеем

$$\exp\left(\frac{\mu}{k_B T}\right) \approx \frac{N_d}{N_{\text{пр}}} \exp\left(\frac{\varepsilon_c}{k_B T}\right), \quad (1.307)$$

$$\mu = \varepsilon_c + k_B T \ln \frac{N_d}{N_{\text{np}}}. \quad (1.308)$$

Подставив это значение μ в выражение для концентрации электронов (1.289), получим

$$n = N_{\text{np}} \exp \left[\frac{\mu - \varepsilon_c}{k_B T} \right] \approx N_d. \quad (1.309)$$

Концентрацию дырок находим из закона действующих масс:

$$p \approx \frac{n_i^2}{N_d} = \frac{N_{\text{np}} N_{\text{вал}}}{N_d} \exp \left(-\frac{\varepsilon_g}{k_B T} \right) \ll 1. \quad (1.310)$$

Как и ожидалось, она оказалась малой (при расчете предполагали $p \approx 0$). Таким образом, даже при умеренных температурах (порядка комнатной) концентрация электронов совпадает с концентрацией примеси. Полученные нами решения сшили на границе двух областей: области высоких и сравнительно низких температур.

В качестве примера рассмотрим образец кремния, взятый при комнатной температуре $T = 300$ К, который легирован донорной примесью. Типичные значения $N_d \sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $N_{\text{np}} \sim 2,2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ дают $k_B T \ln N_d / N_{\text{np}} \approx -0,14$ эВ, поэтому

$$\mu \approx (\varepsilon_c - 0,14) \text{ эВ}, \quad (1.311)$$

т. е. химический потенциал лежит ниже дна зоны проводимости на 0,14 эВ.

Поскольку для кремния $-\varepsilon_g/2 \approx -0,55$ эВ при температурах много выше комнатной, из (1.297) находим

$$\mu \approx (\varepsilon_c - 0,55) \text{ эВ}. \quad (1.312)$$

Таким образом, легирование и температура приводят к существенному сдвигу химического потенциала.

2. Рассмотрим область сверхнизких температур, которая определяется условием $a \gg 1$. В этой области $-1 + \sqrt{1+a} \approx \sqrt{a}$, поэтому

$$\exp \left(\frac{\mu}{k_B T} \right) = \sqrt{\frac{N_d}{2N_{\text{np}}}} \exp \left(\frac{\varepsilon_c + \varepsilon_d}{2k_B T} \right), \quad (1.313)$$

$$\mu = \frac{\varepsilon_c + \varepsilon_d}{2} + \frac{k_B T}{2} \ln \frac{N_d}{2N_{\text{np}}}. \quad (1.314)$$

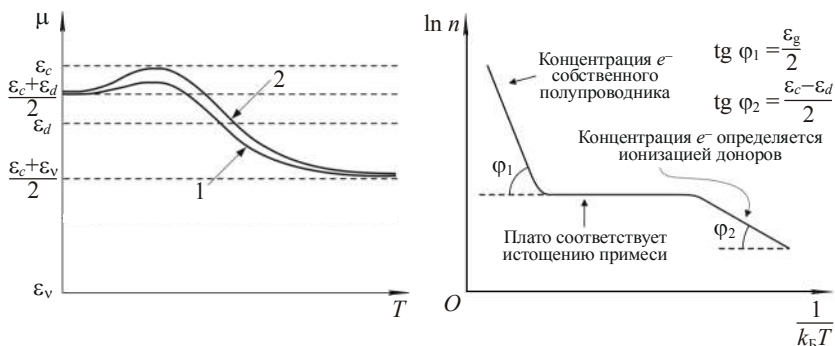


Рис. 1.71. Температурная зависимость химического потенциала для полупроводников с донорной примесью:

1 – концентрации донорной примеси N_{d1} , 2 – концентрации примеси N_{d2} , причем $N_{d2} > N_{d1}$

Рис. 1.72. Зависимость от температуры концентрации основных носителей заряда в полупроводнике n -типа

При $T \approx 0$ К химический потенциал сдвигается к середине между дном зоны проводимости и уровнем ε_d . При температуре, превышающей абсолютный нуль, появляется локальный максимум, который описывается вторым слагаемым в формуле (1.314) для химического потенциала. Дело в том, что в ней второе слагаемое не является линейной функцией температуры (хотя $N_d = \text{const}$, $N_{np} = N_{np}(T)$). Локальный максимум химического потенциала (1.315) лежит в интервале $((\varepsilon_c + \varepsilon_d)/2, \varepsilon_c)$.

Концентрации электронов и дырок в области сверхнизких температур:

$$n = \sqrt{\frac{N_{np} N_d}{2}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_c - \varepsilon_d}{2k_B T}\right), \quad (1.315)$$

$$p = n_i^2 / n. \quad (1.316)$$

Полученные асимптотические формулы позволяют построить зависимости химического потенциала и концентрации электронов от температуры для полупроводников с донорной примесью (рис. 1.71 и 1.72).

1.22. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Поскольку электронов и дырок в полупроводниках мало, их вклад в теплоемкость и теплопроводность также мал. В значительной степе-

ни перечисленные свойства определяются кристаллической решеткой. Остановимся подробнее на электропроводности полупроводников.

Электросопротивление полупроводников, как и металлов, обусловлено рассеянием носителей заряда на дефектах и колебаниях решетки либо на примесях. При низких температурах рассеяние носителей заряда в полупроводниках происходит на примесях. С повышением температуры проявляется и начинает играть все более возрастающую роль рассеяние на колебаниях решетки.

Оценим проводимость полупроводников в рамках полуклассической модели. При этом учтем следующие моменты.

1. Распределения дырок и электронов подчиняются закону Максвелла – Больцмана.

2. Энергии электронов и дырок в полупроводниках аппроксимируются квадратичными формами, характерными для свободных частиц, такими, что можно ввести понятие массы.

Вследствие этих причин электроны и дырки в полупроводниках подчиняются законам классической физики, в частности, квазиклассические уравнения движения электронов и дырок в полупроводниках сводятся к уравнениям Ньютона. Столкновения носителей заряда с различными рассеивателями опишем феноменологически, как это делал Друде.

Уравнение Ньютона для электронов в зоне проводимости с учетом релаксации выглядит следующим образом:

$$m_e \dot{\vec{V}}_e = -|e| \vec{E} - m_e \vec{V}_e / \tau_e. \quad (1.317)$$

Второе слагаемое в правой части (1.317) моделирует потери импульса, связанные с механизмами рассеяния (τ_e – время релаксации электронов).

Аналогичное уравнение можно записать для дырок в валентной зоне:

$$m_h \dot{\vec{V}}_h = |e| \vec{E} - m_h \vec{V}_h / \tau_h. \quad (1.318)$$

В стационарном состоянии $\dot{\vec{V}}_h = \dot{\vec{V}}_e = 0$. Поэтому из (1.317), (1.318) можно найти дрейфовые скорости носителей заряда:

для электронов

$$\vec{V}_e = -|e| \frac{\tau_e}{m_e} \vec{E}, \quad (1.319)$$

для дырок

$$\vec{V}_h = |e| \frac{\tau_h}{m_h} \vec{E}. \quad (1.320)$$

Найдем плотность тока

$$j = -|e|n\vec{V}_e + |e|p\vec{V}_h = \sigma\vec{E}, \quad (1.321)$$

где удельная электропроводимость среды

$$\sigma = e^2 \left(\frac{n\tau_e}{m_e} + \frac{p\tau_h}{m_h} \right). \quad (1.322)$$

В коэффициент проводимости (1.322) входит зависимость от температуры через время релаксации и концентрацию носителей. При комнатных температурах время релаксации в полупроводниках зависит от температуры следующим образом:

$$\tau \sim T^{-3/2}.$$

Однако больший вклад дает температурная зависимость концентрации носителей заряда – электронов и дырок.

Собственные полупроводники. Для собственных полупроводников $n_i = p_i$, поэтому коэффициент электропроводности имеет вид

$$\sigma = n_i(T)(\tau_e/m_e + \tau_h/m_h). \quad (1.323)$$

Множитель $n_i(T)$ выражает основную зависимость от температуры; эта зависимость носит экспоненциальный характер

$$n_i(T) \sim \exp(-\varepsilon_g/2k_B T),$$

поэтому

$$\ln \sigma \sim -\frac{\varepsilon_g}{2k_B T} + \text{const}^*. \quad (1.324)$$

Здесь символ const^* означает величину, слабо зависящую от температуры. Для германия множитель $\exp(-\varepsilon_g/k_B T)$ при изменении температуры от 100 до 700 К меняется в 10^{30} раз.

Примесные полупроводники. Для донорного полупроводника $n \gg p$, поэтому коэффициент электропроводности имеет вид

$$\sigma \approx e^2 \frac{n\tau_e}{m_e} \Rightarrow \ln \sigma \sim \ln n + \text{const}^*. \quad (1.325)$$

Зависимость функции $\ln n$ от температуры мы уже обсуждали.

Электропроводность дает важную информацию о полупроводниках. Измеряя электропроводность, можно оценить ширину запрещенной зоны ε_g , энергию донорных уровней ε_d и даже оценить концентрацию донорных атомов N_d (см. рис. 1.72).

1.23. ВЫПРЯМЛЯЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ p – n -ПЕРЕХОДА. УПРОЩЕННЫЙ РАСЧЕТ ВОЛЬТ-АМПЕРНОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИОДА

Создадим контакт из двух полупроводников с разными типами проводимости: p -типа и n -типа (рис. 1.73). Для этого введем в правую часть кристалла при его выращивании донорную примесь, а в левую – акцепторную. При такой технологии изготовления ширина перехода между p - и n -областями оказывается порядка 10^{-4} см.

Будем считать, что температуры умеренно высоки так, что слева имеется много свободных дырок и их концентрация совпадает с концентрацией акцепторной примеси ($p \approx N_a$), а справа – много электронов и их концентрация равна концентрации донорной примеси ($n \approx N_d$). Это область температур, близких к комнатной. Кроме основных носителей зарядов, в каждой из областей есть неосновные носители с зарядом противоположного знака, образующихся за счет перескоков электронов из валентной зоны в зону проводимости. Такие переходы дают пару электрон – дырка. Для возбуждения каждой пары требуется большая тепловая энергия, порядка ширины щели ($\epsilon_c - \epsilon_v$), поэтому неосновных носителей заряда мало. Однако они важны для дальнейшего анализа.

Сначала рассмотрим полупроводники p - и n -типов по отдельности, а затем приведем в контакт и обсудим, что изменится.

Полупроводник p -типа. На акцепторный уровень перешли электроны из валентной зоны, в результате чего в ней образовалось много основных носителей заряда – дырок (рис. 1.74). В зоне проводимости присутствует лишь малое число электронов, которые перешли туда из валентной зоны (это неосновные носители заряда).

Хотя на рисунке на одном уровне энергии изображено много одинаковых носителей заряда, это не противоречит принципу Паули. Носители заряда отличаются координатами x , которые являются квантовыми числами для электронов и дырок. Электроны (дырки) имеют одинаковую энергию, но у них разные координаты и, следовательно, разные квантовые числа.

Полупроводник n -типа. Здесь имеется донорный уровень, с которого электроны «перепрыгивают» в зону проводимости, где становятся основными носителями заряда (см. рис. 1.74). Возможны

Рис. 1.73. Контакт двух полупроводников p -типа и n -типа. Концентрации носителей совпадают с концентрациями примесей

p -тип $p \approx N_a$	n -тип $n \approx N_d$
-----------------------------	-----------------------------

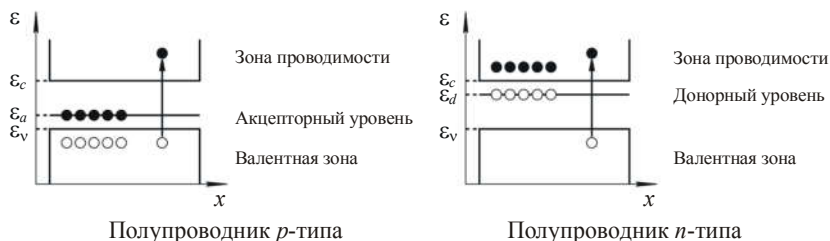


Рис. 1.74. Энергетические диаграммы для изолированных полупроводников: светлые кружки – дырки, черные – электроны

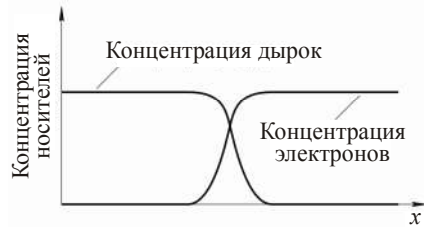
также переходы электронов из валентной зоны полупроводника в зону проводимости. Такие переходы дают малое число неосновных носителей заряда – дырок в валентной зоне для полупроводника *n*-типа.

Теперь обсудим, что происходит при контакте полупроводников *p*- и *n*-типов (см. рис. 1.73). Слева много дырок и мало электронов, справа наоборот. В целом половинка *p*-типа электронейтральна, потому что заряд дырок компенсируется зарядом тех отрицательных ионов, от которых оторвались дырки. Аналогично в полупроводнике *n*-типа: отрицательный заряд электронов компенсируется положительным зарядом ионов, зафиксированных в узлах решетки. Ионы двигаться не могут, а электроны и дырки подвижны. Начинается диффузия дырок слева направо, а электронов справа налево. При этом сразу нарушается электронейтральность. Если дырки ушли из *p*-области в *n*-область, то в *p*-области «обнажились» отрицательные ионы. Аналогично, при диффузии электронов из *n*-области в *p*-область в *n*-области остаются неподвижные положительные ионы примеси.

Следовательно, в узкой приграничной области возникает электрическое поле, которое направлено так, что препятствует дальнейшему прохождению диффузии. Диффузия останавливается электрическим полем двойного электрического слоя, который образовали заряды ионов примеси. Устанавливается динамическое равновесие: сколько электронов (дырок) уходит за счет диффузии, столько возвращается назад электрическим полем двойного слоя (рис. 1.75). При тепловом равновесии суммарный электрический ток через *p*–*n*-переход равен нулю.

Вне области перехода электронейтральность образца не нарушена и электрического поля нет. В области контакта полупроводников наблюдается скачок электростатического потенциала $\Delta\varphi$ (рис. 1.76).

Рис. 1.75. Распределение электронов и дырок в полупроводниках, приведенных в контакт. Точка пересечения кривых соответствует месту контакта проводников



Важное замечание. В состоянии термодинамического равновесия при контакте двух проводников химический потенциал должен быть постоянен во всех точках кристалла (это требование термодинамики).

Выравнивание химического потенциала связано с изменением энергий электронов и дырок под влиянием внутреннего электростатического поля $\vec{E}_{\text{внутр}}$. Обсудим этот момент детальнее (сравни рис. 1.77 и 1.78).

Энергию электронов будем отсчитывать от энергии ε_c , т. е. от дна зоны проводимости. Тогда, чтобы найти энергию электрона, из текущей энергии ε нужно отнять ε_c и учесть энергию взаимодействия электрона с внутренним электростатическим полем: $-|e|\varphi(x)$. Потенциал φ , а значит и электростатическая энергия, определены с точностью до постоянной. Примем электростатическую энергию электронов в n -области, вдали от p – n -перехода (при $x \rightarrow +\infty$) равной нулю. Тогда энергия электронов при конечных x имеет вид

$$\varepsilon_{\text{электрон}} = \varepsilon - \varepsilon_c - |e|[\varphi(x) - \varphi(+\infty)]. \quad (1.326)$$

Это энергия электронов с учетом электростатического внутреннего поля. Изгибание зоны проводимости вызвано тем, что потенциальная энергия электронов в p -области больше, чем в n -области.

Энергия дырок отсчитывается в обратном направлении оси ε от уровня ε_v . Учитывая, что дырки имеют положительный заряд, получаем

$$\varepsilon_{\text{дырки}} = \varepsilon_v - \varepsilon + |e|[\varphi(x) - \varphi(-\infty)]. \quad (1.327)$$

Мы считаем, что электростатическая энергия дырки в p -области при $x \rightarrow -\infty$ равна нулю. Заметим, что для электронов и дырок выбраны

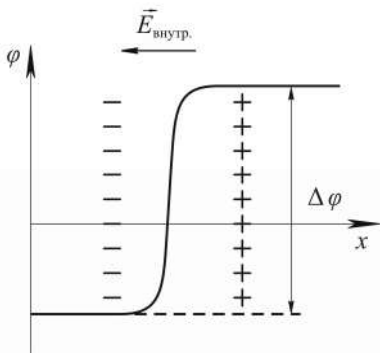


Рис. 1.76. Зависимость электрического потенциала от координат.

Значки «-» и «+» соответствуют зарядам ионов. Внутреннее электрическое поле $\vec{E}_{\text{внутр}}$ направлено справа налево. Оно существует только в узком переходном слое



Рис. 1.77. Положение химического потенциала на энергетических диаграммах для изолированных полупроводников p -типа и n -типа

разные уровни отсчета энергии. В этом нет противоречия, так как для зоны проводимости и валентной зоны мы используем разные способы описания.

За счет дополнительных поправок $\pm |e|\phi(x)$ уровни энергии электронов и дырок искривляются до тех пор, пока химические потенциалы p - и n -областей не уравниваются (рис. 1.78 и формулы (1.326, 1.327)).

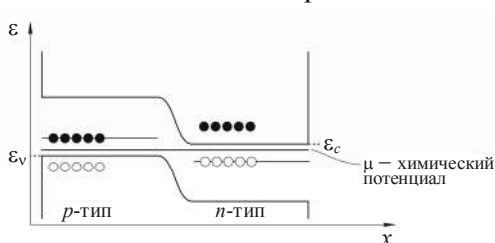
Отметим, что на рис. 1.78 значения ϵ_c и ϵ_v при $x \rightarrow +\infty$ и $x \rightarrow -\infty$ остаются теми же, что были у полупроводников p - и n -типов до их контакта.

Проанализируем состояние динамического равновесия в области p - n -перехода, причем сконцентрируем внимание на дырках. Для электронов рассуждения аналогичны.

1. Даже при тепловом равновесии в отсутствие внешнего поля существует слабый ток дырок из n -области в p -область. Этот ток называют током генерации дырок I_h . Он обусловлен неосновными носителями заряда.

На рис. 1.79 либо в области 1, либо в области 2 за счет тепловых флуктуаций рождаются пары электрон – дырка. Они образуются в результате переброса электронов из валентной зоны в зону проводимости.

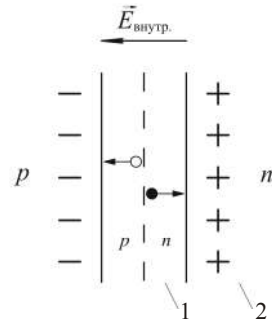
Если рождение пар электрон – дырка происходит в области 2, то для описания тока генерации надо дополнительно учитывать диффузию дырок из области 2



в область 1. Для простоты будем считать, что рожде-

Рис. 1.78. Энергетическая диаграмма и положение химического потенциала для полупроводников, приведенных в контакт

Рис. 1.79. Области 1 и 2 полупроводника n -типа, близкие к границе раздела полупроводников. Штриховая линия – граница между p - и n -полупроводниками; « $\leftarrow$ » и « $\rightarrow$ » – отрицательные и положительные ионы



ние пар электрон – дырка происходит только в области 1, внутри двойного слоя. Тогда силами внутреннего электростатического поля дырка мгновенно перебрасывается из полупроводника n -типа в полупроводник p -типа, а электрон перемещается в область 2. Здесь речь идет только о неосновных носителях заряда. Именно неосновные носители заряда обуславливают ток генерации дырок. Важно, что ток генерации не зависит от внешнего потенциала V , так как последний не оказывает заметного влияния на внутреннее электрическое поле приконтактной области. Отметим также, что в принятой системе координат ток генерации дырок отрицателен:

$$I_h^{\text{gen}}(V) \approx I_h^{\text{gen}}(0) < 0.$$

2. Помимо тока генерации, существует ток рекомбинации. Он связан с током дырок из p -области в n -область (пока мы следим лишь за дырками). Из p -области дырки двигаются против внутреннего поля, поэтому они могут попасть в n -область только при условии, что их кинетическая энергия больше высоты потенциального барьера. Название тока связано с дальнейшей судьбой дырок в n -области – в конечном счете, дырки рекомбинируют с электронами.

При тепловом равновесии и внешнем потенциале $V = 0$ суммарный ток через контакт равен нулю:

$$I_h^{\text{gen}}(0) + I_h^{\text{rec}}(0) = 0.$$

Ток генерации отрицателен, а ток рекомбинации положителен. Отсюда получаем

$$I_h^{\text{rec}}(0) = -I_h^{\text{gen}}(0) = |I_h^{\text{gen}}(0)|.$$

В отличие от тока генерации, ток рекомбинации чувствителен к внешней разности потенциалов V . Изменение тока рекомбинации дырок определяется бoльцмановским множителем:

$$I_h^{\text{rec}}(V) = I_h^{\text{rec}}(0) \exp \left| -\frac{\Delta E}{k_B T} \right|. \quad (1.328)$$

Здесь $\Delta E = -|e|V$ – дополнительный потенциальный барьер для дырок, который связан с наличием внешнего электрического поля. Внешний потенциал V далее выбран так, что при $V > 0$ потенциальный барьер для дырок за счет внешнего поля понижается на величину $\Delta E = -|e|V > 0$. В конечном счете получаем

$$I_h^{\text{rec}}(V) = I_h^{\text{rec}}(0) \exp \left[\frac{|e|V}{k_B T} \right].$$

Для пояснения происхождения формулы напомним, что дырки подчиняются законам классической статистической физики. Поэтому больцмановский множитель определяет изменение числа дырок в единице объема кристалла при наличии внешнего потенциального поля:

$$p(V) = p(0) \exp \left[\frac{|e|V}{k_B T} \right].$$

Отсюда ток рекомбинации равен

$$I_h^{\text{rec}}(V) = |e| p(V) v_h = |e| p(0) v_h \exp \left[\frac{|e|V}{k_B T} \right] \equiv I_h^{\text{rec}}(0) \exp \left[\frac{|e|V}{k_B T} \right],$$

где v_h – скорость дырок.

Учтем, что $I_h^{\text{rec}}(0) = |I_h^{\text{gen}}(0)|$, тогда:

$$I_h^{\text{rec}}(V) = |I_h^{\text{gen}}(0)| \exp \left[\frac{|e|V}{k_B T} \right].$$

Найдем полный ток дырок через контакт. Поскольку $I_h^{\text{gen}}(0) = -|I_h^{\text{gen}}(0)|$, получим

$$I_h = I_h^{\text{gen}}(V) + I_h^{\text{rec}}(V) = -|I_h^{\text{gen}}(0)| + |I_h^{\text{gen}}(0)| \exp \left[\frac{|e|V}{k_B T} \right] = |I_h^{\text{gen}}(0)| \left\{ \exp \left[\frac{|e|V}{k_B T} \right] - 1 \right\}. \quad (1.329)$$

При выводе формулы считали разность потенциалов $V > 0$, если она увеличивает потенциал p -области и уменьшает его в n -области.

Обсудим теперь ток электронов через p – n -переход. Электроны имеют заряд, противоположный заряду дырок. Поэтому направления движения электронов в токах рекомбинации и генерации противоположны соответствующим направлениям движения дырок. В то же время сами токи генерации и рекомбинации электронов совпадают по направлению с токами генерации и рекомбинации дырок. Важ-

но, что потенциальный барьер через p – n -переход уменьшается на $|e|V$ при $V > 0$, как для электронов, так и для дырок. Вдоль оси ε энергии электронов и дырок отсчитываются в противоположных направлениях, поэтому электронам для того, чтобы пройти из n -области в p -область, нужно преодолеть такой же барьер, что и дыркам при переходе из p -области в n -область. Рассмотрение тока электронов через p – n -переход дает формулу, близкую к (1.329):

$$I_e = |I_e^{\text{ген}}(0)| \left[\exp \left(\frac{|e|V}{k_B T} \right) - 1 \right]. \quad (1.330)$$

Обсудим изменение энергетического спектра электронов и дырок, а также изменение химического потенциала системы в случае, когда к p – n -переходу приложена внешняя разность потенциалов V . Концентрации носителей заряда в области контакта полупроводников меньше, чем в однородных областях. Следовательно, переходная область обладает гораздо более высоким сопротивлением, и можно считать, что все падение напряжения приходится на область контакта полупроводников. В результате при наложении внешнего напряжения контактная разность потенциалов становится равной $(\Delta\phi - V)$. Соответственно высота потенциального барьера как для электронов, так и для дырок понижается до величины $|e|(\Delta\phi - V)$ в случае $V > 0$ и возрастает до значения $|e|(\Delta\phi + |V|)$ при $V < 0$ (рис. 1.80).

Отметим, что разность химических потенциалов у p - и n -частей полупроводника при этом должна быть равна $|e|V$. Действительно, химический потенциал представляет собой энергию, на которую увеличивается энергия системы при добавлении к ней одного электрона, а энергия, затрачиваемая на перенос электрона из p -области в n -область, равна $|e|V$ (с учетом знака V).

Используя формулы (1.329) и (1.330), находим полный ток электронов и дырок через p – n -переход:

$$I = I_h + I_e = \left(|I_h^{\text{ген}}(0)| + |I_e^{\text{ген}}(0)| \right) \left[\exp \left(\frac{|e|V}{k_B T} \right) - 1 \right]. \quad (1.331)$$

Видно, что через p – n -переход течет большой ток, когда $V > 0$, т. е., когда к p -области подключен плюс батареи, а к n -области – минус (рис. 1.81). При другой полярности подключения батареи $V < 0$ и $\left\{ \exp \left[|e|V / k_B T \right] - 1 \right\} \approx -1$. В результате ток через контакт определяется лишь малыми токами генерации:

$$I \approx - \left(|I_h^{\text{ген}}(0)| + |I_e^{\text{ген}}(0)| \right).$$



Рис. 1.80. Искривление краев энергетических зон и химический потенциал p - n -перехода при наличии внешнего напряжения:
 a – в отсутствии напряжения; b – с приложенным отпирающим $V > 0$ напряжением; c – при запирающем $V < 0$ напряжении

Напомним, что токи генерации электронов и дырок связаны с неосновными носителями заряда, концентрацию которых легко найти из закона действующих масс: $pn = n_i^2$.

Например, в полупроводнике n -типа известна концентрация электронов: $n \approx N_d$. Поэтому концентрация дырок будет $p = \frac{n_i^2}{N_d} \sim \exp\left[-\frac{\varepsilon_g}{k_B T}\right]$. В p -области $p \approx N_a$ и, следовательно, $n = \frac{n_i^2}{N_a} \sim \exp\left[-\frac{\varepsilon_g}{k_B T}\right]$.

Поскольку концентрации неосновных носителей с точностью до множителя, который слабо зависит от температуры, пропорциональны $\exp\left[-\frac{\varepsilon_g}{k_B T}\right]$, токи генерации можно аппроксимировать выражением

$$|I_h^{\text{gen}}(0)| + |I_e^{\text{gen}}(0)| = I_0 \exp\left[-\frac{\varepsilon_g}{k_B T}\right].$$

Здесь коэффициент I_0 настолько слабо зависит от температуры, что можно считать $I_0 = \text{const}$.

В результате, вольт-амперная характеристика p - n -перехода (диода) (1.331) приобретает вид (рис. 1.82)

$$I = I_0 \exp\left[-\frac{\varepsilon_g}{k_B T}\right] \left(\exp\left[\frac{|e|V}{k_B T}\right] - 1 \right). \quad (1.332)$$

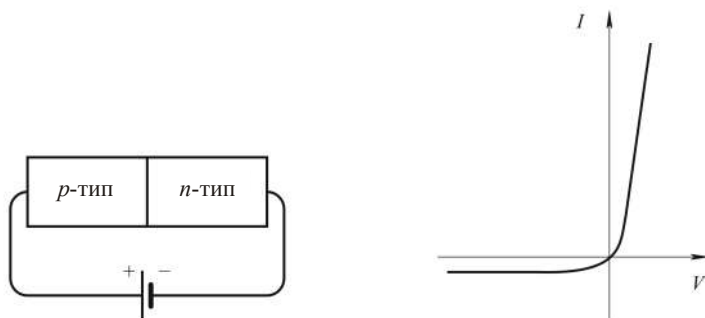


Рис. 1.81. Подключение p – n -перехода в «пропускном» направлении ($V > 0$):
к p -области подключен плюс батареи, а к n -области – минус

Рис. 1.82. Вольт-амперная характеристика p – n -перехода

При малых $V > 0$ справедлив закон Ома $I \sim V$. При больших положительных V закон Ома нарушается. Через p – n -переход течет большой прямой ток.

При $V < 0$ ток через переход изменяется только в области малых $|V|$, а затем быстро достигает насыщения:

$$I = I_{\text{насыщен}} = -I_0 \exp \left[-\frac{\varepsilon_g}{k_B T} \right] = \text{const.}$$

Если быть точным, то насыщение будет довольно условным, так как при дальнейшем уменьшении V кривая претерпит серьезные изменения, после чего наступит пробой диода. Отметим, что на участках с критическими значениями напряжения работают многие стабилитроны. Обратный ток через p – n -переход в тысячи раз меньше прямого тока.

Глава 2. КОЛЕБАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

2.1. ДИНАМИКА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ В ГАРМОНИЧЕСКОМ ПРИБЛИЖЕНИИ

Ранее мы предполагали, что ионы кристалла образуют фиксированную, неподвижную решетку. В классической теории такая модель может быть справедливой лишь при нулевой температуре (при $T = 0$ К). При $T \neq 0$ К каждый ион имеет некоторую тепловую энергию и должен совершать колебания около своего положения равновесия.

В квантовой теории модель статической решетки неверна даже при $T = 0$ К, поскольку, согласно принципу неопределенностей, ионы не могут быть строго локализованы.

Перечислим основные случаи, когда колебания решетки важны.

1. Способность ионов совершать колебания около положений равновесия определяет все равновесные свойства твердого тела, в которые не вносят вклад электроны. Например, динамика решетки проявляется в диэлектриках, где электроны находятся в заполненных зонах, и потому пассивны. Диэлектрики проводят не только тепло, но и звук в форме вибраций ионной решетки. В модели статической решетки диэлектрики были бы акустическими изоляторами.

2. Динамика решетки важна, когда с ней связаны механизмы переноса энергии в твердом теле и взаимодействия между электронами. Например, сопротивление, теплопроводность металлов (при комнатной температуре) находят объяснение в теории рассеяния электронов на колебаниях решетки. Объяснение сверхпроводимости металлов при сверхнизких температурах связано с тем обстоятельством, что колебания решетки приводят к слабому притяжению между электронами.

3. Колебание решетки играет роль в отклике твердого тела на любое зондирующее излучение, влияющее на ионы (видимый свет, рентгеновские лучи, нейтроны). Колебания решетки уменьшают амплитуду брэгговских максимумов, создают фон рассеянного излучения.

Напомним математическое описание статического кристалла. Мы считали, что трехмерный кристалл составлен из элементарных ячеек, каждая из которых представляет собой параллелепипед, построенный на трех некопланарных векторах $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$. Для описания любой кристаллической структуры нужно построить решетку из ма-

тематических точек – решетку Браве. Положения точек в решетке Браве задаются векторами

$$\vec{R}^l = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3, \quad (2.1)$$

где l_i – целые числа. Далее с помощью набора из трех чисел l_i будем нумеровать элементарные ячейки решетки Браве.

Для решеток с базисом положения реальных атомов внутри элементарной ячейки определяются векторами $\vec{R}_k$, где $k = 1, 2, \dots, r$. В конечном счете положение в пространстве атома из l -й элементарной ячейки с номером k в ней определяется вектором

$$\vec{R}_k^l = \vec{R}_k + \vec{R}^l. \quad (2.2)$$

Объем элементарной ячейки имеет вид

$$V_a = \vec{a}_1 \cdot [\vec{a}_2 \times \vec{a}_3]. \quad (2.3)$$

Любую функцию с периодичностью решетки Браве $f(\vec{R}^l + \vec{r}) = f(\vec{r})$ можно разложить в ряд Фурье:

$$f(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} f_{\vec{K}} \exp(i\vec{K} \cdot \vec{r}). \quad (2.4)$$

Коэффициенты $f_{\vec{K}}$ в разложении (2.4) определяются выражением

$$f_{\vec{K}} = \frac{1}{V_a} \int_{V_a} f(\vec{r}) \exp(-i\vec{K} \cdot \vec{r}) d^3\vec{r},$$

где интегрирование производится по объему V_a элементарной ячейки решетки Браве. Векторы $\vec{K}$ имеют следующий вид:

$$\vec{K} = n_1 \vec{b}_1 + n_2 \vec{b}_2 + n_3 \vec{b}_3, \quad (2.5)$$

где n_i – целые числа, $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ – векторы обратной решетки:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{V_a} [\vec{a}_2 \times \vec{a}_3], \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{V_a} [\vec{a}_3 \times \vec{a}_1], \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{V_a} [\vec{a}_1 \times \vec{a}_2]. \quad (2.6)$$

Перечислим основные свойства обратной решетки.

1. Объем элементарной ячейки обратной решетки

$$V_b = \vec{b}_1 \cdot [\vec{b}_2 \times \vec{b}_3] = (2\pi)^3 / V_a. \quad (2.7)$$

2. Прямая решетка и обратная решетки являются взаимно обратными по отношению друг к другу.

3. Каждый вектор $\vec{K}$ обратной решетки перпендикулярен бесконечному набору плоскостей, проходящих через узлы прямой решетки Браве.

4. Расстояние d между соседними кристаллографическими плоскостями с нормалью $\vec{K}$ определяется формулой

$$d = \frac{2\pi}{|\vec{K}|} n_0, \quad (2.8)$$

где n_0 – наибольший общий делитель чисел n , задающих $\vec{K}$ (2.5).

Отказавшись от искусственного предположения о неподвижных ионах, расположенных в точках с радиус-векторами $\vec{R}_\kappa^l$, будем использовать два более слабых предположения.

1. Будем считать, что атомы (ионы) кристалла могут смещаться из положений $\vec{R}_\kappa^l$ на векторы $\vec{U}\left(\begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix}\right)$. Положение κ -го атома в l -й элементарной ячейке определяется вектором

$$\vec{R}_\kappa^l + \vec{U}\left(\begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix}\right). \quad (2.9)$$

Вектор $\vec{R}_\kappa^l$ не зависит от времени и характеризует среднее положение атома, вектор $\vec{U}\left(\begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix}\right)$ зависит от времени и определяет колебания конкретного атома кристалла около положения равновесия (рис. 2.1).

2. Примем, что типичные отклонения каждого атома кристалла от его положения равновесия малы по сравнению с расстоянием a между соседними атомами:

$$\left| \vec{U}\left(\begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix}\right) \right| \ll a. \quad (2.10)$$

Предположение 1 позволяет объяснить наблюдаемую кристаллическую структуру твердых тел, ибо оно означает, что, несмотря на движение ионов в твердом теле, сохраняется решетка Браве, относительно которой описываются, однако, не мгновенные, а усредненные положения ионов. Заметим, что, хотя это предположение допускает самые различные движения ионов, оно не разрешает их диффузии, поскольку мы считаем, что каждый ион совершает колебания относительно одного определенного узла. Подобное предположение не вносит серьезных ограничений, за исключением случаев, когда появляется вероятность взаимного обмена равновесными положениями ионов.

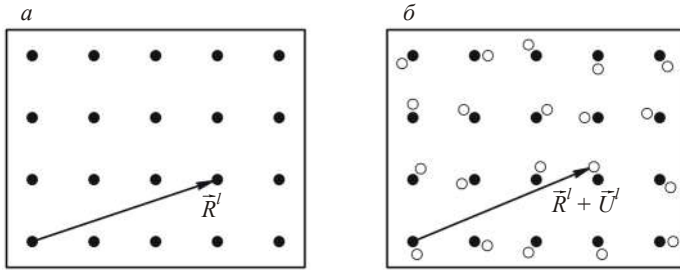


Рис. 2.1. Двумерный кристалл с решеткой без базиса.

Точки решетки Браве задаются векторами $\vec{R}^l$ и совпадают со средними положениями ионов кристалла (a). Одно из мгновенных положений ионов (б): ион из узла с радиус-вектором $\vec{R}^l$ сместился в точку с радиус-вектором $\vec{R}^l + \vec{U}^l$.

К предположению 2 мы обращаемся потому, что оно ведет к простой теории — гармоническому приближению, позволяющему получить точные количественные результаты. Часто эти результаты прекрасно согласуются с наблюдаемыми свойствами твердого тела.

Запишем полную кинетическую энергию решетки. Пусть атом элементарной ячейки с номером k имеет массу M_k . Тогда кинетическая энергия решетки

$$T = \frac{1}{2} \sum_{l,k,\alpha} M_k \dot{U}_\alpha^2 \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} \right), \quad (2.11)$$

где индекс $\alpha = 1, 2, 3$ нумерует составляющие вектора $\vec{U} \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} \right)$.

Предположим, что полная потенциальная энергия кристалла Φ зависит только от мгновенных положений атомов. Это приближение нуждается в пояснении. Потенциальная энергия, вообще говоря, должна зависеть от координат всех частиц, составляющих кристалл: ионов и электронов. Однако массы электронов много меньше масс ионов. Электроны подвижны, и мы считаем, что они успевают «приспособиться» к движению ионов. Поэтому потенциальная энергия и предполагается функцией только координат ионов (атомов) кристалла:

$$\Phi = \Phi \left(\left\{ \vec{R}_k^l + \vec{U} \left(\begin{matrix} l \\ k \end{matrix} \right) \right\} \right). \quad (2.12)$$

Предполагая, что электроны следуют за ионами, мы, по сути, пренебрегаем энергообменом между электронной и ионной подсистемами.

темами кристалла. Поэтому рассматриваемое приближение называют *адиабатическим*. Далее энергообмен между электронами и решеткой кристалла учтем с помощью теории возмущений.

Поскольку потенциальная энергия Φ достигает минимума, когда все векторы $\vec{U}\left(\begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix}\right)$ обращаются в нуль, воспользуемся стандартной теорией малых колебаний и разложим функцию Φ вблизи положения равновесия в степенной ряд:

$$\begin{aligned} \Phi\left(\left\{\vec{R}_{\kappa}^l + \vec{U}\left(\begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix}\right)\right\}\right) &= \Phi\left(\left\{R_{\kappa}^l\right\}\right) + \sum_{l, \kappa, \alpha} \Phi_{\alpha}\left(\begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix}\right) U_{\alpha}\left(\begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix}\right) + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\substack{l', \kappa', \alpha' \\ l, \kappa, \alpha}} \Phi_{\alpha\alpha'}\left(\begin{smallmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{smallmatrix}\right) U_{\alpha}\left(\begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix}\right) U_{\alpha'}\left(\begin{smallmatrix} l' \\ \kappa' \end{smallmatrix}\right) + \dots \end{aligned} \quad (2.13)$$

Постоянное слагаемое $\Phi\left(\left\{\vec{R}_{\kappa}^l\right\}\right)$ для нашей задачи интереса не представляет, а коэффициенты при линейных по U_{α} членах разложения должны быть равны нулю (условия экстремума функции Φ):

$$\Phi_{\alpha}\left(\begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix}\right) = \left. \frac{\partial \Phi}{\partial U_{\alpha}\left(\begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix}\right)} \right|_{\{\vec{U}\}=0} = 0. \quad (2.14)$$

Таким образом, первый существенный член разложения квадратичен по смещениям – это так называемый гармонический член. Он связан с матрицей постоянных

$$\Phi_{\alpha\alpha'}\left(\begin{smallmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{smallmatrix}\right) = \left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial U_{\alpha}\left(\begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix}\right) \partial U_{\alpha'}\left(\begin{smallmatrix} l' \\ \kappa' \end{smallmatrix}\right)} \right|_{\{\vec{U}\}=0}, \quad (2.15)$$

которая должна быть положительно определенной, так как в точке устойчивого равновесия кристалла при $\{\vec{U}\}=0$ функция Φ (2.12) имеет минимум.

Зная потенциальную Φ и кинетическую T энергии кристалла, находим функцию Лагранжа L колебаний решетки в гармоническом приближении:

$$L = T - \Phi \approx \frac{1}{2} \sum_{l, \kappa, \alpha} M_{\kappa} \dot{U}_{\alpha}^2 \left(\begin{matrix} l \\ \kappa \end{matrix} \right) - \frac{1}{2} \sum_{l', \kappa', \alpha', l, \kappa, \alpha} \Phi_{\alpha\alpha'} \left(\begin{matrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{matrix} \right) U_{\alpha} \left(\begin{matrix} l \\ \kappa \end{matrix} \right) U_{\alpha'} \left(\begin{matrix} l' \\ \kappa' \end{matrix} \right). \quad (2.16)$$

С ее помощью получаем уравнения движения атомов кристалла:

$$M_{\kappa} \ddot{U}_{\alpha} \left(\begin{matrix} l \\ \kappa \end{matrix} \right) = - \sum_{l', \kappa', \alpha'} \Phi_{\alpha\alpha'} \left(\begin{matrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{matrix} \right) U_{\alpha'} \left(\begin{matrix} l' \\ \kappa' \end{matrix} \right). \quad (2.17)$$

Уравнения (2.17) можно интерпретировать следующим образом: каждое слагаемое в сумме в правой части равенства (2.17) представляет собой силу, действующую на κ -й атом в l -й ячейке, вызванную смещениями $U_{\alpha'}$ атома с номером κ' из ячейки l' .

Энергия кристалла $H = T + \Phi = \text{const}$, так как функция Лагранжа L не зависит явно от времени.

2.2. ОБЩИЕ СВОЙСТВА СИЛОВЫХ КОНСТАНТ

1. Непосредственно из определения матрицы силовых констант (2.15) как второй производной от точного потенциала взаимодействия вытекает первое свойство:

$$\Phi_{\alpha\alpha'} \left(\begin{matrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{matrix} \right) = \Phi_{\alpha'\alpha} \left(\begin{matrix} l' & l \\ \kappa' & \kappa \end{matrix} \right). \quad (2.18)$$

2. Периодичность бесконечной решетки означает, что если решетку как целое сместить на произвольный вектор трансляции $\vec{R}^m$, то смещенная решетка совпадет с исходной. Силовые константы при этом не должны измениться:

$$\Phi_{\alpha\alpha'} \left(\begin{matrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{matrix} \right) = \Phi_{\alpha\alpha'} \left(\begin{matrix} l+m & l'+m' \\ \kappa & \kappa' \end{matrix} \right). \quad (2.19)$$

В правой части формулы (2.19) учли следующее:

$$\vec{R}^{l+m} = \vec{R}^l + \vec{R}^m, \quad \vec{R}^{l'+m} = \vec{R}^{l'} + \vec{R}^m. \quad (2.20)$$

Равенство (2.19) справедливо для любых $\vec{R}^m$ и возможно только в том случае, когда выполняется равенство

$$\Phi_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} = \Phi_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix}. \quad (2.21)$$

Замечание. В кристаллах с центром инверсии (а это почти все кристаллы) направления $\vec{R}^l$ и $\vec{R}^{-l} = -\vec{R}^l$ равноценны. Отсюда заключаем, что в кристаллах с центром инверсии

$$\Phi_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} = \Phi_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} -l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix}. \quad (2.22)$$

3. Если весь кристалл как целое сместить на постоянный вектор $\vec{V}_\alpha$, то не должно возникать сил, действующих на атомы кристалла. Из уравнения движения (2.17) следует, что это возможно лишь при выполнении условия

$$\sum_{\alpha, l, \kappa} \Phi_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} V_{\alpha'} = 0. \quad (2.23)$$

В силу произвольности вектора $\vec{V}_\alpha$, равенство (2.23) справедливо лишь в том случае, когда:

$$\sum_{l, \kappa} \Phi_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} = 0. \quad (2.24)$$

Согласно (2.21), матрица $\Phi_{\alpha\alpha'}$ зависит только от разности аргументов l и l' , поэтому в формуле (2.24) можно заменить суммирование по l' на суммирование по $\tilde{l} = l - l'$ и перейти к следующей форме записи:

$$\sum_{l, \kappa} \Phi_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} \tilde{l} \\ \kappa & \kappa' \end{pmatrix} = 0. \quad (2.25)$$

4. Если повернуть кристалл как целое на произвольный угол, то это не должно приводить к появлению дополнительных сил между атомами кристалла. Бесконечно малый поворот на произвольный угол определяется антисимметричной матрицей

$$\omega_{\alpha\alpha'} = -\omega_{\alpha'\alpha},$$

не зависящей от l и κ . Если атом до поворота находился в положении равновесия $R_\alpha \begin{pmatrix} l' \\ \kappa' \end{pmatrix}$, то после поворота он сместится в положение

$R_{\alpha'}\left(\begin{smallmatrix} l' \\ \kappa' \end{smallmatrix}\right) + \sum_{\alpha''} \omega_{\alpha'\alpha''} R_{\alpha''}\left(\begin{smallmatrix} l' \\ \kappa' \end{smallmatrix}\right)$. Другими словами, κ' -й атом l' -й элементарной ячейки после поворота кристалла как целого приобретает дополнительное смещение:

$$U_{\alpha'}\left(\begin{smallmatrix} l' \\ \kappa' \end{smallmatrix}\right) = \sum_{\alpha''} \omega_{\alpha'\alpha''} R_{\alpha''}\left(\begin{smallmatrix} l' \\ \kappa' \end{smallmatrix}\right).$$

Такие смещения атомов не должны порождать сил в уравнениях движения атомов (2.17):

$$\sum_{\alpha, l, \kappa, \alpha''} \Phi_{\alpha\alpha'}\left(\begin{smallmatrix} l-l' \\ \kappa \end{smallmatrix}\right) \omega_{\alpha'\alpha''} R_{\alpha''}\left(\begin{smallmatrix} l' \\ \kappa' \end{smallmatrix}\right) = 0. \quad (2.26)$$

Равенство (2.26) должно быть справедливо для любых значений $\omega_{\alpha'\alpha''}$, удовлетворяющих единственному условию: $\omega_{\alpha'\alpha''} = -\omega_{\alpha''\alpha'}$. Это возможно только в том случае, когда матрица силовых констант удовлетворяет ограничению

$$\sum_{l', \kappa'} \left[\Phi_{\alpha\alpha'}\left(\begin{smallmatrix} l-l' \\ \kappa \end{smallmatrix}\right) R_{\alpha''}\left(\begin{smallmatrix} l' \\ \kappa' \end{smallmatrix}\right) - \Phi_{\alpha\alpha''}\left(\begin{smallmatrix} l-l' \\ \kappa \end{smallmatrix}\right) R_{\alpha'}\left(\begin{smallmatrix} l' \\ \kappa' \end{smallmatrix}\right) \right] = 0. \quad (2.27)$$

2.3. ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ БОРНА – КАРМАНА И ДИНАМИЧЕСКАЯ МАТРИЦА КРИСТАЛЛА

Для упрощения расчетов удобно считать, что кристалл имеет форму параллелепипеда со сторонами $\vec{L}_1 = L \vec{a}_1$, $\vec{L}_2 = L \vec{a}_2$, $\vec{L}_3 = L \vec{a}_3$, где L – большое целое число. Тогда кристалл содержит $N = L^3$ элементарных ячеек.

Если мы интересуемся свойствами кристалла внутри его объема, то при больших размерах кристалла условия на его границах не существенны. Примем наиболее удобные для расчетов граничные условия – условия Борна – Кармана, согласно которым для каждого из трех основных векторов $\vec{a}_i$ выполняются равенства

$$\vec{U}\left(\begin{smallmatrix} l+L_i \\ \kappa \end{smallmatrix}\right) = \vec{U}\left(\begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix}\right), \quad (2.28)$$

где обозначению $l + L_i$ соответствует вектор $\vec{R}^l + L\vec{a}_i$.

Уравнение движения атомов решетки (2.17) перепишем в следующей форме:

$$\sqrt{M_{\kappa}} \ddot{U}_{\kappa} \left(\begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix} \right) = - \sum_{\alpha, l', \kappa'} (M_{\kappa} M_{\kappa'})^{-1/2} \Phi_{\alpha\alpha'} \left(\begin{smallmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{smallmatrix} \right) \sqrt{M_{\kappa'}} U_{\alpha'} \left(\begin{smallmatrix} l' \\ \kappa' \end{smallmatrix} \right). \quad (2.29)$$

Будем искать их решения в виде ряда Фурье:

$$U_{\alpha} \left(\begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix} \right) = \frac{1}{\sqrt{M_{\kappa} N}} \sum_{\vec{q}} U_{\alpha} \left(\begin{smallmatrix} \vec{q} \\ \kappa \end{smallmatrix} \right) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}^l). \quad (2.30)$$

Если к волновому вектору $\vec{q}$ добавить произвольный вектор обратной решетки: $\vec{K} = \vec{b}_1 n_1 + \vec{b}_2 n_2 + \vec{b}_3 n_3$, то представление (2.30) не изменится, поскольку $\vec{K} \cdot \vec{R}^l = 2\pi m$, где $m = l_1 n_1 + l_2 n_2 + l_3 n_3$ – целое число. Всегда можно добиться того, чтобы векторы $\vec{q}$ лежали в пределах элементарной ячейки обратной решетки (первой зоны Бриллюэна). Далее считаем, что все волновые векторы $\vec{q}$ лежат в пределах первой зоны Бриллюэна.

Условия Борна – Кармана (2.28) приводят к ограничениям на возможные значения волнового вектора $\vec{q}$:

$$\exp(iL \vec{q} \cdot \vec{a}_i) = 1, \quad (i = 1, 2, 3).$$

Отсюда найдем разрешенные значения $\vec{q}$:

$$\vec{q} = \frac{1}{L} (n_1 \vec{b}_1 + n_2 \vec{b}_2 + n_3 \vec{b}_3), \quad (2.31)$$

где n_s – произвольные целые числа ($s = 1, 2, 3$). Далее из всего этого множества будем брать только физически различные векторы $\vec{q}$ из первой зоны Бриллюэна. Таких $\vec{q}$ будет $N = L^3$, ровно столько, сколько элементарных ячеек в кристалле.

Подставив представление (2.30) в уравнение движения (2.29), получим

$$\begin{aligned} & \sum_{\vec{q}} \ddot{U}_{\alpha} \left(\begin{smallmatrix} \vec{q} \\ \kappa \end{smallmatrix} \right) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}^l) = \\ & = - \sum_{\vec{q}} \sum_{\alpha, l', \kappa'} (M_{\kappa} M_{\kappa'})^{-1/2} \Phi_{\alpha\alpha'} \left(\begin{smallmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{smallmatrix} \right) \exp[i\vec{q} (\vec{R}^{l'} - \vec{R}^l) + i\vec{q} \cdot \vec{R}^l] U_{\alpha'} \left(\begin{smallmatrix} \vec{q} \\ \kappa' \end{smallmatrix} \right). \end{aligned} \quad (2.32)$$

Заметим, что $\vec{R}^{l'} - \vec{R}^l = -\vec{R}^{l-l'}$. Заменяя в правой части равенства (2.32) суммирование по l' на суммирование по $\tilde{l} = l - l'$ и приравни-

вая коэффициенты при линейно независимых функциях $\exp(i \vec{q} \cdot \vec{R}^l)$, получаем

$$\ddot{U}_\alpha \left(\begin{smallmatrix} \vec{q} \\ \kappa \end{smallmatrix} \right) = - \sum_{\alpha', \kappa'} \Phi_{\alpha\alpha'} \left(\begin{smallmatrix} \vec{q} \\ \kappa \quad \kappa' \end{smallmatrix} \right) U_{\alpha'} \left(\begin{smallmatrix} \vec{q} \\ \kappa' \end{smallmatrix} \right). \quad (2.33)$$

Здесь динамическая матрица кристалла

$$\Phi_{\alpha\alpha'} \left(\begin{smallmatrix} \vec{q} \\ \kappa \quad \kappa' \end{smallmatrix} \right) = \sum_l (M_\kappa M_{\kappa'})^{-1/2} \Phi_{\alpha\alpha'} \left(\begin{smallmatrix} \vec{l} \\ \kappa \quad \kappa' \end{smallmatrix} \right) \exp \left(-i \vec{q} \cdot \vec{R}^l \right). \quad (2.34)$$

В уравнении (2.34) $\kappa = 1, 2, \dots, r$, $\alpha = 1, 2, 3$. Это означает, что от бесконечной системы уравнений (2.17) мы перешли к конечной системе (2.33), содержащей всего $3r$ уравнений.

2.4. СВОЙСТВА ДИНАМИЧЕСКОЙ МАТРИЦЫ

Перечислим основные свойства динамической матрицы:

1.

$$\Phi_{\alpha\alpha'} \left(\begin{smallmatrix} \vec{q} \\ \kappa \quad \kappa' \end{smallmatrix} \right) = \Phi_{\alpha\alpha} \left(\begin{smallmatrix} -\vec{q} \\ \kappa' \quad \kappa \end{smallmatrix} \right) = \Phi_{\alpha\alpha}^* \left(\begin{smallmatrix} \vec{q} \\ \kappa' \quad \kappa \end{smallmatrix} \right). \quad (2.35)$$

Это свойство является следствием свойств (2.18) и (2.19) силовой матрицы, а также условия ее вещественности:

$$\Phi_{\alpha\alpha'} \left(\begin{smallmatrix} \vec{l} \\ \kappa \quad \kappa' \end{smallmatrix} \right) = \Phi_{\alpha\alpha} \left(\begin{smallmatrix} -\vec{l} \\ \kappa' \quad \kappa \end{smallmatrix} \right) = \Phi_{\alpha\alpha}^* \left(\begin{smallmatrix} \vec{l} \\ \kappa' \quad \kappa \end{smallmatrix} \right).$$

Удобно ввести мультииндекс s , который пробегает $3r$ значений: $s = \{\alpha, \kappa\}$, ($\kappa = 1, 2, \dots, r$; $\alpha = 1, 2, 3$), Тогда динамическая матрица (2.34) будет иметь вид

$$\Phi_{\alpha\alpha'} \left(\begin{smallmatrix} \vec{q} \\ \kappa \quad \kappa' \end{smallmatrix} \right) \equiv \Phi_{ss'}(\vec{q}). \quad (2.36)$$

В терминах мультииндекса свойство (2.35) означает, что динамическая матрица эрмитова

$$\Phi_{ss'}(\vec{q}) = \Phi_{s's}^*(\vec{q}) \quad (2.37)$$

и удовлетворяет ограничению

$$\Phi_{s's}^*(\vec{q}) = \Phi_{s's}(-\vec{q}). \quad (2.38)$$

Замечание. В кристаллах с центром инверсии справедливы следующие равенства:

$$\varphi_{ss'}(\vec{q}) = \varphi_{ss'}^*(\vec{q}) = \varphi_{s's}(\vec{q}), \quad (2.39)$$

т. е. динамическая матрица вещественна и симметрична.

2. Из развернутого вида $\varphi_{ss'}$ (2.34) следует периодичность этой функции в обратном пространстве:

$$\varphi_{ss'}(\vec{q} + \vec{K}) = \varphi_{ss'}(\vec{q}). \quad (2.40)$$

Далее мы увидим, что, в конечном счете, свойство (2.40) ведет к тому, что частоты колебаний решетки будут периодичны в обратном пространстве при трансляциях на векторы $\vec{b}_i$ ($i = 1, 2, 3$).

2.5. НОРМАЛЬНЫЕ МОДЫ КОЛЕБАНИЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

При дальнейшем анализе уравнения динамики решетки

$$\ddot{U}_\alpha \begin{pmatrix} \vec{q} \\ \kappa \end{pmatrix} = - \sum_{\alpha', \kappa'} \varphi_{\alpha\alpha'} \begin{pmatrix} \vec{q} \\ \kappa \quad \kappa' \end{pmatrix} U_\alpha \begin{pmatrix} \vec{q} \\ \kappa' \end{pmatrix} \quad (2.41)$$

удобнее записывать в сокращенной форме:

$$\ddot{U}_s = - \sum_{s'} \varphi_{ss'} U_{s'}. \quad (2.42)$$

В матричном уравнении (2.42) мультииндекс $s = (\alpha, \kappa)$ пробегает $3r$ значений ($\alpha = 1, 2, 3$; $\kappa = 1, 2, \dots, r$), а матрица $\varphi_{ss'}$ эрмитова, т. е.

$$\varphi_{ss'}^* = \varphi_{s's}.$$

Согласно теореме линейной алгебры, эрмитову матрицу можно диагонализировать, решив задачу на собственные значения:

$$\sum_{s'} \varphi_{ss'} e_{s'} = \lambda e_s. \quad (2.43)$$

При этом собственные значения λ оказываются корнями уравнения

$$\det \|\varphi - \lambda E\| = 0, \quad (2.44)$$

где E – единичная матрица. В левой части уравнения (2.44) стоит полином степени $3r$, следовательно, это уравнение имеет $3r$ корней:

$$\lambda_j = \lambda_j(\vec{q}),$$

где $j = 1, 2, \dots, 3r$.

Обсудим свойства собственных значений $\lambda_j = \lambda_j(\vec{q})$.

1. Эрмитовость матрицы $\Phi_{ss'}$ гарантирует, что все собственные значения вещественны: $\lambda_j^*(\vec{q}) = \lambda_j(\vec{q})$.

2. Вследствие положительной определенности квадратичной формы, соответствующей потенциальной энергии решетки, все числа $\lambda_j(q)$ положительны:

$$\lambda_j(\vec{q}) \equiv \omega_j^2(\vec{q}) > 0. \quad (2.45)$$

Ограничение (2.45) является условием минимума потенциальной энергии равновесного кристалла.

3. Функции $\omega_j(\vec{q})$ должны быть периодичны в обратном пространстве (таким свойством обладала матрица $\Phi_{ss'}(\vec{q})$):

$$\omega_j(\vec{q} + \vec{K}) = \omega_j(\vec{q}). \quad (2.46)$$

После того как собственные значения $\lambda_j = \omega_j^2(\vec{q})$ найдены, решив уравнения (2.43), найдем $3r$ собственных вектора e_s . Компоненты векторов образуют матрицу ($3r \times 3r$):

$$e_{sj} \equiv e_a \left(\kappa \left| \vec{q} \right| j \right). \quad (2.47)$$

Матрица (2.47) зависит от вектора $\vec{q}$ как от параметра. Здесь индекс j и мультииндекс s , равный $s = \{\alpha, \kappa\}$, пробегает $3r$ значений: $s, j = 1, 2, \dots, 3r$.

Если матрица $\Phi_{ss'}$ эрмитова, то собственные векторы можно выбрать ортогональными в следующем смысле (подчинить дополнительным условиям):

$$\sum_s e_{sj}^* e_{sj'} = \delta_{jj'}, \quad \sum_j e_{sj}^* e_{s'j} = \delta_{ss'}. \quad (2.48)$$

Если внимательно посмотреть на соотношения (2.48), то можно понять, что матрица с элементами e_{sj} оказалась унитарной (условия (2.48) – это условия унитарности матрицы).

Запишем поля смещений атомов решетки U_s в форме

$$U_s = \sum_j e_{sj'} Q_{j'}. \quad (2.49)$$

Тогда уравнения динамики кристалла (2.42) примут вид

$$\sum_{j'} e_{sj'} \ddot{Q}_{j'} = - \sum_{s', j'} \Phi_{ss'} e_{s'j'} Q_{j'}. \quad (2.50)$$

Напомним, что компоненты e_{sj} не зависят от времени, так как построены по динамической матрице $\Phi_{ss'}$, от времени не зависящей. Учитывая тождество $\sum_{s'} \Phi_{ss'} e_{s'j} = \omega_j^2(\vec{q}) e_{sj}$, перепишем равенство (2.50) в форме

$$\sum_j e_{sj} \ddot{Q}_j = - \sum_j \omega_j^2(\vec{q}) e_{sj} Q_j. \quad (2.51)$$

Умножая равенство (2.51) на e_{sj}^* и суммируя результат по s , с учетом условий ортогональности (2.48), получаем систему уравнений для независимых гармонических осцилляторов:

$$\ddot{Q}_j = -\omega_j^2(\vec{q}) Q_j,$$

где $j = 1, 2, \dots, 3r$. Задача свелась к тривиальной. В выбранных нами переменных уравнения динамики решетки легко интегрируются:

$$Q_j(\vec{q}, t) = c_j(\vec{q}) \exp(i\omega_j t) + \tilde{c}_j(\vec{q}) \exp(-i\omega_j t), \quad (2.52)$$

где $c_j(\vec{q})$ и $\tilde{c}_j(\vec{q})$ – постоянные интегрирования.

Если подставить (2.52) в (2.30), то получим общее решение уравнения динамики решетки в виде суперпозиции бегущих волн (их называют *нормальными модами решетки*):

$$\exp(\pm i\omega_j t + i\vec{q} \cdot \vec{R}^l).$$

Окончательный ответ для смещений атомов решетки запишем в форме, более удобной для дальнейшего анализа:

$$U_\alpha(\vec{\kappa}) = \frac{1}{\sqrt{M_\kappa N}} \sum_{\vec{q}, j} e_\alpha \left(\kappa \left| \vec{q} \right|_j \right) Q_j(\vec{q}, t) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}^l), \quad (2.53)$$

где вся зависимость от времени содержится в функции $Q_j(\vec{q}, t)$.

Хотя мы решили задачу полностью, уточним некоторые свойства функций:

$$e_{sj} \equiv e_\alpha \left(\kappa \left| \vec{q} \right|_j \right), \quad Q_j(\vec{q}, t), \quad \omega_j(\vec{q}).$$

Для этого распишем уравнение на собственные значения (2.43) более детально (тем самым извлечем из него дополнительную информацию):

$$\sum_{\alpha', \kappa'} \Phi_{\alpha\alpha'} \left(\begin{array}{c} \vec{q} \\ \kappa \quad \kappa' \end{array} \right) e_{\alpha'} \left(\begin{array}{c} \vec{q} \\ \kappa' \mid j \end{array} \right) = \omega_j^2(\vec{q}) e_{\alpha} \left(\begin{array}{c} \vec{q} \\ \kappa \mid j \end{array} \right). \quad (2.54)$$

После комплексного сопряжения системы (2.54) получим

$$\sum_{\alpha', \kappa} \Phi_{\alpha\alpha'} \left(\begin{array}{c} -\vec{q} \\ \kappa \quad \kappa' \end{array} \right) e_{\alpha'}^* \left(\begin{array}{c} \vec{q} \\ \kappa' \mid j \end{array} \right) = \omega_j^2(\vec{q}) e_{\alpha}^* \left(\begin{array}{c} \vec{q} \\ \kappa \mid j \end{array} \right). \quad (2.55)$$

При переходе от равенства (2.54) к равенству (2.55) использовано свойство динамической матрицы:

$$\Phi_{\alpha\alpha'}^* \left(\begin{array}{c} \vec{q} \\ \kappa \quad \kappa' \end{array} \right) = \Phi_{\alpha\alpha'} \left(\begin{array}{c} -\vec{q} \\ \kappa \quad \kappa' \end{array} \right)$$

и учтена вещественность собственных значений $\omega_j^2(\vec{q})$. В результате для определения собственного вектора $e_{\alpha}^* \left(\begin{array}{c} \vec{q} \\ \kappa \mid j \end{array} \right)$ получили такое же уравнение, что было для $e_{\alpha} \left(\begin{array}{c} \vec{q} \\ \kappa \mid j \end{array} \right)$, только с заменой $\vec{q}$ на $-\vec{q}$ (это видно из сравнения формул (2.54) и (2.55)). Отсюда следует, что возможны два варианта:

$$e_{\alpha}^* \left(\begin{array}{c} \vec{q} \\ \kappa \mid j \end{array} \right) = \pm e_{\alpha} \left(\begin{array}{c} -\vec{q} \\ \kappa \mid j \end{array} \right). \quad (2.56)$$

Причем следствием обоих вариантов выбора собственных векторов будет четность функции $\omega_j(\vec{q})$:

$$\omega_j^2(\vec{q}) = \omega_j^2(-\vec{q}).$$

В конечном счете четность функции $\omega_j(\vec{q})$ – это проявление инвариантности уравнений динамики решетки (2.51) относительно операции обращения времени: $t \rightarrow -t$.

Далее будем использовать следующий выбор собственных векторов:

$$e_{\alpha}^* \left(\begin{array}{c} \vec{q} \\ \kappa \mid j \end{array} \right) = e_{\alpha} \left(\begin{array}{c} -\vec{q} \\ \kappa \mid j \end{array} \right). \quad (2.57)$$

Теперь постараемся получить ограничение на $Q_j(\vec{q}, t)$. Для этого заметим, что смещения атомов решетки вещественны по своему физическому смыслу:

$$U_\alpha^*(\vec{l}) = U_\alpha(\vec{l}).$$

Комплексно сопрягая выражение (2.53) для $U_\alpha(\vec{l})$, с учетом (2.57), получаем

$$U_\alpha(\vec{l}) = \frac{1}{\sqrt{M_{\kappa N}}} \sum_{\vec{q}, j} e_\alpha \left(\kappa \left| \vec{q} \right|_j \right) Q_j^*(\vec{q}, t) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{R}^l). \quad (2.58)$$

Поменяем в равенстве (2.58) $\vec{q}$ на $-\vec{q}$:

$$U_\alpha(\vec{l}) = \frac{1}{\sqrt{M_{\kappa N}}} \sum_{\vec{q}, j} e_\alpha \left(\kappa \left| \vec{q} \right|_j \right) Q_j^*(-\vec{q}, t) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}^l). \quad (2.59)$$

Выражение (2.59) для $U_\alpha(\vec{l})$ совпадает с выражением (2.53) для $U_\alpha(\vec{l})$ только при условии

$$Q_j^*(-\vec{q}, t) = Q_j(\vec{q}, t). \quad (2.60)$$

Такому условию легко удовлетворить подходящим выбором постоянных интегрирования в формуле (2.52). Достаточно взять

$$Q_j(\vec{q}, t) = c_j(\vec{q}) \exp(i\omega_j t) + c_j^*(-\vec{q}) \exp(-i\omega_j t).$$

Для дальнейшего анализа важно лишь, что функция $Q_j(\vec{q}, t)$ удовлетворяет ограничению (2.60) и уравнению движения

$$\ddot{Q}_j + \omega_j^2(\vec{q}) Q_j = 0. \quad (2.61)$$

Подставим поля смещений $U_\alpha(\vec{l})$ в форме (2.53) в функцию Лагранжа (2.16) и перепишем лагранжиан в терминах Q_j , воспользовавшись четырьмя следующими свойствами:

- 1) $\sum_s e_{sj}^* e_{sj'} = \delta_{jj'}$ – условие ортогональности;
- 2) $\sum_{s', j'} \varphi_{ss'} e_{s'j'} = \omega_j^2(\vec{q}) e_{sj}$ – свойство динамической матрицы;

$$3) \frac{1}{N} \sum_l \exp \left[i(\vec{q} + \vec{q}') \vec{R}^l \right] = \begin{cases} 0, & \text{если } \vec{q} \neq -\vec{q}' + \vec{K}, \\ 1, & \text{если } \vec{q} \neq -\vec{q}' \text{ или } \vec{q} \neq -\vec{q}' + \vec{K}. \end{cases}$$

Здесь $\vec{K}$ – некоторый вектор обратной решетки. Напомним, что волновые векторы $\vec{q}$ и $\vec{q}'$ мы выбираем из первой зоны Бриллюэна, так как учитываем только физически различные значения $\vec{q}$ и $\vec{q}'$. Поэтому при вычислении функции Лагранжа мы исключаем вариант $\vec{q} = -\vec{q}' + \vec{K}$ с $\vec{K} \neq 0$.

4) $Q_j(-\vec{q}, t) = Q_j^*(\vec{q}, t)$ – ограничение, связанное с вещественностью полей смещений.

После простых алгебраических вычислений получаем следующее выражение для функции Лагранжа:

$$L = \frac{1}{2} \sum_{\vec{q}, j} \left[\dot{Q}_j(\vec{q}, t) \dot{Q}_j^*(\vec{q}, t) - \omega_j^2(\vec{q}) Q_j(\vec{q}, t) Q_j^*(\vec{q}, t) \right].$$

Введем обобщенные импульсы, сопряженные координатам Q_j и Q_j^* :

$$\mathcal{P}_j(\vec{q}, t) = \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_j(\vec{q}, t)} = \dot{Q}_j^*, \quad \mathcal{P}_j^*(\vec{q}, t) = \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_j^*(\vec{q}, t)} = \dot{Q}_j. \quad (2.62)$$

Зная обобщенные импульсы, переходим от функции Лагранжа к функции Гамильтона:

$$\begin{aligned} H &= \sum_{\vec{q}, j} \left[\mathcal{P}_j(\vec{q}) \dot{Q}_j(\vec{q}, t) + \mathcal{P}_j^*(\vec{q}) \dot{Q}_j^*(\vec{q}, t) \right] - L = \\ &= \frac{1}{2} \sum_{\vec{q}, j} \left\{ \mathcal{P}_j(\vec{q}) \mathcal{P}_j^*(\vec{q}, t) + \omega_j^2(\vec{q}) Q_j(\vec{q}, t) Q_j^*(\vec{q}, t) \right\}. \end{aligned} \quad (2.63)$$

Уравнения Гамильтона:

$$\dot{\mathcal{P}}_j = -\frac{\partial H}{\partial Q_j}, \quad \dot{Q}_j = \frac{\partial H}{\partial \mathcal{P}_j}, \quad \dot{\mathcal{P}}_j^* = -\frac{\partial H}{\partial Q_j^*}, \quad \dot{Q}_j^* = \frac{\partial H}{\partial \mathcal{P}_j^*} \quad (2.64)$$

«воспроизводят» связи между $\mathcal{P}_j$ и Q_j (2.62) и дают уравнения динамики решетки:

$$\ddot{Q}_j + \omega_j^2 Q_j = 0.$$

Таким образом, гамильтонов подход приводит к уравнениям динамики кристаллической решетки. Следует, конечно, заметить, что

обычная запись функций Лагранжа и Гамильтона использует вещественные обобщенные координаты.

Переход к вещественным координатам и импульсам не связан с какими-либо трудностями, так как его можно осуществить посредством следующего канонического преобразования:

$$\mathcal{Q}_j(\vec{q}) = \frac{1}{2} \left\{ X_j(\vec{q}) + X_j(-\vec{q}) + \frac{i}{\omega_j(\vec{q})} [P_j(\vec{q}) - P_j(-\vec{q})] \right\}, \quad (2.65)$$

$$\mathcal{P}_j(\vec{q}) = \frac{1}{2} \{ P_j(\vec{q}) + P_j(-\vec{q}) - i\omega_j(\vec{q}) [X_j(\vec{q}) - X_j(-\vec{q})] \}.$$

В формулах (2.65) переменные X_j и P_j вещественны и связаны соотношением

$$P_j(q) = \dot{X}_j(q). \quad (2.66)$$

Подставляя выражения (2.65) в формулу (2.63) и учитывая четность функции $\omega_j(\vec{q})$, энергию кристалла записываем в виде суммы энергий независимых вещественных осцилляторов:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\vec{q}, j} [P_j^2(\vec{q}) + \omega_j^2(\vec{q}) X_j^2(\vec{q})].$$

Уравнения Гамильтона

$$\dot{X}_j = \frac{\partial H}{\partial P_j}, \quad \dot{P}_j = -\frac{\partial H}{\partial X_j}$$

воспроизводят связи (2.66) между X_j и P_j , а также дают представление уравнений динамики решетки в форме системы уравнений для невзаимодействующих вещественных гармонических осцилляторов:

$$\ddot{X}_j + \omega_j^2(\vec{q}) X_j = 0.$$

2.6. ТЕОРЕМА ГОЛДСТОУНА. АКУСТИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ МОДЫ НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ КРИСТАЛЛА

Функция Лагранжа любой замкнутой системы микрочастиц (электронов, ионов, атомов) инвариантна относительно преобразований непрерывной группы трансляций (перемещение системы на любой постоянный вектор не изменяет форму записи функции Лагранжа системы микрочастиц). В то же время в основном состоянии крис-

талла атомы образуют решетку, симметрия которой ниже исходной симметрии лагранжиана системы микрочастиц: физические характеристики равновесного макрокристалла инвариантны только относительно дискретной группы трансляций (произвольных трансляций не остается). Наблюдаемые величины описываются периодически функциями, отражающими периодичность кристаллической решетки.

Когда симметрия основного состояния системы ниже соответствующей симметрии функции Лагранжа, то говорят, что происходит *спонтанное нарушение симметрии*.

Справедлива следующая общая теорема, которую независимо доказали Голдстоун (1961 г.) и Боголюбов (1963 г.).

Теорема Голдстоуна. Когда свойства симметрии основного состояния системы большого числа частиц нарушают симметрию микролагранжиана частиц относительно преобразований некоторой непрерывной группы, то в системе всегда возникают коллективные колебания, частоты которых стремятся к нулю при волновом векторе $\vec{q}$, стремящемся к нулю: $\omega_j(\vec{q}) \rightarrow 0$ при $\vec{q} \rightarrow 0$.

Эти коллективные колебания системы называют *голдстоуновскими возбуждениями*. Голдстоуновские возбуждения всегда имеют такой характер, что как бы стремятся восстановить нарушенную симметрию системы. Число ветвей в спектре подобных голдстоуновских возбуждений (число квазичастиц, называемых *голдстоунами*) определяется числом нарушенных независимых элементов группы симметрии функции Лагранжа системы, т. е. числом «исчезнувших» генераторов исходной непрерывной группы симметрии.

Система микрочастиц, из которой образовался кристалл, изначально обладала произвольной трансляционной инвариантностью. Микролагранжиан системы частиц не изменялся при трех независимых трансляциях — вдоль оси Ox , оси Oy , оси Oz . Генерировались эти трансляции тремя компонентами полного импульса: p_x, p_y, p_z . При объединении микрочастиц в кристалл непрерывные трансляции исчезали. Следовательно, по теореме Голдстоуна, у кристаллической решетки среди тех $3r$ частот, которые мы нашли, три должны стремиться к нулю при волновом векторе $\vec{q}$, стремящемся к нулю.

Проверим это утверждение прямым расчетом. Напомним, что смещение k -го атома l -й элементарной ячейки можно представить в форме

$$U_a \left(\begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix} \right) = \frac{1}{\sqrt{M_{\kappa N}}} \sum_{q,j} e_a \left(\kappa \left| \begin{smallmatrix} \vec{q} \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) Q_j(\vec{q}, t) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}^l). \quad (2.67)$$

Векторы поляризации $e_\alpha \left(\kappa \left| \begin{smallmatrix} \vec{q} \\ j \end{smallmatrix} \right. \right)$ являются решениями задачи на собственные значения, которая в подробной записи имеет следующий вид:

$$\frac{1}{M_\kappa} \sum_{l, \alpha', \kappa'} \Phi_{\alpha\alpha'} \left(\begin{smallmatrix} l \\ \kappa \quad \kappa' \end{smallmatrix} \right) \frac{1}{\sqrt{M_{\kappa'}}} e_{\alpha'} \left(\kappa' \left| \begin{smallmatrix} \vec{q} \\ j \end{smallmatrix} \right. \right) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}^j) = \omega_j^2(\vec{q}) \frac{1}{\sqrt{M_\kappa}} e_\alpha \left(\kappa \left| \begin{smallmatrix} \vec{q} \\ j \end{smallmatrix} \right. \right). \quad (2.68)$$

Нужно доказать, что три частоты $\omega_j(\vec{q})$ обращаются в нуль при $\vec{q} = 0$.

Пусть при $\vec{q} = 0$ величины $\frac{1}{\sqrt{M_\kappa}} e_\alpha \left(\kappa \left| \begin{smallmatrix} 0 \\ j \end{smallmatrix} \right. \right)$ не зависят от параметра κ при любых значениях индекса α :

$$\frac{1}{\sqrt{M_\kappa}} e_\alpha \left(\kappa \left| \begin{smallmatrix} \vec{q} \\ j \end{smallmatrix} \right. = 0 \right) = V_\alpha(j), \quad (2.69)$$

тогда при $\vec{q} = 0$ уравнение (2.69) перепишем в виде

$$\frac{1}{M_\kappa} \sum_{\alpha'} V_{\alpha'}(j) \sum_{l, \kappa'} \Phi_{\alpha\alpha'} \left(\begin{smallmatrix} l \\ \kappa \quad \kappa' \end{smallmatrix} \right) = \omega_j^2(0) V_\alpha(j), \quad \alpha = 1, 2, 3. \quad (2.70)$$

По свойству силовой матрицы (2.25)

$$\sum_{l, \kappa'} \Phi_{\alpha\alpha'} \left(\begin{smallmatrix} l \\ \kappa \quad \kappa' \end{smallmatrix} \right) = 0,$$

тогда из (2.70) получаем

$$\omega_j^2(0) V_\alpha(j) = 0. \quad (2.71)$$

Число независимых векторов $V_\alpha(j)$ в трехмерном пространстве не может быть больше трех. Поэтому из равенства (2.71) следует, что только три из частот $\omega_j(0)$ могут обращаться в нуль. Мы убедились в справедливости теоремы Голдстоуна.

Согласно формуле (2.53), если комбинации констант (2.69) не зависят от параметра κ , то все атомы в элементарной ячейке кристалла колеблются в одинаковой фазе с одинаковой амплитудой (параметр κ нумерует атомы в пределах элементарной ячейки). Такие колебания характерны для смещений упругой среды при распространении в ней звука. Поэтому три моды колебания решетки с частотами, обращающимися в нуль при $\vec{q} = 0$, назвали *акустическими модами*.

Поскольку $\omega_j^2(-\vec{q}) = \omega_j^2(\vec{q})$, можно предположить, что частоты акустических мод при малых $\vec{q}$ выглядят следующим образом:

$$\omega_j^2(q) \approx \sum_{s,p} \alpha_{sp}(j) q_s q_p, \quad s, p, j = 1, 2, 3.$$

Детальный расчет подтверждает это предположение. В изотропной среде акустические моды должны иметь вид:

$$\omega_j^2 \approx c_j^2 \vec{q}^2, \quad j = 1, 2, 3,$$

где c_j – скорости звуковых волн. Скорости двух поперечных звуковых волн с разными поляризациями совпадают: $c_1 = c_2$ и отличаются от скорости продольной звуковой волны: $c_3 \neq c_1, c_2$.

Остальные $(3r - 3)$ колебаний, частоты которых не обращаются в нуль при $\vec{q} \rightarrow 0$, называются *оптическими колебаниями решетки*. Такое название иногда вводит в заблуждение. Поясним его происхождение. Дело в том, что когда на элементарную ячейку приходится два атома, то в оптических модах колебаний они колеблются навстречу друг другу в противофазе. Если атомы несут заряд (являются ионами), то их колебания соответствуют переменному электрическому дипольному моменту, который способен излучать электромагнитную волну в оптическом диапазоне. Это обстоятельство и послужило причиной того, что все $(3r - 3)$ колебаний решетки стали называть оптическими.

Когда на элементарную ячейку приходится один атом ($r = 1$), то имеются только три акустические моды колебаний решетки. Не забывайте, что можно потерять оптические моды, взяв для теоретических расчетов простую решетку с одинаковыми атомами.

Подсчет числа состояний

В общем случае имеем $3r$ функций $\omega_j(\vec{q})$. Волновой вектор $\vec{q}$ пробегает квазинепрерывные значения в пределах первой зоны Бриллюэна. Разрешенных значений $\vec{q}$ в первой зоне Бриллюэна столько же, сколько элементарных ячеек в кристалле, т. е. N . Поэтому величина $\omega_j(\vec{q})$ принимает $3rN$ значений.

Плотность волновых векторов $\vec{q}$ в обратном пространстве найдем, если поделим число N разрешенных значений $\vec{q}$ в первой зоне Бриллюэна на объем зоны V_b :

$$\frac{N}{V_b} = \frac{NV_a}{(2\pi)^3} = \frac{V}{(2\pi)^3}. \quad (2.72)$$

При преобразованиях формулы (2.72) учли, если V_a – объем элементарной ячейки прямой решетки, то $V_b = (2\pi)^3/V_a$, $NV_a = V$ – объем кристалла.

В обратном пространстве первую зону Бриллюэна можно разбить на маленькие объемы $d^3\vec{q}$. Согласно (2.72), в объеме $d^3\vec{q}$ содержится $\frac{V}{(2\pi)^3}d^3\vec{q}$ разрешенных волновых векторов $\vec{q}$. Мы получили множитель, позволяющий заменить суммирование по векторам $\vec{q}$ на интегрирование:

$$\sum_{\vec{q}} \dots = \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3\vec{q} \dots \quad (2.73)$$

2.7. КОЛЕБАНИЯ РЕШЕТКИ НА ПРИМЕРЕ ЛИНЕЙНОЙ ЦЕПОЧКИ АТОМОВ

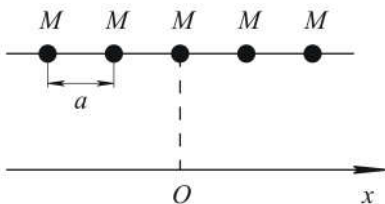
Рассмотрим совокупность атомов массой M , расположенных вдоль прямой Ox в точках, отстоящих друг от друга на расстояние a (рис. 2.2). На оси Ox узлы одномерной решетки Браве есть просто $R^n = na$, где n – целые числа. В этом случае элементарная ячейка содержит один атом и равновесные позиции атомов совпадают с узлами решетки Браве.

Пусть u_n – смещение атома вдоль оси Ox , отсчитываемое от его равновесного положения. Функция $u_n(t)$ описывает колебания атома около точки na .

Потенциальная энергия атомов цепочки в гармоническом приближении имеет вид

$$U = \frac{1}{2} \sum_{n,n'} \Phi(an, an') u_n u_{n'}, \quad (2.74)$$

где $\Phi(an', an) = \left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_n \partial u_{n'}} \right|_{\{u_s\}=0}$ – силовая матрица, $\Phi(\{na + u_n\})$ – точная потенциальная энергия взаимодействия атомов цепочки. Обсудим основные свойства силовой матрицы.



Матрица $\Phi(an, an')$ является положительно определенной. Необходимое (но не достаточное) ус-

Рис. 2.2. Моноатомная линейная цепочка

ловие положительной определенности матрицы – положительность ее диагональных элементов:

$$\Phi(an, an) > 0. \quad (2.75)$$

Из определения силовой матрицы следует, что

$$\Phi(an, an') = \Phi(an', an). \quad (2.76)$$

Бесконечная цепочка (а мы рассматриваем бесконечную цепочку) должна оставаться инвариантной при трансляциях на векторы решетки Браве $R^m = ta$, отсюда следует

$$\Phi(an, an') = \Phi(a(n - n')). \quad (2.77)$$

Следствием свойств (2.76) и (2.77) является равноправность направлений на цепочке:

$$\Phi(an) = \Phi(-an), \quad (2.78)$$

т. е. одномерная моноатомная цепочка всегда обладает центром инверсии.

При произвольных трансляциях бесконечной цепочки как целого не должно возникать сил:

$$\sum_{n'} \Phi(a(n - n')) = 0. \quad (2.79)$$

Примем дополнительное предположение о том, что атом с номером n взаимодействует только с ближайшими соседями слева и справа. В этой ситуации у матрицы $\Phi(an, an') = \Phi(a(n - n'))$ допустимы только следующие значения индекса n' : $n' = n - 1, n, n + 1$.

При $n' = n$ имеем $\Phi(0) > 0$ (см. формулы (2.75), (2.77)). Для дальнейшего анализа удобно обозначить

$$\Phi(0) = 2\alpha > 0.$$

При $n' = n - 1, n' = n + 1$ находим $\Phi(a) = \Phi(-a)$ (2.78).

Распишем условие (2.79) в приближении ближайших соседей:

$$\Phi(0) + \Phi(a) + \Phi(-a) = 0,$$

или, что то же самое, $2\alpha + 2\Phi(a) = 0$ (так как $\Phi(0) = 2\alpha$, $\Phi(a) = \Phi(-a)$). Следовательно, $\Phi(a) = -\alpha$.

Итак, мы установили, что

$$\Phi(0) = 2\alpha > 0,$$

$$\Phi(-a) = \Phi(a) = -\alpha < 0. \quad (2.80)$$

Уравнения движения атомов цепочки в приближении ближайших соседей имеют вид

$$M\ddot{u}_n = -\alpha[2u_n - u_{n+1} - u_{n-1}] = -\partial U / \partial u_n = F_n, \quad (2.81)$$

где F_n – сила, которая действует на n -й атом со стороны его окружения. При $u_n = u_{n+1} = u_{n-1}$ сила F_n , как и следует, обращается в нуль.

Потенциальная энергия U в приближении ближайших соседей записывается в форме

$$U = \frac{1}{2} \sum_n \alpha (u_n - u_{n-1})^2. \quad (2.82)$$

Перепишем уравнения (2.81) иначе:

$$M\ddot{u}_n = -\alpha(u_n - u_{n+1}) - \alpha(u_n - u_{n-1}). \quad (2.83)$$

В точности такой же вид имеют уравнения движения материальных точек массой M , сцепленных идеальными невесомыми пружинками с жесткостью α . Равновесная длина пружинок a не входит в уравнения, так как силы возникают только при удлинении пружинок.

Оценим параметр α . Основными силами, стабилизирующими кристаллическую структуру, являются электростатические силы. Обычно в их формировании принимают участие электроны незаполненных атомных оболочек, число которых невелико. Считаем эффективные заряды атомов цепочки равными по величине заряду электрона $|e|$:

$$\Phi \sim \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |a + u_n|} \quad (\text{в системе СИ}), \quad \Phi \sim \frac{e^2}{|a + u_n|} \quad (\text{в системе СГС}),$$

следовательно,

$$\alpha = \left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_n^2} \right|_{u_n=0} \sim \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a^3} \quad (\text{в системе СИ}), \quad \alpha \sim \frac{e^2}{a^3} \quad (\text{в системе СГС}).$$

В системе СИ $a \sim 10^{-10}$ м, $e \sim 10^{-19}$ Кл, $1/4\pi\epsilon_0 \sim 10^{10}$ м/Ф, следовательно,

$$\alpha \sim \frac{10^{-38}}{10^{-30}} 10^{10} \approx 100 \frac{\text{Кл}^2}{\text{м}^3} = 100 \frac{\text{Н}}{\text{м}}.$$

Решение уравнений движения атомов цепочки (2.81) отыскиваем так:

$$u_n = \operatorname{Re}(\tilde{u}_n), \quad \tilde{u}_n = A \exp(i\varphi_n), \quad \varphi_n = -\omega t + qna + \beta,$$

где ω , A , β – вещественные параметры. Тогда

$$\ddot{\tilde{u}}_n = -\omega^2 A \exp(i\varphi_n), \quad \tilde{u}_{n+1} = A \exp(i\varphi_n + iqa), \quad \tilde{u}_{n-1} = A \exp(i\varphi_n - iqa).$$

Подставляя эти выражения в уравнения движения, находим

$$\begin{aligned} -M\omega^2 A \exp(i\varphi_n) &= -a[2 - \exp(-iqa) - \exp(iqa)]A \exp(i\varphi_n) = \\ &= -2a(1 - \cos qa)A \exp(i\varphi_n). \end{aligned}$$

После сокращения на множитель $A \exp(i\varphi_n)$ получаем дисперсионное соотношение

$$\omega^2 = \frac{2a}{M}(1 - \cos qa) = \frac{4a}{M} \sin^2 \frac{qa}{2}. \quad (2.84)$$

Отсюда следует (рис. 2.3), что

$$\omega(q) = 2\sqrt{\frac{a}{M}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right|. \quad (2.85)$$

Решение, описывающее смещения атомов цепочки, определяется действительной частью функции $\tilde{u}_n$:

$$u_n(t) = A \cos[qna + \beta - \omega t]. \quad (2.86)$$

При $0 < |q| < \pi/a$ решение (2.86) представляет бегущую плоскую волну.

Видно, что все возможные колебания можно описать, перебирая q из интервала $-\pi/a < q \leq \pi/a$, соответствующего первой зоне Бриллюэна. Значения q , лежащие вне первой зоны Бриллюэна, приводят к повторению уже известных движений (рис. 2.4).

Пусть число атомов N в цепочке конечно, но велико. Если нас не интересуют эффекты, происходящие на концах цепочки, можно воспользоваться гранич-

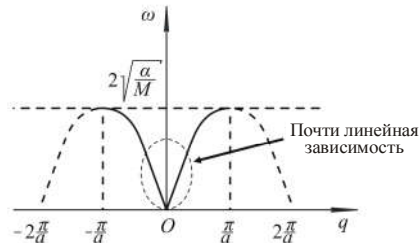


Рис. 2.3. Дисперсионная кривая для монокристаллической цепочки в приближении ближайших соседей

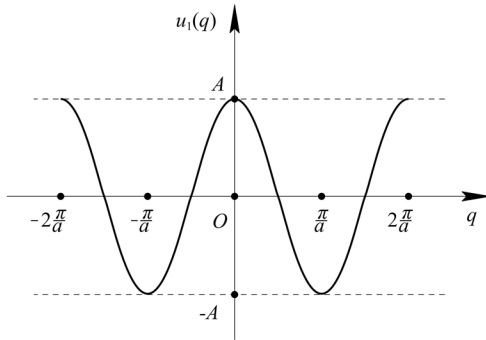


Рис. 2.4. Зависимость смещения атома решетки с номером $n = 1$ от значения волнового числа q при $\beta = 0, t = 0$

ными условиями Борна – Кармана $u_{n+N} = u_n$, которые соответствуют замыканию цепочки в кольцо. Из них вытекает требование

$$\exp(iqNa) = 1.$$

Отсюда, в свою очередь, следует, что величина q должна иметь вид:

$$q = \frac{2\pi}{a} \frac{n}{N}, \quad (2.87)$$

где n – произвольное целое число.

В первую зону Бриллюэна попадают точки q со значениями n из интервала

$$-\frac{N}{2} < n \leq \frac{N}{2} \quad (\text{всего } N \text{ штук}). \quad (2.88)$$

При больших значениях N разрешенные волновые числа расположены квазинепрерывно:

$$\Delta q = \frac{2\pi}{aN} \rightarrow 0 \quad \text{при} \quad N \rightarrow \infty.$$

При $q = 0$ решение (2.86) описывает статическое смещение всех атомов на одну величину:

$$u_n(t) = A \cos \beta. \quad (2.89)$$

При $q = \pi/a$ получаем стоячую волну. Соседние атомы в цепочке колеблются в противофазе:

$$u_n(t) = (-1)^n A \cos[\beta - \omega t], \quad \omega = 2\sqrt{\alpha/M}. \quad (2.90)$$

При $|qa| \ll 1$ частота колебаний атомов в цепочке имеет вид

$$\omega \approx \sqrt{\frac{\alpha}{M}} a |q|.$$

Такая зависимость ω от q характерна для звуковой волны, у которой фазовая скорость $V_\phi = \omega/|q|$ совпадает с групповой $V_{\text{гр}} = \partial\omega/\partial|q|$:

$$V_\phi = V_{\text{гр}} \equiv s = \sqrt{\frac{\alpha}{M}} a. \quad (2.91)$$

Оценим величину s . Параметр α мы уже оценили: $\alpha \sim 100$ Н/м. Для атомов средней части таблицы Менделеева $M \sim 10^{-25}$ кг. Межатомные расстояния в кристаллах $a \sim 10^{-10}$ м. Поэтому $s \sim \sqrt{10^{27} 10^{-10}} \approx 10^3$ м/с. Получили типичное значение скорости звука в кристалле.

Вблизи границы зоны Бриллюэна зависимость частоты ω от волнового числа q нелинейная. Поэтому групповая и фазовая скорости не совпадают: $V_{\text{гр}} < V_{\text{ф}}$.

В общем случае, когда $\omega = \omega(|\vec{q}|)$, справедливо соотношение

$$V_{\text{гр}} = V_{\text{ф}} + |\vec{q}| \partial V_{\text{ф}} / \partial |\vec{q}|.$$

Среды, для которых $V_{\text{гр}} < V_{\text{ф}}$, называют средами с нормальной дисперсией.

Произвольное движение цепочки может быть представлено в виде суперпозиции N независимых волн (2.86) – (2.88). Мы нашли полное решение задачи.

2.8. ДВУХАТОМНАЯ ЦЕПОЧКА: ОДНОМЕРНАЯ РЕШЕТКА С БАЗИСОМ

Рассмотрим теперь одномерную цепочку с двумя сортами атомов в элементарной ячейке, расстояние между которыми равно a . Тогда период элементарной ячейки будет $2a$. Вдоль оси Ox положение точек решетки Браве определяется формулой $R^n = 2an$ (рис. 2.5). Позиции атомов в элементарной ячейке характеризуются числами R_{κ} ($\kappa = 1, 2$): $R_1 = 0$, $R_2 = a$. При этом координаты равновесных атомов запишутся как $R_{\kappa}^n = 2an + R_{\kappa}$, где n – целые числа, $\kappa = 1, 2$.

Анализ двухатомной цепочки аналогичен анализу одноатомной цепочки. Уравнения движения атомов цепочки имеют похожий вид:

$$M_n \ddot{u}_n = -\alpha [2u_n - u_{n+1} - u_{n-1}]. \quad (2.92)$$

Отличие только в том, что теперь в точках с четными номерами n находятся массы M_2 , а в точках с нечетными номерами n – атомы с массой M_1 ($M_2 > M_1$). Постоянную α для простоты считаем независимой от номера атома.

Решения уравнений (2.92) отыскиваем в виде

$$\begin{cases} u_{2n+1} = A_1 \exp \{-i\omega t + iq(2n+1)a + i\beta\}, \\ u_{2n} = A_2 \exp \{-i\omega t + iq2na + i\beta\}. \end{cases} \quad (2.93)$$

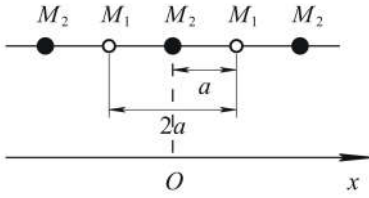


Рис. 2.5. Двухатомная линейная цепочка

После подстановки (2.93) в уравнения (2.92) и сокращения на общий множитель получаем

$$\begin{cases} [M_1\omega^2 - 2\alpha]A_1 + 2\alpha A_2 \cos qa = 0, \\ 2\alpha A_1 \cos qa + [M_2\omega^2 - 2\alpha]A_2 = 0. \end{cases} \quad (2.94)$$

Система (2.94) имеет нетривиальное решение только тогда, когда ее детерминант обращается в нуль. Равенство нулю детерминанта определяет частоты нормальных мод:

$$\omega^2 = \alpha \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \pm \alpha \sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4}{M_1 M_2} \sin^2 qa}. \quad (2.95)$$

Две зависимости ω от q носят название двух ветвей закона дисперсии. Нижняя ветвь $\omega_-(q)$ имеет тот же характер, что и единственная ветвь, найденная нами для монокристаллической одномерной решетки. Эту ветвь называют акустической, потому что ее закон дисперсии при малых волновых числах имеет форму $\omega \approx sq$, характерную для звуковых волн. Вторая ветвь $\omega_+(q)$ называется оптической ветвью.

Проанализируем вначале, что представляет собой каждый из типов колебаний при $q \approx 0$ ($q \neq 0$).

Для акустической ветви имеем

$$\omega_-^2 \approx 0, \quad A_1 \approx A_2.$$

В пределах элементарной ячейки разные атомы колеблются в фазе (рис. 2.6).

Для оптической ветви

$$\omega_+^2 = 2\alpha \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \neq 0, \quad -\frac{M_1}{M_2} A_1 \approx A_2.$$

В пределах элементарной ячейки разные атомы колеблются в противофазе, а амплитуды колебаний обратно пропорциональны их массам (рис. 2.7).

Для двухатомной цепочки первая зона Бриллюэна в два раза меньше, чем в случае цепочки с одинаковыми атомами:

$$-\frac{\pi}{2a} < q \leq \frac{\pi}{2a}. \quad (2.96)$$



Рис. 2.6. Движение соседних атомов решетки, соответствующее акустической ветви спектра при $q \approx 0$

Рис. 2.7. Движение соседних атомов решетки, соответствующее оптической ветви спектра при $q \approx 0$

На границе зоны Бриллюэна при $q = \pi/2a$ для оптической ветви спектра

$$\omega_+^2 = \frac{2\alpha}{M_1}, \quad A_1 \neq 0, \quad A_2 = 0,$$

т. е. в пределах каждой элементарной ячейки колеблются только легкие атомы (рис. 2.8).

Для акустической ветви спектра

$$\omega_-^2 = \frac{2\alpha}{M_2}, \quad A_1 = 0, \quad A_2 \neq 0.$$

В этом случае в каждой элементарной ячейке легкие атомы неподвижны, а колеблются тяжелые атомы (рис. 2.9), причем колеблются медленнее ($\omega_-^2 < \omega_+^2$).

Поскольку при $q = \pi/2a$ частоты $\omega_-(q)$ и $\omega_+(q)$ не совпадают, на границе зоны Бриллюэна появляется область запрещенных частот – щель (рис. 2.10). Кроме того, на краях зоны Бриллюэна $\partial\omega_{\pm}/\partial q|_{q=\pm\pi/2a} = 0$.

В пределе $M_2 \rightarrow M_1$ щель исчезает и мы получаем зависимости $\omega_-(q)$, $\omega_+(q)$, изображенные на рис. 2.11.

При $M_2 \rightarrow M_1$ зона Бриллюэна цепочки атомов увеличивается в 2 раза:

$$-\frac{\pi}{a} < q \leq \frac{\pi}{a}. \quad (2.97)$$



Рис. 2.8. Колебания легких атомов, соответствующие оптической ветви спектра при $q = \pi/2a$

Рис. 2.9. Колебания тяжелых атомов, соответствующие акустической ветви спектра при $q = \pi/2a$

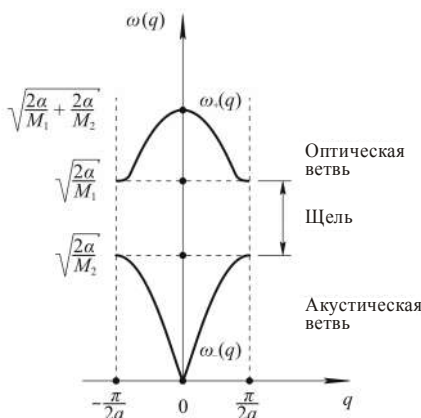


Рис. 2.10. Закон дисперсии для двухатомной линейной цепочки.

Нижняя ветвь – акустическая, верхняя – оптическая

Рис. 2.11. Зависимости $\omega_-(q)$, $\omega_+(q)$ в пределе $M_2 \rightarrow M_1$

И это правильно, так как при $M_2 = M_1$ в прямом пространстве элементарная ячейка будет в 2 раза меньше (ср. рис. 2.2 и 2.5). В новой зоне Бриллюэна (2.97) верхняя ветвь спектра становится эквивалентна нижней, так как

$$\omega^2 = \frac{2\alpha}{M_1} \pm \alpha \sqrt{\frac{4}{M_1^2}} \sqrt{1 - \sin^2 qa} = \frac{2\alpha}{M_1} (1 \pm \cos qa),$$

тогда

$$\omega_-^2 = \frac{2\alpha}{M_1} (1 - \cos qa), \quad \omega_+^2 = \frac{2\alpha}{M_1} (1 + \cos qa),$$

следовательно, $\omega_-(q \pm \pi/a) = \omega_+(q)$ (см. рис. 2.11). Иными словами, ветвь $\omega_+(q)$ при $M_2 = M_1$ перестает быть новой, поскольку представляет собой сдвиг ветви $\omega_-(q)$ в следующую зону Бриллюэна.

Особенно нагляден предельный переход $M_2 \rightarrow M_1$, если оптическую и акустическую ветви исходного спектра изобразить в схеме расширенных зон (рис. 2.12 и 2.13). В схеме повторяющихся зон спектр колебаний двухатомной решетки имеет вид как на рис. 2.14.

Таким образом, поочередное изменение масс атомов в цепочке приводит к появлению в точках $q = \pm \pi/2a$ новых границ зоны Бриллюэна. В спектре колебаний атомов на них возникают запрещенные области частот – раскрываются щели.

Рис. 2.12. Появление щели в спектре колебаний двухатомной цепочки (схема расширенных зон)

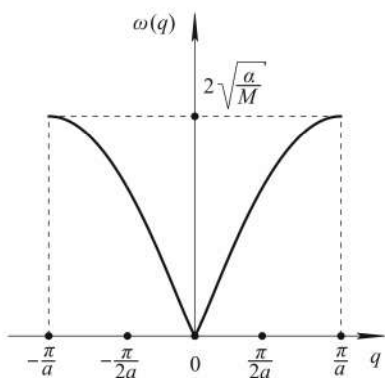
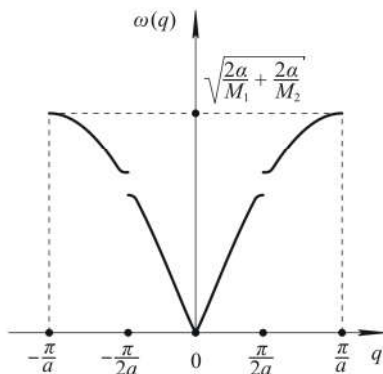
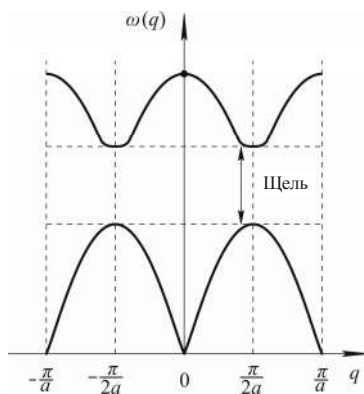


Рис. 2.13. Изменение спектра двухатомной цепочки при $M_2 \rightarrow M_1$

Рис. 2.14. Спектр частот двухатомной цепочки в схеме повторяющихся зон



2.9. КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ ГАРМОНИЧЕСКОГО КРИСТАЛЛА

Начнем с записи гамильтониана кристалла:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\vec{q}, j} \left(P_j^2(\vec{q}) + \omega_j^2(\vec{q}) X_j^2(\vec{q}) \right). \quad (2.98)$$

Квантование колебаний кристалла осуществляется по той же схеме, что и квантование колебаний гармонического осциллятора. Заменяем в (2.98) динамические переменные эрмитовыми операторами, которые удовлетворяют каноническим коммутационным соотношениям, типичным для операторов координат и импульсов:

$$\left[\hat{p}_i(\vec{q}), \hat{p}_j(\vec{q}') \right] = \left[\hat{x}_i(\vec{q}), \hat{x}_j(\vec{q}') \right] = 0, \quad \left[\hat{x}_s(\vec{q}), \hat{p}_j(\vec{q}') \right] = i\hbar \delta_{sj} \delta_{\vec{q}\vec{q}'}. \quad (2.99)$$

Поскольку операторы $\hat{x}_s, \hat{p}_j$ эрмитовы, их собственные значения соответствуют наблюдаемым величинам.

От операторов $\hat{x}_s, \hat{p}_j$ удобно перейти к операторам уничтожения и рождения $\hat{a}_j, \hat{a}_j^+$, которые не являются эрмитовыми, т. е. наблюдаемым величинам они не соответствуют, но они удобны для дальнейшего анализа:

$$\hat{x}_j(\vec{q}) = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_j(\vec{q})}} \left(\hat{a}_j(\vec{q}) + \hat{a}_j^+(\vec{q}) \right), \quad \hat{p}_j(\vec{q}) = -i\sqrt{\frac{\hbar\omega_j(\vec{q})}{2}} \left(\hat{a}_j(\vec{q}) - \hat{a}_j^+(\vec{q}) \right). \quad (2.100)$$

Нетрудно проверить, что введенным ранее переменным $\mathcal{P}_j, \mathcal{Q}_j$ соответствуют операторы

$$\begin{aligned} \widehat{\mathcal{Q}}_j(\vec{q}) &= \frac{1}{2} \left\{ \hat{x}_j(\vec{q}) + \hat{x}_j(-\vec{q}) + \frac{i}{\omega_j(\vec{q})} \left(\hat{p}_j(\vec{q}) - \hat{p}_j(-\vec{q}) \right) \right\} = \\ &= \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_j(\vec{q})}} \left(\hat{a}_j(\vec{q}) + \hat{a}_j^+(-\vec{q}) \right), \\ \widehat{\mathcal{P}}_j(\vec{q}) &= \frac{1}{2} \left\{ \hat{p}_j(\vec{q}) + \hat{p}_j(-\vec{q}) - i\omega_j(\vec{q}) \left(\hat{x}_j(\vec{q}) - \hat{x}_j(-\vec{q}) \right) \right\} = \\ &= -i\sqrt{\frac{\hbar\omega_j(\vec{q})}{2}} \left(\hat{a}_j(\vec{q}) - \hat{a}_j^+(-\vec{q}) \right). \end{aligned} \quad (2.101)$$

Коммутационные соотношения для операторов $\hat{a}_s, \hat{a}_j^+$ следуют из коммутационных соотношений (2.99):

$$\left[\hat{a}_s(\vec{q}), \hat{a}_j(\vec{q}') \right] = \left[\hat{a}_s^+(\vec{q}), \hat{a}_j^+(\vec{q}') \right] = 0,$$

$$\left[\hat{a}_s(\vec{q}), \hat{a}_j^+(\vec{q}') \right] = \delta_{sj} \delta_{\vec{q}\vec{q}'}. \quad (2.102)$$

Выражение для оператора Гамильтона в терминах операторов рождения и уничтожения, соответствующее классической функции Гамильтона (2.98), имеет вид

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{q}, j} \hbar \omega_j(\vec{q}) \left[\hat{n}_j + \frac{1}{2} \right], \quad (2.103)$$

где эрмитов оператор $\hat{n}_j(\vec{q}) = \hat{a}_j^+(\vec{q}) \hat{a}_j(\vec{q})$ имеет собственные значения $n_j(\vec{q}) = 0, 1, 2, 3, \dots$ и собственные векторы

$$\left| \{ n_j(\vec{q}) \} \right\rangle = \left| n_1(\vec{q}) \right\rangle \left| n_2(\vec{q}) \right\rangle \dots \left| n_{3r}(\vec{q}) \right\rangle,$$

где r — число атомов разного сорта в элементарной ячейке.

Число $n_j(\vec{q})$ характеризует степень возбуждения нормальной моды с волновым вектором $\vec{q}$ из j -й ветви спектра колебаний решетки. Подобная терминология неудобна для описания процессов, при которых энергия перераспределяется между нормальными модами или же нормальные моды кристалла обмениваются квантами своей энергии с другими подсистемами кристалла, например с электронами. Поэтому в квантовой теории вводится понятие фонона аналогично тому, как в теории электромагнитного поля вводится понятие фотона. Вместо того чтобы говорить, что нормальная мода j -й ветви с волновым вектором $\vec{q}$ находится в $n_j(\vec{q})$ -м возбужденном состоянии, удобнее считать, что в кристалле имеются $n_j(\vec{q})$ квазичастиц — фононов с энергией $\hbar \omega_j(\vec{q})$. Сравним понятия фотон и фонон.

Фотон описывает кванты электромагнитного поля (в частности свет). Скорость фотона совпадает со скоростью света. Фонон в определенном диапазоне частот описывает колебания кристалла (звук). Фононы движутся со скоростью звука.

Фононы могут существовать в пустоте. Фононы описывают коллективное движение реальных частиц (атомов кристалла), следовательно, они существуют только в кристалле (в веществе).

Фононы, как и фотоны, являются бозонами, т. е. в одном квантовомеханическом состоянии может находиться любое число фононов.

Фотонам, как и фононам, соответствует спин, равный единице. В то же время фонон имеет три проекции момента импульса, а у фотона их только две. Подробное обсуждение последнего утверждения приведено в главе 4.

2.10. ИНТЕРПОЛЯЦИОННАЯ ДЕБАЕВСКАЯ ТЕОРИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ КРИСТАЛЛА

Дебай исходил из предположения, что собственные нормальные колебания решетки – фононы возбуждаются при нагревании кристалла. Поскольку наименьшая энергия требуется для возбуждения акустических фононов (у них $\omega(\vec{q}) \rightarrow 0$ при $\vec{q} \rightarrow 0$), именно они определяют тепловые свойства кристалла. Приближенную форму для теплоемкости кристалла Дебай получил при следующих допущениях.

1. Из всех ветвей колебательного спектра кристалла Дебай учел только три акустические, для которых принял один и тот же линейный закон дисперсии $\omega = s|\vec{q}|$ (рис. 2.15).

2. Истинную зону Бриллюэна Дебай заменил сферой радиусом q_D , объем которой совпадает с объемом истинной зоны Бриллюэна:

$$\frac{4}{3} \pi q_D^3 = V_b. \quad (2.104)$$

Поскольку $V_b = (2\pi)^3/V_a$, где V_a – объем элементарной ячейки прямой решетки, выражение для q_D можно записать в следующей форме:

$$q_D = \sqrt[3]{6\pi^2/V_a}. \quad (2.105)$$

Для оценки q_D заметим, что $V_a \sim a^3$, где a – межатомное расстояние. Отсюда находим

$$q_D \sim \frac{\pi}{a} \sim k_F, \quad (2.106)$$

т. е. q_D имеет тот же порядок величины, что и волновой вектор Ферми для электронов в кристалле.

Максимально возможному значению волнового числа q_D соответствует минимальная длина волны λ_D :

$$q_D = \frac{2\pi}{\lambda_D} \sim \frac{\pi}{a} \rightarrow \lambda_D \sim 2a. \quad (2.107)$$

Условие (2.107) имеет определенный геометрический смысл. Длина волны колебаний

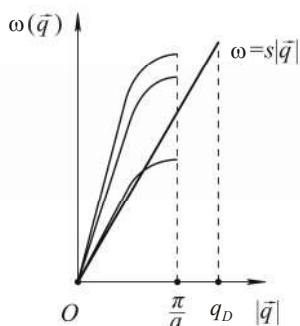
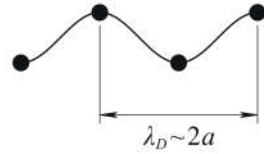


Рис. 2.15. Три акустические ветви, для которых принят один и тот же линейный закон дисперсии

$$\omega = s|\vec{q}|$$

Рис. 2.16. Минимальная длина волны, связанная с колебаниями атомов кристалла



решетки не может быть меньше $\lambda_D = 2a$, так как движение вещества можно наблюдать только в тех местах, где есть атомы (рис. 2.16).

Все длины волн колебаний решетки должны быть больше λ_D и, следовательно, все волновые векторы должны быть меньше $q_D \sim 2\pi/\lambda_D \sim \pi/a$. Частоту $\omega_D = sq_D$ называют *дебаевской частотой*.

Плотность разрешенных волновых векторов $\vec{q}$ в обратном пространстве $\frac{V}{(2\pi)^3}$. В объеме $d^3\vec{k}$ содержится $\frac{V}{(2\pi)^3}d^3\vec{q}$ разрешенных волновых векторов. Поскольку мы учитываем три ветви энергетического спектра кристалла, число разрешенных квантово-механических состояний в элементе объема $d^3\vec{k}$ обратного пространства

$$3 \frac{V}{(2\pi)^3} d^3\vec{q}. \quad (2.108)$$

При тепловом равновесии среднее число фононов с энергией $\epsilon(q) = \hbar s|\vec{q}|$ определяется распределением Бозе – Эйнштейна:

$$f = \frac{1}{\exp(\hbar s|\vec{q}|/k_B T) - 1}. \quad (2.109)$$

Отметим важную тонкость: фононы не частицы, а квазичастицы. Они могут появляться и исчезать. При заданных параметрах T и V число фононов $\tilde{N}$ не фиксировано, а определяется термодинамическими условиями минимума свободной энергии. Это ведет к тому, что химический потенциал μ для системы фононов равен нулю:

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial \tilde{N}} \right)_{T,V} = 0. \quad (2.110)$$

Именно поэтому в формуле (2.109) мы положили $\mu = 0$.

Полное число фононов в элементе объема $d^3\vec{k}$ с центром в точке с радиус-вектором $\vec{q}$ при температуре T определяется выражением

$$\frac{3Vf(\vec{q})}{(2\pi)^3} d^3\vec{q}, \quad (2.111)$$

где $d^3\vec{q} = 4\pi q^2 dq$, а их энергия равна

$$\frac{3Vf(\vec{q})\hbar s|\vec{q}|}{(2\pi)^3} d^3\vec{q}. \quad (2.112)$$

Учитывая сказанное, записываем следующее выражение для полной энергии кристалла:

$$\varepsilon = \frac{3V\hbar s}{2\pi^2} \int_0^{q_D} dq \frac{q^3}{\exp(\hbar s q / k_B T) - 1}. \quad (2.113)$$

Заметим, что

$$V_a = \frac{V}{N} = \frac{1}{n}, \quad (2.114)$$

где n – число элементарных ячеек в единице объема, или, другими словами, число математических точек решетки Браве в единице объема, N – полное число элементарных ячеек в кристалле.

Из (2.105) и (2.114) следует, что

$$q_D^3 = \frac{6\pi^2}{V_a} = 6\pi^2 n. \quad (2.115)$$

Удобно определить температуру Дебая T_D :

$$k_B T_D = \hbar \omega_D \equiv \hbar s q_D. \quad (2.116)$$

Отсюда следует оценка

$$T_D = \frac{\hbar s q_D}{k_B} \sim \frac{\hbar s \pi}{k_B a} = \frac{10^{-34} \cdot 10^3}{10^{-23} \cdot 10^{-10}} \approx 10^2 \text{ K}.$$

Сделаем замену переменных $\hbar s q / k_B T = x$ в формуле (2.113) и вычислим удельную теплоемкость кристалла при постоянном объеме:

$$c_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_V = 9n k_B \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T} dx \frac{x^4 \exp x}{(\exp x - 1)^2}. \quad (2.117)$$

Рассмотрим предельные случаи.

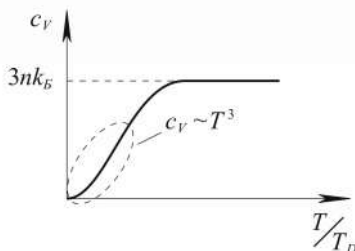
Пусть $T \ll T_D$, тогда верхний предел в интеграле (2.117) можно заменить на ∞ :

$$\int_0^{\infty} dx \frac{x^4 \exp x}{(\exp x - 1)^2} = \frac{4\pi^4}{15},$$

следовательно, получим

$$c_V \approx \frac{12}{5} \pi^4 n k_B \left(\frac{T}{T_D} \right)^3. \quad (2.118)$$

Рис. 2.17. Зависимость удельной теплоемкости кристалла от температуры



Пусть $T \gg T_D$, тогда

$$\int_0^{T_D/T} dx \frac{x^4 \exp x}{(\exp x - 1)^2} \approx \int_0^{T_D/T} dx x^2 = \frac{1}{3} \left(\frac{T_D}{T} \right)^3,$$

получаем

$$c_V = 3nk_B = \text{const.} \quad (2.119)$$

Это закон Дюлонга и Пти классической физики.

Подчеркнем, что экспериментально наблюдаемый в диэлектриках и металлах в области низких температур закон $c_V \sim T^3$ (рис. 2.17) смогла объяснить только квантовая теория. Классическая физика для любых температур давала теплоемкость (2.119).

2.11. РОЛЬ АНГАРМОНИЧЕСКИХ ЧЛЕНОВ В ЭНЕРГИИ КРИСТАЛЛА

Существует много физических явлений, которые полностью обусловлены высшими членами в разложении потенциальной энергии кристалла вблизи ее минимального значения, которыми в гармоническом приближении пренебрегают. Важнейшие из таких свойств – эффект теплового расширения (у строго гармонического кристалла равновесные размеры не зависели бы от температуры), а также конечность теплопроводности диэлектриков (строго гармонический кристалл обладал бы бесконечной теплопроводностью).

Поясним последнее. В гармоническом приближении перенос тепла должен описываться волновыми пакетами, каждый из которых представляет собой суперпозицию нормальных мод колебаний решетки из одной (j -й) ветви спектра с близкими волновыми векторами:

$$|\vec{q} - \vec{q}'| \leq \Delta q. \quad (2.120)$$

Если Δr волнового пакета в координатном пространстве удовлетворяет ограничению

$$L \gg \Delta r \sim \frac{1}{\Delta q} \gg a, \quad (2.121)$$

где L – размер кристалла, a – межатомное расстояние.

Поскольку групповая скорость волнового пакета $\vec{V} = \partial\omega_j(\vec{q})/\partial\vec{q} = \text{const}$, идеальный гармонический кристалл обладает бесконечной теплопроводностью. Сходная ситуация была для электропроводности металлов.

Конечная теплопроводность реальных кристаллов появляется по ряду причин.

1. Несовершенства кристаллической решетки, примеси, свободные электроны, если речь идет о металлах, играют роль рассеивающих центров для фононов и служат препятствиями тепловому потоку. Фононы сталкиваются с поверхностью образца, что также ограничивает тепловой поток.

2. Особую роль играют взаимодействия фононов, а именно процессы рассеяния, слияния или распада фононов. Взаимодействия фононов описываются ангармоническими слагаемыми в гамильтониане кристалла. Поэтому они существуют всегда, их невозможно устранить.

При теоретическом описании взаимодействий фононов в разложении потенциальной энергии решетки Φ по степеням ионных смещений $\vec{U}$ наряду с кубическими членами необходимо сохранять и члены четвертого порядка. На это есть следующие причины.

1. Гамильтониан, в котором оставлены только члены третьего порядка по $\vec{U}$, оказывается неустойчивым: выбирая подходящим образом значения $\vec{U}$, можно сделать потенциальную энергию сколь угодно большой по абсолютной величине и отрицательной. Это означает, что гамильтониан при учете только кубических членов не имеет основного состояния.

2. При столкновениях фононов должны выполняться законы сохранения энергии и импульса. Эти законы накладывают столь жесткие ограничения на процессы рассеяния, связанные с членами третьего порядка, что даже при условии малости $|\vec{U}|$, а значит, членов четвертого порядка в потенциальной энергии кристалла, вклады в теплопроводность от слагаемых третьего и четвертого порядков оказываются сравнимыми по величине (рис. 2.18, 2.19).

Ангармонические члены более высоких порядков (5-го, 6-го и т. д.) также приводят к рассеянию и реакциям между фоно-

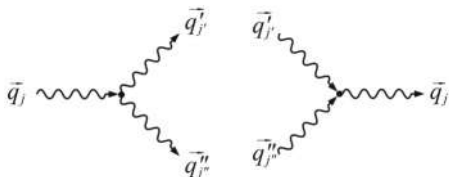


Рис. 2.18. Процессы, отвечающие ангармоническим членам третьего порядка: один фонон распадается на два, слияние двух фононов в один

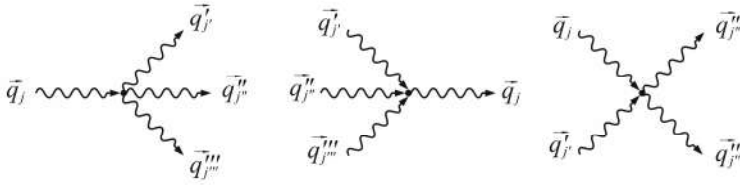


Рис. 2.19. Процессы, отвечающие ангармоническим членам четвертого порядка: один фонон распадается на три, слияние трех фононов в один, рассеяние фононов

нами, но в предположении о малости колебаний ионов кристалла наиболее важными будут все же члены третьего и четвертого порядков в разложении по степеням $\bar{U}$.

Важно, что закон сохранения полного квазиимпульса фононов $\hbar\vec{q}$ выполняется лишь с точностью до слагаемого $\hbar\vec{K}$. Например, для процесса распада фонона (см. рис. 2.18) в общем случае имеем

$$\vec{q} = \vec{q}' + \vec{q}'' + \vec{K},$$

где $\vec{K}$ – произвольный вектор обратной решетки.

Процессы взаимодействия фононов с участием отличного от нуля вектора $\vec{K}$ обратной решетки называются *процессами переброса*. При процессах переброса энергия фононов не сохраняется. Поэтому именно они, а не процессы с $\vec{K} = 0$, обуславливают конечную теплопроводность кристалла.

2.12. ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Для учета влияния колебаний решетки на движение электронов в металле заметим, что потенциальную энергию электрона в периодическом поле неподвижных ионов можно записать в виде

$$U^{\text{per}}(\vec{r}) = \sum_{l,k} \tilde{V}_k(\vec{r} - \vec{R}_k^l), \quad U^{\text{per}}(\vec{r} + \vec{R}^l) = U^{\text{per}}(\vec{r}), \quad (2.122)$$

где $\tilde{V}_k(\vec{r} - \vec{R}_k^l)$ – потенциал парного взаимодействия k -го иона l -й элементарной ячейки с электроном, расположенным в точке с радиус-вектором $\vec{r}$, вектор $\vec{R}_k^l = \vec{R}^l + \vec{R}_k$ задает позицию иона в кристалле.

Когда ионы смещаются относительно положений равновесия, их радиус-векторы описываются формулой

$$\vec{R}_k^l \rightarrow \vec{R}_k^l + \bar{U}\left(\frac{l}{k}\right),$$

при этом энергия взаимодействия электрона с кристаллической решеткой приобретает следующий вид:

$$U(\vec{r}) = \sum_{l,\kappa} \tilde{V}_{\kappa} \left(\vec{r} - \vec{R}_{\kappa}^l - \vec{U} \left(\frac{l}{\kappa} \right) \right). \quad (2.123)$$

Предполагая, что поля смещений $\vec{U} \left(\frac{l}{\kappa} \right)$ малы (удовлетворяют условию (2.10)), разложим энергию (2.123) в ряд Тейлора, ограничившись первыми членами:

$$U(\vec{r}) = \sum_{l,\kappa} \tilde{V}_{\kappa} \left(\vec{r} - \vec{R}_{\kappa}^l - \vec{U} \left(\frac{l}{\kappa} \right) \right) \approx U^{\text{per}} - \sum_{l,\kappa,\alpha} \left[\frac{\partial}{\partial r_{\alpha}} \tilde{V}_{\kappa} \left(\vec{r} - \vec{R}_{\kappa}^l \right) U_{\alpha} \left(\frac{l}{\kappa} \right) \right]. \quad (2.124)$$

Отсюда находим гамильтониан взаимодействия электронов с колебаниями решетки:

$$\begin{aligned} H_{\text{вз}} &= - \sum_{l,\kappa,\alpha} \left[\frac{\partial}{\partial r_{\alpha}} \tilde{V}_{\kappa} \left(\vec{r} - \vec{R}_{\kappa}^l \right) U_{\alpha} \left(\frac{l}{\kappa} \right) \right] = \\ &= \sum_{\vec{q},j} Q_j(\vec{q}) \sum_{l,\kappa,\alpha} \frac{1}{\sqrt{NM_{\kappa}}} \left[\frac{\partial}{\partial r_{\alpha}} \tilde{V}_{\kappa} \left(\vec{r} - \vec{R}_{\kappa}^l \right) \right] e_{\alpha} \left(\kappa \left| \frac{\vec{q}}{j} \right. \right) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}^l). \end{aligned} \quad (2.125)$$

Здесь мы воспользовались разложением (2.67).

Переход от гамильтониана классической физики (2.125) к оператору гамильтониана $\hat{H}_{\text{вз}}$ квантовой теории осуществляется заменой в соотношении (2.125) динамической переменной $Q_j(\vec{q})$ оператором $\hat{Q}_j(\vec{q})$. Как показано ранее, оператор $\hat{Q}_j(\vec{q})$ выражается через операторы рождения и уничтожения фононов:

$$\hat{Q}_j(\vec{q}) = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_j(\vec{q})}} \left[\hat{a}_j(\vec{q}) + \hat{a}_j^+(-\vec{q}) \right]. \quad (2.126)$$

В результате имеем

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{вз}} &= - \sum_{\vec{q},j} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_j(\vec{q})}} \left[\hat{a}_j(\vec{q}) + \hat{a}_j^+(-\vec{q}) \right] \times \\ &\times \sum_{l,\kappa,\alpha} \frac{1}{\sqrt{NM_{\kappa}}} \left[\frac{\partial}{\partial r_{\alpha}} \tilde{V}_{\kappa} \left(\vec{r} - \vec{R}_{\kappa}^l \right) \right] e_{\alpha} \left(\kappa \left| \frac{\vec{q}}{j} \right. \right) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}^l). \end{aligned} \quad (2.127)$$

Для расчетов по теории возмущений различных наблюдаемых величин необходимо знать матричные элементы оператора $\hat{H}_{\text{вз}}$ на блоховских функциях электрона. Напомним, что в периодическом поле ионов блоховские функции электрона имеют вид

$$\Psi_{s\vec{k}}(\vec{r}) = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) u_{s\vec{k}}(\vec{r}), \quad u_s(\vec{r} + \vec{R}^l) = u_s(\vec{r}), \quad (2.128)$$

где s – номер энергетической зоны, $\vec{k}$ – волновой вектор электрона.

Пусть блоховские функции электрона ортонормированны в объеме кристалла V :

$$\int_V d^3\vec{r} \Psi_{s'\vec{k}'}^*(\vec{r}) \Psi_{s\vec{k}}(\vec{r}) = \delta_{ss'} \delta_{\vec{k}'\vec{k}}. \quad (2.129)$$

Для нахождения матричного элемента $\langle s'\vec{k}' | \hat{H}_{\text{вз}} | s\vec{k} \rangle$ достаточно вычислить матричный элемент $\langle s'\vec{k}' | \frac{\partial}{\partial r_\alpha} \tilde{V}_\kappa(\vec{r} - \vec{R}_\kappa^l) | s\vec{k} \rangle$. При этом следует перейти от интегрирования по координатам электрона $\vec{r}$ к интегрированию по $\vec{r}' = \vec{r} - \vec{R}^l$:

$$\begin{aligned} & \langle s'\vec{k}' | \frac{\partial}{\partial r_\alpha} \tilde{V}_\kappa(\vec{r} - \vec{R}_\kappa^l) | s\vec{k} \rangle = \\ & = \left[\int d^3\vec{r}' \frac{\partial}{\partial r'_\alpha} \tilde{V}_\kappa(\vec{r}' - \vec{R}_\kappa) u_{s'\vec{k}'}^*(\vec{r}') u_{s\vec{k}}(\vec{r}') \exp\{-i\vec{r}' \cdot (\vec{k}' - \vec{k})\} \right] \exp\{i\vec{R}^l \cdot (\vec{k} - \vec{k}')\}. \end{aligned} \quad (2.130)$$

Используя формулу (2.130) и тождество

$$\sum_l \exp[i\vec{R}^l \cdot (\vec{q} - \vec{k}' + \vec{k})] = N \delta_{\vec{k}' - \vec{k}, \vec{q} + \vec{K}}, \quad (2.131)$$

где $\vec{K}$ – произвольный вектор обратной решетки, N – число элементарных ячеек в кристалле, можно привести матричный элемент оператора взаимодействия электронов с колебаниями решетки к следующему виду:

$$\langle s'\vec{k}' | \hat{H}_{\text{вз}} | s\vec{k} \rangle = \sum_{\vec{q}, j} \left[\hat{a}_j(\vec{q}) + \hat{a}_j^+(-\vec{q}) \right] g_{s'\vec{k}', s\vec{k}} \left(\vec{q} \right), \quad (2.132)$$

где

$$\begin{aligned} g_{s'\vec{k}', s\vec{k}} \left(\vec{q} \right) = & - \sqrt{\frac{\hbar N}{2\omega_j(\vec{q})}} \sum_{\kappa, \alpha} \langle s'\vec{k}' | \frac{\partial}{\partial r_\alpha} \tilde{V}_\kappa(\vec{r} - \vec{R}_\kappa) | s\vec{k} \rangle \frac{1}{\sqrt{M_\kappa}} e_\alpha \left(\kappa \left| \vec{q} \right. \right)_j \times \\ & \times \sum_{\vec{K}} \delta_{\vec{k}' - \vec{k}, \vec{q} + \vec{K}}, \end{aligned} \quad (2.133)$$

$$g_{s'\vec{k}',s\vec{k}}^*\left(\vec{q}\right)=g_{s\vec{k},s'\vec{k}'}\left(-\vec{q}\right).$$

Из формулы (2.133) следует важное утверждение. В кристалле при взаимодействии электрона и фонона закон сохранения квазиимпульса выполняется только с точностью до величины $\hbar\vec{K}$, связанной с некоторым вектором $\vec{K}$ обратной решетки:

$$\hbar(\vec{k}'-\vec{k})=\hbar(\vec{q}+\vec{K}). \quad (2.134)$$

Напомним, что физически различные значения волнового вектора фонона $\vec{q}$ ограничены первой зоной Бриллюэна. Согласно соотношению (2.134), при взаимодействии электрона с фононом не исключены процессы с $\vec{K} \neq 0$, при которых за счет квазиимпульса $\hbar(\vec{k}'-\vec{k})$, переданного от электрона фонону, происходит «переброс» волнового вектора фонона из первой зоны Бриллюэна в соседние зоны. Возможны, конечно, и «нормальные», с точки зрения классической физики, процессы взаимодействия электрона с фононом, для которых $\vec{K} = \vec{0}$.

Для дальнейшего анализа нам потребуется оценка параметра $g_{s'\vec{k}',s\vec{k}}\left(\vec{q}\right)$ в формуле (2.132). При проведении оценки будем считать, что на элементарную ячейку кристалла приходится только один ион, тогда

$$\kappa=1, \quad \vec{R}_{\kappa}=\vec{0}, \quad M_{\kappa}=M, \quad \tilde{V}_{\kappa}(\vec{r}-\vec{R}_{\kappa}')=\tilde{V}(\vec{r}-\vec{R}').$$

Следует напомнить, что потенциальная энергия кулоновского взаимодействия электрона с ионом $\tilde{V}(r)$ заэкранирована так, что составляет величину порядка e^2/a в пределах сферы радиусом a и обращается в нуль вне этой сферы. Параметр a имеет величину порядка межатомного расстояния в кристалле. Это означает, что:

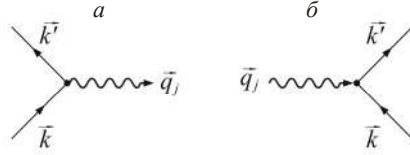
$$\int \tilde{V}(\vec{r})d^3\vec{r} \sim \frac{e^2}{a}a^3=e^2a^2. \quad (2.135)$$

Учитывая (2.135), заменяем потенциал $\tilde{V}(\vec{r})$ эффективным точечным потенциалом:

$$\tilde{V}(\vec{r})=e^2a^2\delta(\vec{r}). \quad (2.136)$$

При проведении оценок будем описывать электроны плоскими волнами, т. е. будем полагать $u_{s\vec{k}}=1/\sqrt{V}$, где V – объем кристалла.

Рис. 2.20. Типичные процессы электрон-фоонного взаимодействия.
Сплошная линия соответствует электрону, волнистая – фонону



Кроме того, для простоты, будем считать, что электроны при взаимодействии с фононами не покидают пределы одной энергетической зоны: $s = s'$.

При сформулированных условиях формулы (2.133), (2.135) дают

$$g_{s\vec{k}', s\vec{k}}(\vec{q}_j) \sim i \sqrt{\frac{\hbar N}{2\omega_j(\vec{q})}} \frac{\vec{e} \cdot \vec{\tilde{q}}}{V\sqrt{M}} e^2 a^2 \delta_{\vec{k}' - \vec{k}, \vec{\tilde{q}}}, \quad (2.137)$$

где $\vec{e} \equiv \vec{e}\left(\kappa \left| \vec{q}_j \right. \right)$ – вектор поляризации фонона, $\vec{\tilde{q}} = \vec{q} + \vec{K}$.

Рассеяние электронов на колебаниях решетки можно рассматривать как взаимодействие двух газов – электронного и фоонного. Гамильтониан (2.127) описывает электрон-фоонные взаимодействия, которые характеризуются диаграммами Фейнмана (рис. 2.20). Если электрическое поле разгоняет электроны, то электроны, в свою очередь, порождают фононы (рис. 2.20, а), а это означает нагревание проводника электрическим током. Поэтому с помощью изложенной теории возможно теоретическое описание повышения температуры проводника при протекании по нему тока.

Глава 3. СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

3.1. ОСНОВНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВЕРХПРОВОДНИКОВ

В 1911 г. голландский физик Камерлинг-Оннес, изучая температурную зависимость сопротивления ртути, обнаружил, что сопротивление внезапно исчезает при температуре около 4 К. Вскоре те же свойства были найдены и у некоторых других металлов. Новое явление получило название «сверхпроводимость», а соответствующие металлы стали называться «сверхпроводниками». Теперь подробнее остановимся на явлении сверхпроводимости.

I. Температура, при которой исчезает сопротивление, называемая критической, весьма различна у разных сверхпроводников. Наибольшую критическую температуру из чистых металлов имеет ниобий: $T_c = 9,25$ К; наименьшая обнаружена у вольфрама $T_c = 0,0154$ К. Сверхпроводимость – отнюдь не редкое явление. Около 20 чистых металлов при низких температурах становятся сверхпроводниками: Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Tc, Re, Ru, Os, Ir, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb, La, Th, Pa, U. Даже некоторые полупроводники, например Si, Ge, при определенных условиях (под действием высоких давлений или при использовании в качестве образцов тонких пленок) можно перевести в сверхпроводящее состояние.

Существует тысячи сплавов, в которых наблюдались сверхпроводящие свойства. В сплавах критическая температура оказалась даже выше, чем в чистых металлах. Рекордсменом среди сплавов является соединение Nb_3Ge с $T_c = 23$ К.

Возможность наблюдения сверхпроводимости связана с необходимостью использования для охлаждения металлов и сплавов дорогостоящего и «капризного» жидкого гелия. До 1987 г. не было синтезировано ни одного сверхпроводящего материала, который обладал бы $T_c > 23$ К. Это сдерживало практическое применение сверхпроводников.

Одна только замена медных проводов на сверхпроводящие равносильна увеличению выработки электроэнергии на 30%. На основе сверхпроводников возможно создание электродвигателей и генераторов с высоким коэффициентом полезного действия. С помощью сверхпроводящих катушек уже давно создаются огромные магнитные поля с индукцией $B \sim 100$ Т (СИ) или $\sim 10^8$ Гс (СГС). Это важно, например, для решения проблемы управляемого термоядерного син-

теза, разработки новых видов скоростного транспорта на магнитной подушке.

Напомним, чтобы пояснить ценность сверхпроводящих магнитов, что при создании сильных магнитных полей с помощью обычных катушек из алюминиевой и медной проволоки потребляется огромное количество энергии. Почти вся она выделяется в виде тепла, и для отвода тепла необходима громоздкая и дорогостоящая система водяного охлаждения. Водяные насосы создают вибрацию, которая в большинстве случаев вредна. Вторая трудность связана с тем, что между витками соленоида с электрическим током возникает сильное притяжение. Медная обмотка соленоида начинает растекаться как жидкость. В итоге с помощью катушек из медного провода не удастся получать магнитные поля с индукцией более 10 Т. Если сделать катушку из сверхпроводника, то первая трудность устраняется, так как необходима лишь энергия для поддержания гелиевой температуры, которая в 1000 раз меньше, чем энергия, потребляемая обычным электромагнитом. Кроме того, вся установка получается компактнее.

Сверхпроводящую катушку можно замкнуть накоротко, и в этом случае она превращается в постоянный магнит. По правилу Ленца, любое изменение внешних магнитных полей компенсируется индуцированными в материале сверхпроводящими токами, поэтому сверхпроводящий магнит характеризуется не только большой величиной, но и уникальным постоянством создаваемого им магнитного поля.

Сверхпроводники – база для создания нового поколения компьютеров, компактных, быстродействующих, с малым тепловыделением.

Одна из главных проблем, которая возникает при создании компактных микросхем – отвод тепла. Охлаждение жидкостью или газом происходит только с поверхности и не в состоянии обеспечить отвод тепла из объема, а повышение температуры ведет к разрушению микросхем. Наименьшая площадь контакта двух сверхпроводников, который может служить логическим элементом компьютера, 10^{-9} см², его быстродействие 10^{-10} с, а выделение тепла при переключении контакта ничтожно.

На основе сверхпроводящих материалов уже сегодня работают приборы *сквиды*, регистрирующие чрезвычайно слабые магнитные поля с напряженностью порядка 10^{-14} Э (СГС), которые генерируются, например, сердцем или корой человеческого мозга. Название СКВИД – SQUID происходит от английской фразы: «Superconducting Quantum Interference Device» – сверхпроводящий квантовый интерференционный датчик. Методы магнитодиагностики дают гораздо

больше информации, чем электро-, кардио- и энцеелографии, к тому же осуществляются бесконтактным образом. В частности, они позволяют снимать кардиограмму сердца ребенка, находящегося в утробе матери.

Существовавшие до 1987 г. теории сверхпроводимости хорошо объясняли имеющийся экспериментальный материал и оставляли мало надежд на создание сверхпроводников с $T_c > 30$ К. Поэтому научный мир был буквально потрясен, когда в 1986 г. появилось сообщение Беднорца и Мюллера (американская фирма “IBM” в Швейцарии) об открытии высокотемпературной сверхпроводимости в металлооксидных керамиках типа $\text{La} - \text{Ba} - \text{Cu} - \text{O}$ при температурах дешевого и доступного жидкого азота. Напомним, что азот составляет 80% атмосферы, а температура его конденсации 77 К. Уже в первых экспериментах азотный барьер был преодолен с огромным запасом – критическая температура у первых сверхпроводящих керамик оказалась около 90 К. За это открытие Беднорц и Мюллер в 1987 г. получили Нобелевскую премию.

Огорчает, что керамики нестабильны: растрескиваются, химически разлагаются, испытывают структурные переходы. Механизм их высокотемпературной сверхпроводимости не выяснен до сих пор. Поэтому о высокотемпературной сверхпроводимости керамик поговорим отдельно. А пока вернемся к обсуждению хорошо исследованной сверхпроводимости металлов и сплавов при температурах порядка 1 – 10 К.

II. Исследование свойств металлов и сплавов показало, что сверхпроводимость может быть разрушена не только путем повышения температуры, но и посредством приложения достаточно сильного магнитного поля H . Величина критического поля H_c в котором исчезает сверхпроводимость, уменьшается с повышением температуры.

Одним из основных свойств сверхпроводника является так называемый эффект Мейснера: если поместить металл в магнитное поле с напряженностью меньшей H_c , то при переходе в сверхпроводящее состояние поле «выталкивается» из сверхпроводника, т. е. в сверхпроводнике поле магнитной индукции $B = 0$ (рис. 3.1). Это утверждение нуждается в пояснении и детализации.

При помещении сверхпроводящего образца во внешнее магнитное поле в его поверхностном слое появляется незатухающий ток, который создает свое собственное поле, полностью компенсирующее внешнее поле внутри сверхпроводника. Речь идет об истинном магнитном поле B (магнитной индукции), которая определя-

Рис. 3.1. Эффект Мейснера:
 a – сверхпроводник, b – нормальный металл

ет силу, действующую на электрический заряд в электромагнитном поле:

$$\vec{F} = q\vec{E} + \frac{q}{c}[\vec{v} \times \vec{B}] \quad (\text{СГС}). \quad (3.1)$$

Здесь q – величина заряда, $\vec{v}$ – скорость его движения, $\vec{E}$ и $\vec{B}$ – напряженность электрического поля и магнитная индукция соответственно. Напряженность магнитного поля $\vec{H}$ не является истинным физическим полем, а представляет собой искусственную математическую конструкцию, которая связана с истинным полем $\vec{B}$ посредством формулы

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M}, \quad (3.2)$$

где $\vec{M}$ – намагниченность единицы объема образца.

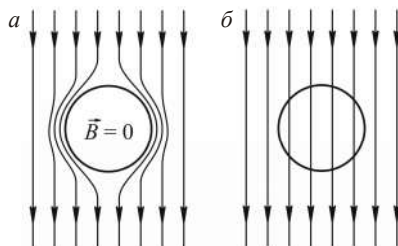
С этой точки зрения, условие $\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M} = 0$ позволяет формально рассматривать сверхпроводник как идеальный диамагнетик с отрицательно определенным тензором магнитной восприимчивости:

$$\chi_{sp} = \frac{\partial M_s}{\partial H_p} = -\frac{1}{4\pi}\delta_{sp}. \quad (3.3)$$

Более детальные исследования обнаружили, что магнитное поле равно нулю лишь в толще массивного образца. В тонком поверхностном слое поле постепенно уменьшается от заданного значения на поверхности до нуля. Толщина этого слоя, называемая *глубиной проникновения*, обычно порядка $\delta = (10^{-5} - 10^{-6})$ см при $T = 0$ К. Глубина проникновения зависит от температуры так, что $\delta(T) \rightarrow \infty$ при $T \rightarrow T_c$.

Выталкивание магнитного поля из толщи сверхпроводника в действительности не всегда бывает полным. Существует два типа сверхпроводников, которые различаются способом проникновения внешнего магнитного поля в толщу сверхпроводника.

Способ проникновения поля внутрь сверхпроводника зависит, вообще говоря, от геометрии образца. Однако для образцов простейшей формы – длинных тонких цилиндров с осью, параллельной приложенному магнитному полю, или же в массивных образцах возможны два четко различающихся типа поведения.



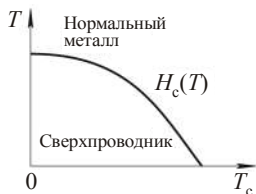


Рис. 3.2. Фазовая граница на плоскости $H - T$ между сверхпроводящим и нормальным состояниями сверхпроводника 1-го рода

Сверхпроводники 1-го рода. При полях H , меньших критического поля $H_c(T)$, проникновения магнитного поля в сверхпроводниках не происходит вообще. Когда же $H \geq H_c(T)$, весь образец скачком переходит из сверхпроводящего состояния в нормальное. Эмпирически установлено, что зависимость $H_c(T)$ хорошо описывается формулой (рис. 3.2)

$$H_c(T) = H_c(0) \left[1 - (T/T_c)^2 \right]. \quad (3.4)$$

Рассмотренный способ проникновения магнитного поля в сверхпроводник часто описывают с помощью зависимости макроскопической (диамагнитной) намагниченности M от напряженности приложенного поля H или же зависимостью $B = B(H)$ (рис. 3.3).

В сверхпроводниках 1-го рода с границей раздела между областями сверхпроводящего и нормального состояний связана положительная поверхностная энергия. Проникновение магнитного поля в сверхпроводник 1-го рода связано с затратами энергии на создание границы и поля внутри сверхпроводника, т. е. является энергетически невыгодным.

Сверхпроводники 2-го рода. В сверхпроводники 2-го рода магнитное поле проникает постепенно. При поле, меньшем нижнего критического значения $H_{c1}(T)$, магнитное поле вообще не проникает в образец, как в сверхпроводниках 1-го рода. В интервале $H_{c1}(T) < H < H_{c2}(T)$ магнитное поле проникает в толщу сверхпроводника в форме тонких нитей. Внутри нити сверхпроводящее состояние разрушается, вне нити — сохраняется. По правилу Ленца, вокруг нитей возникают вихревые сверхпроводящие токи, магнитные поля которых стремятся экранировать внешнее магнитное поле внутри каждой нити. Это состояние сверхпроводника называют вихревым. Число нитей (*абрикосовских вихрей*) внутри сверхпроводящего материала увеличивается с ростом внешнего магнитного поля.

Частичное проникновение внешнего магнитного поля в форме нитей внутрь сверхпроводника 2-го рода связано с тем обстоятельством, что граница раздела сверхпроводящей и нормальных фаз в таких материалах обладает отрицательной энергией. В результате проникновение магнитного поля в сверхпроводник в определенном интервале полей оказывается энергетически выгодным. О микроско-

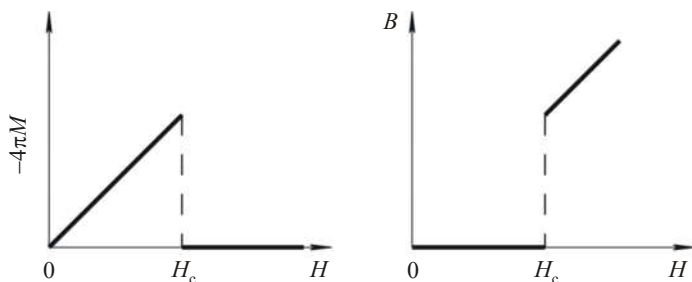


Рис. 3.3. Зависимость намагненности (магнитной индукции) от напряженности внешнего магнитного поля для сверхпроводников 1-го рода

пических причинах различия в поверхностных энергиях разных сверхпроводников поговорим позднее.

Теория сверхпроводников 2-го рода была разработана Гинзбургом, Ландау, Абрикосовым и Горьковым. Абрикосов теоретически предсказал (и это было впоследствии экспериментально подтверждено), что вихревые нити в толще сверхпроводника образуют регулярную и чаще всего треугольную решетку. В решетке расстояние между вихрями больше размеров ядра вихря и может достигать 10^{-5} см (рис. 3.4).

При $H > H_{c2}(T)$ сверхпроводящее состояние в сверхпроводниках 2-го рода разрушается полностью. Зависимости $M = M(H)$ и $B = B(H)$ для сверхпроводников 2-го рода представлены на рис. 3.5.

В любых сверхпроводящих образцах сверхпроводимость разрушается, когда магнитное поле, создаваемое текущим по нему током, превысит критическое значение на поверхности образца. Величина критического тока может достигать 100 А в проволочке диаметром 1 мм. Наибольшими критическими полями и критическими токами обладают сверхпроводники 2-го рода.

III. Несмотря на идеальную проводимость, сверхпроводники, в отличие от металлов, плохо проводят тепло и имеют еще меньшую теплоемкость, чем металлы. Напомним, что при низких температурах температурная зависимость теплоемкости нормального металла имеет вид $A\bar{T} + B\bar{T}^3$, где линейный член обусловлен электронами, а кубический — колебаниями решетки. Ниже температуры сверхпроводящего перехода по-

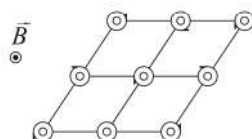


Рис. 3.4. Схема решетки абрикосовских вихрей.
Стрелки — направления вихревых токов

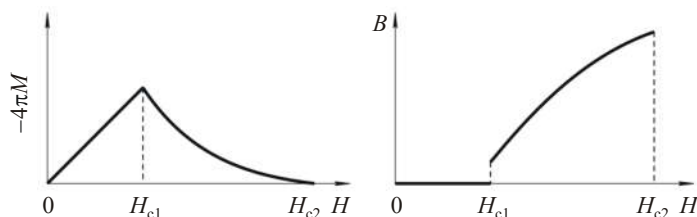


Рис. 3.5. Зависимость намагниченности (магнитной индукции) от напряженности внешнего магнитного поля для сверхпроводников 2-го рода.

ведение теплоемкости металла существенно изменяется. Подробное исследование показывает, что в сверхпроводящем состоянии линейный по температуре член, описывающий вклад электронов в теплоемкость, заменяется другим, который убывает при очень низких температурах гораздо быстрее: его низкотемпературное поведение определяется множителем $\exp(-\Delta/k_B T)$. Это означает, что в сверхпроводниках возбужденные состояния электронной подсистемы отделены от основного состояния энергетической щелью Δ , как в полупроводниках. Величина щели крайне мала и составляет величину $\Delta \approx k_B T_c$, где T_c – температура перехода ($T_c \sim 10$ К).

IV. При определении T_c и H_c у сверхпроводников с разным изотопическим составом обнаружена зависимость T_c и H_c от массы ионов кристаллической решетки (изотопический эффект):

$$T_c \sim M^{-1/2}, \quad H_c \sim M^{-1/2}.$$

Масса ионов проявляется только при колебаниях решетки. Следовательно, сверхпроводимость не чисто электронное явление. В ее появлении участвует решетка.

3.2. КАЧЕСТВЕННЫЕ ЧЕРТЫ МИКРОТЕОРИИ

Электрический ток в нормальных, т. е. не в сверхпроводящих, металлах связан с перемещением электронов под действием электрического поля на более высокие уровни энергии в зоне проводимости. Это всегда возможно, так как в зоне проводимости уровни энергии электрона расположены плотно. Токонесущие электроны могут понизить свою энергию посредством рассеяния на примесях, дефектах решетки и вернуться назад на уровни энергии, которые не являются токонесущими. С энергетической точки зрения, в этом и заключается причина сопротивления металлов.

Структура энергетического спектра электронов в нормальном металле, а значит и его электросопротивление, связаны с тем обстоятельством, что электроны в металле – это Ферми-частицы, подчиняющиеся принципу Паули.

Частицы с целым спином – бозоны ведут себя иначе: при $T \rightarrow 0$ К все Бозе-частицы могут сконденсироваться на одном низшем энергетическом уровне. Если n бозонов находятся в одном квантовом состоянии, в частности движутся с одной скоростью, то вероятность того, что в это же состояние перейдут и другие бозоны, возрастает. Для разрушения синхронного движения коллектива тождественных бозонов требуется энергия. При низких температурах, чтобы перевести конденсат синхронно движущихся бозонов в другие энергетические состояния, тепловой энергии иногда оказывается недостаточно. Примером движения Бозе-конденсата без потерь энергии может служить сверхтекучесть сжиженного изотопа гелия с атомной массой 4. Жидкий ^4He при $T < 2,19$ К течет по узким капиллярам без трения (П.Л. Капица, 1940 г.).

Если бы в металлах удалось объединить электроны в пары, имеющие целый спин, то в такой системе можно было наблюдать сверхтекучесть заряженных Бозе-частиц – электронных пар, т. е. наблюдать сверхпроводимость.

При неподвижной кристаллической решетке кулоновское отталкивание между электронами экранируется на расстояниях порядка межатомного. Но это все равно отталкивание, а не притяжение, поэтому объединение электронов в пары, на первый взгляд, кажется абсурдным. В то же время зависимость критической температуры сверхпроводника от массы ионов кристаллической решетки наводит на мысль о том, что в формировании притяжения между электронами в металле вносят вклад деформации и колебания решетки.

Движущийся через решетку электрон с волновым вектором k_1 притягивает к себе положительно заряженные ионы, образующие кристаллическую решетку и, тем самым, порождает деформации и колебания решетки с длиной волны порядка межатомного расстояния. Такие колебания решетки соответствуют акустическим фононам с максимальной частотой ω_D , а значит, с энергией $\hbar\omega_D$.

В результате смещений ионов решетки вокруг электрона № 1 возникает избыток положительного заряда. К такому положительно заряженному облаку будет притягиваться другой оказавшийся поблизости электрон № 2 с волновым вектором k_2 , уменьшая избыток положительного заряда. При этом из-за инертности ионов, не успевающих разойтись друг от друга, электрон № 2 может находиться на сравнительно большом расстоянии от электрона № 1 (на расстоянии

до 10^{-5} см). На языке квантовой механики описанный процесс означает, что электрон № 1 порождает виртуальный фонон (или фононы), а электрон № 2 его (их) поглощает. Виртуальные частицы, в отличие от обычных, существуют только в промежуточных состояниях, имеющих малую длительность, и служат переносчиками взаимодействий. Если такое опосредованное фононами электрон-электронное взаимодействие перекроет кулоновское отталкивание, то результирующим взаимодействием между электронами будет притяжение. Энергия всего коллектива может еще сильнее понизиться из-за образования конденсата из связанных состояний электронных пар.

Далее мы увидим, что проведенный по теории возмущений расчет изменения энергии двух свободных электронов показывает, что энергия системы двух электронов в результате обмена виртуальным фононом действительно понижается, если первоначальные энергии электронов № 1 и № 2 лежат в узком слое толщиной

$$\hbar\omega_D \approx \Delta\varepsilon = \frac{\partial\varepsilon}{\partial k} \Delta k = \hbar v_F \Delta k$$

вблизи поверхности Ферми, а волновые векторы $\vec{k}_1$, $\vec{k}_2$ и спины электронов антипараллельны (рис. 3.6).

Оценим радиус действия сил притяжения между электронами. Силы притяжения появляются вследствие того, что электроны обмениваются фононами. Согласно соотношению неопределенностей, обмен происходит за время $\tau \sim \hbar/\Delta\varepsilon \approx 1/\omega_D$. За это время электроны расходятся на расстояние $r_0 \approx \tau 2V_F$. Следовательно, радиус действия сил притяжения между электронами будет иметь следующий вид:

$$r_0 \approx \frac{2V_F}{\omega_D} \sim \frac{V_F}{s} a \approx \frac{10^5 \text{ м/с}}{10^3 \text{ м/с}} a \approx 10^2 a \gg a,$$

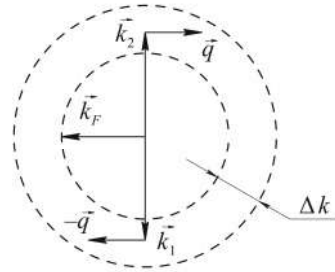
где a – межатомное расстояние. Фононное притяжение оказалось дальнodelствующим.

Напомним, что кулоновское отталкивание является короткодействующим: проявляется в пределах расстояний порядка межатомного. Тем не менее оценки показывают, что константы двух взаимодействий будут одного порядка величины:

$$\left| \frac{g_{\text{отт}}}{g_{\text{притяж}}} \right| \sim 1.$$

Это утверждение далее будет обосновано.

Рис. 3.6. Волновые векторы $\vec{k}_1$ и $\vec{k}_2$ электронов, взаимодействующих с фононами, антипараллельны и лежат в узком шаровом слое толщиной $\Delta k \approx \omega_D/v_F$ вблизи сферы Ферми в обратном пространстве. Волновые векторы виртуальных фононов, с которыми взаимодействуют электроны, равны $\pm \vec{q}$



Отсюда следует важный вывод: в одних металлах может преобладать фононное притяжение, а в других – кулоновское отталкивание. Именно этим и объясняется то, что одни металлы переходят в сверхпроводящее состояние, а другие нет.

Фононное притяжение электронов было открыто Бардиным и Фрелихом в 1950 г., и, казалось, можно было бы сразу построить теорию сверхпроводимости. Однако на ее создание потребовалось еще 20 лет. Поясним главную причину трудностей.

Как отмечалось ранее, сверхтекучесть в системе электронов, т. е. сверхпроводимость, могла бы возникнуть при объединении электронов в пары. Однако из квантовой механики известно, что если взаимодействия не достаточно сильны, то связанные состояния не возникают.

Мерой энергии связи Δ электронов в паре может служить критическая температура T_c :

$$\Delta \sim k_B T_c.$$

Поскольку $T_c \approx (1 - 10) \text{ К}$, отношение энергии связи Δ к кинетической энергии электронов ϵ_F оказывается крайне малой величиной:

$$\frac{\Delta}{\epsilon_F} \sim 10^{-4}.$$

Поэтому объединение электронов в пары представляется невозможным.

Исключение составляет одномерный случай, когда движение частиц ограничено прямой линией. При этом любое притяжение приводит к образованию связанного состояния. Однако одномерная модель, на первый взгляд, не имеет никакого отношения к рассматриваемой задаче.

Разрешение парадокса нашел Купер в 1956 г. Он заметил, что в действительности речь идет не о взаимодействии изолированных частиц, а о квазичастицах, взаимодействующих между собой при заполненной Ферми-сфере. Это приводит к фактической замене трехмерной задачи на одномерную. С формальной точки зрения, замена

состоит в том, что трехмерные интегралы по волновым векторам вычисляются как одномерные по правилу

$$\int \frac{d^3\vec{k}}{(2\pi)^3} \dots = \frac{1}{2} v(\epsilon_F) \int d\epsilon \dots,$$

где $v(\epsilon_F)$ – плотность уровней энергии на поверхности Ферми. Множитель $1/2$ появился потому, что мы суммируем по состояниям одной из квазичастиц, у которой проекция спина задана, в то время как определенная ранее плотность состояний, имеющая вид

$$v(\epsilon) = \frac{km}{(\pi\hbar)^2} = \frac{m}{(\pi\hbar)^2} \sqrt{\frac{2m\epsilon}{\hbar^2}},$$

учитывала обе проекции спина.

Таким образом, при наличии заполненной сферы Ферми принцип Паули приводит к радикальному изменению задачи и связанное состояние электронов образуется уже независимо от того, каким бы слабым ни было их притяжение. Разрыв связанной пары электронов требует затрат энергии. При низких температурах энергии теплового движения не хватает для разрушения связанных состояний. В результате основное состояние сверхпроводника не такое, как у нормального металла. Оно лежит ниже по энергии, отделено энергетической щелью от основного состояния нормального металла.

3.3. ПОПРАВКА ВТОРОГО ПОРЯДКА К ЭНЕРГИИ СИСТЕМЫ ДВУХ ЭЛЕКТРОНОВ, ОБУСЛОВЛЕННАЯ ЭЛЕКТРОН-ФОНОННЫМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ

Рассмотрим газ квазичастиц, сопоставленных электронам металла. Для простоты предположим, что невозмущенные колебаниями решетки состояния квазичастиц описываются моделью свободных фермионов в потенциальном ящике. Вычислим изменение энергии каких-либо двух электронов в результате их взаимодействия с колебаниями ионов решетки. Предположив электрон-фононное взаимодействие слабым, найдем поправку к энергии двух электронов по общей формуле теории возмущений:

$$\Delta\epsilon = \langle \tilde{n} | \hat{H}_{\text{вз}} | \tilde{n} \rangle + \sum_{\tilde{m} \neq \tilde{n}} \frac{|\langle \tilde{n} | \hat{H}_{\text{вз}} | \tilde{m} \rangle|^2}{E_{\tilde{n}}^{(0)} - E_{\tilde{m}}^{(0)}}. \quad (3.5)$$

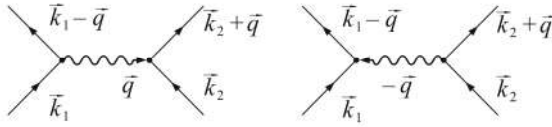


Рис. 3.7. Виртуальные процессы, при которых два электрона обмениваются одним фононом

Здесь $\hat{H}_{\text{вз}}$ – гамильтониан взаимодействия электронов № 1 и № 2 с колебаниями решетки, $|\tilde{n}\rangle$ – невозмущенные состояния системы двух электронов в отсутствие колебаний решетки (фононов):

$$|\tilde{n}\rangle = |\vec{k}_1\rangle |\vec{k}_2\rangle |0\rangle_{\Phi} \equiv |\vec{k}_1, \vec{k}_2, 0\rangle, \quad E_{\tilde{n}}^{(0)} = \varepsilon_0(\vec{k}_1) + \varepsilon_0(\vec{k}_2). \quad (3.6)$$

Кет-вектор $|0\rangle_{\Phi}$ соответствует вакуумному состоянию фононной подсистемы кристалла, кет-векторы $|\vec{k}_i\rangle$ характеризуют состояния свободных электронов с волновыми векторами $\vec{k}_i$ и энергиями $\varepsilon_0(\vec{k}_i)$ ($i = 1, 2$).

В формуле (3.5) суммирование по промежуточным состояниям $|\tilde{m}\rangle$ всей системы учитывает процессы виртуального обмена фононами между рассматриваемыми электронами. Для простоты примем во внимание лишь два основных виртуальных процесса (рис. 3.7). Они соответствуют промежуточным состояниям $|\tilde{m}\rangle$ всей системы с наличием одного виртуального фонона:

$$|\tilde{m}\rangle = \begin{cases} |\vec{k}_1 - \vec{q}\rangle |\vec{k}_2\rangle |1\rangle_{\Phi} \\ |\vec{k}_1\rangle |\vec{k}_2 + \vec{q}\rangle |1\rangle_{\Phi} \end{cases} \equiv \begin{cases} |\vec{k}_1 - \vec{q}, \vec{k}_2, 1\rangle \\ |\vec{k}_1, \vec{k}_2 + \vec{q}, 1\rangle \end{cases}, \quad (3.7)$$

$$E_{\tilde{m}} = \begin{cases} \varepsilon_0(\vec{k}_1 - \vec{q}) + \varepsilon_0(\vec{k}_2) + \hbar\omega(\vec{q}) \\ \varepsilon_0(\vec{k}_1) + \varepsilon_0(\vec{k}_2 + \vec{q}) + \hbar\omega(-\vec{q}) \end{cases}. \quad (3.8)$$

Здесь $\hbar\omega(\pm\vec{q})$ – энергии виртуальных фононов.

Учитывая явный вид оператора взаимодействия $\hat{H}_{\text{вз}}$ (17.6) и тождество

$$\langle 0 | \hat{a} | 0 \rangle_{\Phi} = \langle 0 | \hat{a}^\dagger | 0 \rangle_{\Phi} = 0,$$

нетрудно проверить, что поправка первого порядка к энергиям двух электронов равна нулю: $\langle \vec{n} | \widehat{H}_{\text{вз}} | \vec{n} \rangle = 0$. В результате формула (3.5) принимает вид

$$\Delta \varepsilon = \frac{\left| \langle \vec{k}_1, \vec{k}_2, 0 | \widehat{H}_{\text{вз}} | \vec{k}_1 - \vec{q}, \vec{k}_2, 1 \rangle \right|^2}{\varepsilon_0(\vec{k}_1) - \varepsilon_0(\vec{k}_1 - \vec{q}) - \hbar\omega(\vec{q})} + \frac{\left| \langle \vec{k}_1, \vec{k}_2, 0 | \widehat{H}_{\text{вз}} | \vec{k}_1, \vec{k}_2 + \vec{q}, 1 \rangle \right|^2}{\varepsilon_0(\vec{k}_2) - \varepsilon_0(\vec{k}_2 + \vec{q}) - \hbar\omega(-\vec{q})}. \quad (3.9)$$

Преобразуем выражение (3.9), используя следующие замечания.

1. Функция $\omega(\vec{q})$ является четной:

$$\omega(\vec{q}) = \omega(-\vec{q}).$$

2. Квадраты модулей матричных элементов $\left| \langle \vec{n} | \widehat{H}_{\text{вз}} | \vec{m} \rangle \right|^2$ легко вычислить, воспользовавшись формулами (2.132) для матричных элементов оператора взаимодействия $\widehat{H}_{\text{вз}}$ на блоховских функциях электрона, а также формулами

$$\langle 0 | \hat{a} | 1 \rangle_{\Phi} = 1, \quad \langle 0 | \hat{a} + | 1 \rangle_{\Phi} = 0.$$

После простых вычислений находим

$$\left| \langle \vec{k}_1, \vec{k}_2, 0 | \widehat{H}_{\text{вз}} | \vec{k}_1 - \vec{q}, \vec{k}_2, 1 \rangle \right|^2 = \left| \langle \vec{k}_1, \vec{k}_2, 0 | \widehat{H}_{\text{вз}} | \vec{k}_1, \vec{k}_2 + \vec{q}, 1 \rangle \right|^2 = \left| g_{\vec{k}_1, \vec{k}_1 - \vec{q}} \right|^2.$$

Для свободных электронов в потенциальном ящике индекс s у функции $g_{s\vec{k}_1, s\vec{k}_1 - \vec{q}}$ нужно опустить, так как он соответствует номеру энергетической зоны, а зоны появляются только при учете периодического потенциала кристалла.

3. В силу закона сохранения энергии, имеем

$$\varepsilon_0(\vec{k}_1) + \varepsilon_0(\vec{k}_2) = \varepsilon_0(\vec{k}_1') + \varepsilon_0(\vec{k}_2'),$$

или

$$\varepsilon_0(\vec{k}_1) - \varepsilon_0(\vec{k}_1') = - \left[\varepsilon_0(\vec{k}_2) - \varepsilon_0(\vec{k}_2') \right], \quad (3.10)$$

где $\vec{k}_i'$ ($i = 1, 2$) – волновые векторы электронов в конечном состоянии.

Согласно закону сохранения импульса для свободных электронов (см. рис. 3.7), получим

$$\vec{k}_1' = \vec{k}_1 - \vec{q}, \quad \vec{k}_2' = \vec{k}_2 + \vec{q}. \quad (3.11)$$

Поэтому из формул (3.10), (3.11) находим

$$\varepsilon_0(\vec{k}_1) - \varepsilon_0(\vec{k}_1 - \vec{q}) = -\left[\varepsilon_0(\vec{k}_2) - \varepsilon_0(\vec{k}_2 + \vec{q}) \right]. \quad (3.12)$$

После учета этих замечаний поправка к энергии двух электронов (3.9), обусловленная электрон-фононным взаимодействием, приобретает более простой вид:

$$\Delta\varepsilon = -\frac{2\left|g_{\vec{k}_1, \vec{k}_1 - \vec{q}}\right|^2 \hbar\omega(\vec{q})}{(\hbar\omega(\vec{q}))^2 - \left[\varepsilon_0(\vec{k}_1) - \varepsilon_0(\vec{k}_1 - \vec{q}) \right]^2}. \quad (3.13)$$

При малых энергиях электрона

$$(\hbar\omega)^2 \gg \left[\varepsilon_0(\vec{k}_1) - \varepsilon_0(\vec{k}_1 - \vec{q}) \right]^2,$$

когда решетка успевает следовать за движением ионов, имеем

$$\Delta\varepsilon = -\frac{2\left|g_{\vec{k}_1, \vec{k}_1 - \vec{q}}\right|^2}{\hbar\omega(\vec{q})} < 0. \quad (3.14)$$

Согласно оценке матричного элемента $g_{\vec{k}_1, \vec{k}_1 - \vec{q}}$ (2.137),

$$\left|g_{\vec{k}_1, \vec{k}_1 - \vec{q}}\right|^2 \approx \frac{\hbar N q^2 e^4 a^4}{2\omega V^2 M}.$$

Используя формулы

$$n = \frac{N}{V}, \quad na^3 \sim 1, \quad \omega^2 = s^2 q^2, \quad s = \sqrt{\frac{\alpha}{M}} a, \quad \alpha \sim \frac{e^2}{a^3},$$

получаем

$$\Delta\varepsilon = -\frac{2\left|g_{\vec{k}_1, \vec{k}_1 - \vec{q}}\right|^2}{\hbar\omega} \approx -\frac{n\hbar}{\omega V} \frac{q^2 e^4 a^4}{M\hbar\omega} \approx -\frac{q^2 e^4 a}{VM\omega^2} \approx -\frac{1}{V} \frac{e^4 a}{M(e^2/aM)} \approx -\frac{e^2 a^2}{V}. \quad (3.15)$$

Взаимодействие электронов через обмен фононами является дальнедействующим, распространяясь на весь объем кристалла. Поэтому представим поправку к энергии двух электронов как среднее по объему кристалла от некоторой эффективной потенциальной энергии их взаимодействия $U_{\text{эф}}$:

$$\Delta\varepsilon \approx \frac{1}{V} \int U_{\text{эф}} d^3\vec{r} = -\frac{a^2 e^2}{V}. \quad (3.16)$$

Из формулы (3.16) следует, что взаимодействие между электронами, передаваемое фононами, эквивалентно точечному взаимодействию:

$$U_{\text{эф}} = -e^2 a^2 \delta(\vec{r}), \quad (3.17)$$

причем его знак соответствует притяжению.

Поскольку эффективное взаимодействие не зависит от угла поворота импульсов $\hbar \vec{k}_1$ и $\hbar \vec{k}_2$ электронов, то электронная пара обладает орбитальным моментом $l = 0$.

Найденное взаимодействие эквивалентно притяжению частиц при совпадении их координат. В этом случае координатная волновая функция системы электронов $|k_1\rangle|k_2\rangle$ оказывается симметричной относительно перестановки квантовых чисел $\vec{k}_1$ и $\vec{k}_2$ двух электронов. Однако электроны – Ферми-частицы, а это означает, что их полная волновая функция $|k_1\rangle|k_2\rangle\chi_{12}$ должна быть антисимметричной относительно перестановки всех квантовых чисел электронов, включая спиновые. Отсюда следует, что предлагаемый расчет будет справедлив лишь тогда, когда спиновая часть полной волновой функции двух электронов будет антисимметричной относительно перестановки проекций их спинов:

$$\chi_{12} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2 - |\downarrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2). \quad (3.18)$$

Спиновая функция χ_{12} (3.18) соответствует синглетному состоянию системы электронов с полным спином $S = 0$.

Ранее мы показали, что экранированное кулоновское отталкивание эквивалентно эффективному точечному взаимодействию $e^2 a^2 \delta(\vec{r})$. Теперь мы доказали, что эффективное фононное притяжение оказывается величиной того же порядка: $-e^2 a^2 \delta(\vec{r})$.

Приведем еще некоторые оценки, полезные для дальнейшего анализа. В металлах кулоновская энергия взаимодействия двух электронов порядка их кинетической энергии:

$$\frac{e^2}{a} \sim \frac{p_F^2}{m},$$

где a – межатомное расстояние. Согласно соотношению неопределенностей, $p_F a \sim \hbar$. Отсюда следует цепочка равенств:

$$e^2 a^2 \approx \frac{p_F^2}{m} a^3 \approx \frac{\hbar^3}{m p_F} = \frac{\hbar^2}{m k_F}. \quad (3.19)$$

3.4. КУПЕРОВСКИЕ ПАРЫ

В 1956 г. Купер предположил, что при низких температурах основное состояние нормального металла с заполненной электронами сферой Ферми становится энергетически невыгодным и потому неустойчивым. Меньшей энергией обладает сверхпроводящая фаза, в которой электроны образуют связанные состояния, названные позднее *куперовскими парами*.

Образование куперовских пар обусловлено эффективным притяжением между электронами, существующим благодаря тому, что электроны обмениваются виртуальными фононами. Происхождение спаривания можно понять, рассмотрев простую модельную задачу, и предположив, что электроны взаимодействуют посредством некоторого двухчастичного потенциала $U(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$. Этот потенциал моделирует взаимное притяжение между электронами. Существенным моментом здесь является то, что в модели учитывается взаимодействие только двух электронов из всего коллектива, а остальные присутствующие в системе электроны образуют основное состояние нормального металла, т. е. заполняют все энергетические уровни внутри сферы Ферми. Оказывается, что наличие заполненной сферы Ферми существенно влияет на связывание электронов в пару.

Запишем уравнение Шредингера для двух квазичастиц:

$$\left[\hat{H}_0(\vec{r}_1) + \hat{H}_0(\vec{r}_2) + U(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \right] \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = E \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2). \quad (3.20)$$

Здесь $\hat{H}_0(\vec{r})$ – гамильтониан свободной квазичастицы:

$$\hat{H}_0(\vec{r}) \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon_0(\vec{k}) \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}). \quad (3.21)$$

Для простоты будем рассматривать изотропный случай, когда собственные функции и собственные значения задачи (3.21) имеют вид

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})}{\sqrt{V}}, \quad \varepsilon_0(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \geq \varepsilon_F.$$

Считаем, что система находится в объеме V и удовлетворяет граничным условиям Борна – Кармана.

Полную волновую функцию пары, отвечающую, как мы подозреваем, меньшей энергии при учете взаимодействия $U(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ будем искать в следующем виде:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \sum_{\vec{k}'} c_{\vec{k}'} \exp(i\vec{k}' \cdot \vec{r}_1) \exp(-i\vec{k}' \cdot \vec{r}_2) \chi_{12}, \quad (3.22)$$

где $c_{\vec{k}} = c_{-\vec{k}}$, $\chi_{12} = \frac{1}{\sqrt{2}}(|\uparrow\rangle_1|\downarrow\rangle_2 - |\downarrow\rangle_1|\uparrow\rangle_2)$. Мы предполагаем, что в пары «охотнее» связываются электроны с противоположно направленными спинами и волновыми векторами. Полная волновая функция (3.22) антисимметрична относительно перестановки электронов.

Подставляя формулу (3.22) в уравнение (3.20), умножая результат слева на функцию $\exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}_1) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_2)$ и интегрируя по $\vec{r}_1$ и $\vec{r}_2$ с учетом условия ортогональности

$$\iint_V d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \exp\{-i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)\} = V^2 \delta_{\vec{k}, \vec{k}'},$$

получаем

$$[E - 2\varepsilon_0(\vec{k})]c_{\vec{k}} = \sum_{|\vec{k}'| > |\vec{k}_F|} U_{\vec{k}\vec{k}'} c_{\vec{k}'}, \quad (3.23)$$

где

$$U_{\vec{k}\vec{k}'} = \frac{1}{V^2} \iint_V d^3\vec{r}_1 d^3\vec{r}_2 \exp\{-i(\vec{k} - \vec{k}') \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)\} U(\vec{r}_1, \vec{r}_2).$$

В соответствии с изложенной ранее качественной картиной положим

$$U_{\vec{k}\vec{k}'} = \frac{1}{V} \begin{cases} -g, & \text{при } \varepsilon_F \leq \varepsilon_0(\vec{k}) \leq \varepsilon_F + \hbar\omega_D, \varepsilon_F \leq \varepsilon_0(\vec{k}') \leq \varepsilon_F + \hbar\omega_D, \\ 0 & \text{в остальных случаях.} \end{cases} \quad (3.24)$$

В формуле (3.24) учтено, что притяжение между электронами появляется только тогда, когда их энергии попадают в интервал $[\varepsilon_F, \varepsilon_F + \hbar\omega_D]$. При этом, согласно нашим предыдущим оценкам, параметр $g \sim \hbar^2/k_F m \sim e^2 a^2$.

Потенциал (3.24) весьма упрощенно моделирует реально существующее эффективное притяжение между электронами, так что к результатам, зависящим от его вида, не следует относиться слишком серьезно. К счастью, теория приводит к ряду соотношений, которые вообще не зависят от феноменологического параметра g . Эти результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными для широкого класса сверхпроводников.

С учетом явного вида матричного элемента $U_{\vec{k}\vec{k}'}$ (3.24) разрешим уравнение (3.23) относительно $c_{\vec{k}}$:

$$c_{\vec{k}} = \frac{gI}{V[2\varepsilon_0(\vec{k}) - E]}, \quad (3.25)$$

где

$$I = \sum_{\varepsilon \leq \varepsilon_0(\vec{k}') \leq \varepsilon_F + \hbar\omega_D} c_{\vec{k}}. \quad (3.26)$$

Мы ищем связанное состояние двух электронов, соответствующее собственному значению E , которое меньше энергии $2\varepsilon_F$ двух свободных электронов. Обозначим $E = 2\varepsilon_F - 2\Delta$ и подставим формулу (3.25) в (3.26). После сокращения на общий множитель I получим уравнение для расчета Δ :

$$1 = \sum_{\varepsilon_F \leq \varepsilon_0(\vec{k}') \leq \varepsilon_F + \hbar\omega_D} \frac{g}{2V[\varepsilon_0(\vec{k}') - \varepsilon_F + \Delta]}. \quad (3.27)$$

Упростим уравнение (3.27) путем замены суммирования (или интегрирования) в трехмерном k -пространстве на интегрирование по энергии электрона ε в пределах отрезка $[\varepsilon_F, \varepsilon_F + \hbar\omega_D]$:

$$\frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} \dots = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3\vec{k} \dots = \frac{1}{2} v(\varepsilon_F) \int d\varepsilon \dots \quad (3.28)$$

Именно в этом математическом смысле трехмерная задача в k -пространстве оказывается эквивалентной одномерной задаче на оси ε . В формуле (3.28) $v(\varepsilon_F)$ – это плотность уровней энергии на сфере Ферми. Еще раз обратим внимание на множитель $1/2$, который появился в соотношении (3.28) потому, что здесь мы суммируем по разрешенным состояниям одной из квазичастиц, у которой проекция спина задана. Ранее определенная нами плотность состояний учитывала обе проекции спина. После преобразования равенства (3.27) по правилу (3.28) оно приобретает вид

$$1 = \frac{g v(\varepsilon_F)}{4} \int_{\varepsilon_F}^{\varepsilon_F + \hbar\omega_D} \frac{d\varepsilon}{\varepsilon - \varepsilon_F + \Delta} = \frac{g v(\varepsilon_F)}{4} \ln \frac{\hbar\omega_D + \Delta}{\Delta} \approx \frac{g v(\varepsilon_F)}{4} \ln \frac{\hbar\omega_D}{\Delta}. \quad (3.29)$$

В правой части формулы (3.29) использовано приближение $0 < \Delta \ll \hbar\omega_D$, которое будет обосновано далее.

Из уравнения (3.29) находим энергию связи электронов:

$$\Delta = \hbar\omega_D \exp \left[-\frac{4}{v(\varepsilon_F)g} \right] > 0. \quad (3.30)$$

Итак, у пары квазичастиц – электронов имеется конечная энергия связи. При $T = 0$ К все пары электронов должны образовать Бозе-конденсат.

Отметим, что энергия связи (3.30) не аналитически зависит от константы фононного притяжения g (имеет существенную особенность при $g = 0$). Поэтому результат Купера не может быть получен с помощью теории возмущений, т. е. в виде ряда по степеням g . Специально отметим, что теория возмущений использовалась нами ранее лишь для оценки параметра g .

Приведем численные оценки энергии связи Δ . Поскольку для свободных электронов

$$g \sim \frac{\hbar^2}{k_F m}, \quad v(\varepsilon_F) = \frac{m}{(\pi \hbar)^2} k_F,$$

получаем $gv \sim 1/\pi^2 < 1$. Существуют аргументы в пользу того, что и в общем случае оказывается верным неравенство $0 < gv < 1$, поэтому $4/gv(\varepsilon_F) > 1$. Это число входит с отрицательным знаком в показатель экспоненты (3.30). В результате оказывается оправданной оценка $0 < \Delta \ll \hbar\omega_D$, которую мы использовали при получении явного выражения для энергии связи двух электронов. Поскольку $\Delta \sim k_B T_c$, $\hbar\omega_D \sim k_B T_D$, имеем

$$\frac{\Delta}{\hbar\omega_D} = \frac{T_c}{T_D} \ll 1.$$

Мы показали, что температура сверхпроводящего перехода много ниже температуры Дебая. Более аккуратные оценки дают следующий результат:

$$\frac{T_c}{T_D} = \exp \left[-\frac{4}{gv(\varepsilon_F)} \right] \sim 10^{-2}.$$

Оценим радиус получившегося связанного состояния – размер куперовской пары. По аналогии с атомом водорода примем, что неопределенность кинетической энергии одного электрона в паре порядка энергии связи Δ :

$$\Delta \sim k_B T_c \sim \delta \left(\frac{p^2}{2m} \right) = \frac{p_F \delta p}{m} = V_F \delta p.$$

Отсюда $\delta p \sim k_B T_c / V_F$. Из соотношения неопределенностей для координаты и импульса электрона $\xi_0 \delta p \sim \hbar$ получим оценку характерного размера куперовской пары:

$$\xi_0 \sim \frac{\hbar V_F}{k_B T_c} \sim \frac{\varepsilon_F}{k_F} \frac{1}{k_B T_c}.$$

При $T_c \approx 10$ К имеем $k_B T_c \approx 10^{-4} \varepsilon_F$. Напомним, что $k_F \sim 10^{-8}$ см при любой температуре. В результате получаем численную оценку размера куперовской пары:

$$\xi_0 \sim 10^{-4} \text{ см} \sim 10^4 a \gg a.$$

Таким образом, размер куперовской пары составляет десятки тысяч межатомных расстояний (десятки нанометров). Пары являются весьма рыхлыми образованиями. Возникает вопрос о том, как связанные пары могут помещаться в металле, не мешая друг другу, ведь в нормальном металле расстояние между электронами порядка a ?

Куперовские пары нельзя представить как классический газ частиц, расстояния между которыми много больше их размеров. Пары проникают друг в друга и в то же время как частицы газа являются свободными и практически не взаимодействуют друг с другом. Такое положение вещей возможно только в квантовой механике так же, как и течение газа куперовских пар через решетку без рассеяния. Чтобы подчеркнуть эту особенность куперовских пар, в строгой теории говорят не о парах, имеющих определенный размер, а о парной корреляции между электронами, распространяющейся на определенное расстояние – «*корреляционную длину*», которая имеет порядок

$$\xi_0 \sim \frac{\hbar V_F}{\Delta}.$$

Приведенное рассмотрение Купера относится к отдельной паре электронов в присутствии обычных несверхпроводящих электронов, подчиняющихся распределению Ферми. В теории Бардина – Купера – Шриффера (БКШ-теории) делается следующий существенный шаг вперед: строится основное состояние сверхпроводника, в котором не два, а все электроны образуют связанные пары.

3.5. ТЕОРИЯ БАРДИНА – КУПЕРА – ШРИФФЕРА (КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ)

Исходя из представления о том, что электроны с противоположными импульсами образуют связанные пары перекрывающегося размера, волновую функцию всего коллектива электронов в теории БКШ выбираем в форме единой волновой функции:

$$\Psi_{\text{BCS}}(\vec{r}_1 s_1, \dots, \vec{r}_N s_N) = \hat{A} \{ \varphi(\vec{r}_1 s_1, \vec{r}_2 s_2) \varphi(\vec{r}_2 s_2, \vec{r}_3 s_3) \dots \varphi(\vec{r}_{N-1} s_{N-1}, \vec{r}_N s_N) \}. \quad (3.31)$$

Действие оператора антисимметризации $\hat{A}$ сводится к тому, что к функции, на которую он действует, просто добавляется $(N! - 1)$ других функций, получаемых с помощью всех возможных перестановок аргументов $\vec{r}_1 s_1, \vec{r}_2 s_2, \dots, \vec{r}_N s_N$, причем эти функции умножаются на число $+1$ или -1 в зависимости от того, является ли данная перестановка результатом четного или нечетного числа парных перестановок. Волновая функция, описывающая отдельную пару, имеет вид

$$\varphi(\vec{r}_1 s_1, \vec{r}_2 s_2) = \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}} \exp[i\vec{k} \cdot (\vec{r}_1 - \vec{r}_2)] \chi_{12}, \quad (3.32)$$

где $c_{\vec{k}} = c_{-\vec{k}}$. Полный спин пары предполагается нулевым, и потому спиновая часть χ_{12} функции (3.32) антисимметрична:

$$\chi_{12} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\rangle_1 |\downarrow\rangle_2 - |\downarrow\rangle_1 |\uparrow\rangle_2).$$

При этом координатная часть функции (3.32) симметрична и, более того, соответствует нулевому орбитальному моменту пары.

Замечание. Можно поставить вопрос: «Возможны ли спаривания квазичастиц со спином $1/2$ в состоянии с $l \neq 0$ и $S = 1$?» В принципе, такие спаривания возможны, но они приводят к магнитным свойствам, которые не наблюдались в традиционных металлах и сплавах, изучавшихся до открытия высокотемпературных металлокерамик. Триплетное спаривание с $S = 1$ и $l = 1$ наблюдается в жидком ^3He . Подчеркнем, что здесь речь идет об изотопе гелия с атомной массой 3. В отличие от ^4He , атомы ^3He – это не бозоны, а фермионы. При очень низких температурах атомы ^3He образуют Бозе-конденсат из пар со спином $S = 1$, который оказывается сверхтекучим. Однако это электрически нейтральная жидкость.

Среди металлов спаривание с ненулевым орбитальным моментом и параллельными спинами возможно в так называемых системах с «тяжелыми» фермионами, но этот вопрос пока недостаточно изучен. Трудность заключается в том, что спаривание с ненулевым орбитальным моментом означает нелокальное взаимодействие меж-

ду электронами. Следовательно, речь может идти лишь о новом не-фононном механизме притяжения электронов (фононный механизм соответствует локальному взаимодействию).

При выбранной в теории БКШ структуре волновой функции:

- а) все электроны входят в ее состав в виде куперовских пар;
- б) существующие в сверхпроводнике электронные пары коррелированы между собой.

Нельзя изменить волновую функцию отдельной пары, не разрушив полностью всего сверхпроводящего состояния. Форма записи волновой функции основного состояния сверхпроводника (3.31) предполагает, что если это состояние действительно существует, т. е. соответствует меньшей энергии, чем энергия основного состояния нормального металла, то разрушить сверхпроводимость будет непросто.

В основе теории БКШ лежат два грубых допущения относительно вида гамильтониана системы электронов в металле.

1. Эффекты, связанные с зонной структурой, не учитываются. Используется приближение свободных электронов.

2. Эффективное парное притяжение между электронами, имеющее сложный вид, заменяется модельным потенциалом со следующими матричными элементами:

$$U_{\vec{k}\vec{k}'} = \frac{1}{V} \begin{cases} -g, & \text{когда } |\epsilon(\vec{k}) - \epsilon_F| < \hbar\omega_D, \quad |\epsilon(\vec{k}') - \epsilon_F| < \hbar\omega_D, \\ 0 & \text{— во всех остальных случаях,} \end{cases}$$

где $g \sim \frac{\hbar^2}{k_B m} \sim e^2 a^2$. Такой потенциал учитывает основные особенности фононного притяжения электронов и позволяет довести до конца все вычисления.

Общие выводы. Установлено, что, если взять волновую функцию Ψ_{BCS} в качестве пробной для оценки энергии основного состояния коллектива электронов с помощью вариационного принципа, то, при сколь угодно малом $g > 0$, т. е. при сколь угодно малом притяжении между электронами, это приводит к меньшей энергии системы, по сравнению с функциями, выбранными в приближении свободных электронов.

При $T = 0$ К полная энергия F_S единицы объема основного состояния БКШ ниже полной энергии F_N единицы объема основного состояния нормального металла. Электроны, содержащиеся в энергетической полосе шириной $\sim \Delta(0)$ (их число $\sim \nu(\epsilon_F)\Delta(0)$), связываются в пары с энергией $\sim (-\Delta)$, и это понижает энергию единицы объема металла на

величину порядка $v(\varepsilon_F)\Delta^2(0)$. Точный расчет в рамках теории БКШ дает

$$F_S - F_N = -\frac{1}{4}v(\varepsilon_F)\Delta^2(0),$$

где ε_F – энергия Ферми нормального металла,

$$\Delta(0) = 2\hbar\omega_D \exp\left(-\frac{4}{gv(\varepsilon_F)}\right)$$

представляет собой энергию связи двух электронов, которая отличается от результата Купера (3.30) только множителем – двойкой. Появление дополнительного множителя обусловлено учетом перестройки энергетического спектра и основного состояния всего коллектива электронов.

В основном состоянии сверхпроводника все состояния заполняются попарно. Если состояние с волновым вектором $\vec{k}$ и спином, направленным вниз, занято, то состояние с волновым вектором $(-\vec{k})$ и спином, направленным вверх, тоже занято. При разрыве пары рождаются два неспаренных электрона – квазичастицы, с одинаковыми энергиями:

$$E(\vec{k}) = \sqrt{(\varepsilon_0(\vec{k}) - \varepsilon_F)^2 + \Delta^2}.$$

Энергия каждой квазичастицы $E(\vec{k}) \approx \varepsilon_0(\vec{k}) - \varepsilon_F$ только при $|\varepsilon_0(\vec{k}) - \varepsilon_F| \gg \Delta$.

Минимальная энергия, которая необходима для разрыва пары и перевода двух электронов в обычное состояние,

$$\min\{E(\vec{k}) + E(\vec{k}')\} = 2\Delta(0).$$

Повышение температуры будет влиять на величину энергетической щели, так как $\Delta = \Delta(T)$ (рис. 3.8).

Более аккуратный математический расчет был проведен Боголюбовым и Горьковым. Боголюбов разработал специальный метод канонических преобразований, а Горьков для расчета свойств сверхпроводника предложил новый метод функций Грина.

Естественно считать, что температура, при которой щель $\Delta(T)$ в энергетическом

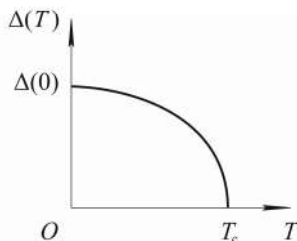


Рис. 3.8. Зависимость $\Delta(T)$

спектре сверхпроводника исчезает, соответствует температуре сверхпроводящего перехода. Проводя конкретный расчет, получаем

$$k_B T_c = 1,14 \hbar \omega_D \exp\left(-\frac{4}{g v(\varepsilon_F)}\right). \quad (3.33)$$

Поскольку $\omega_D \sim 1/\sqrt{M}$, это объясняет изотопический эффект:

$$T_c \sim 1/\sqrt{M}.$$

Здесь M – масса ионов кристаллической решетки.

Отметим универсальное соотношение:

$$\frac{\Delta(0)}{k_B T_c} = 1,76, \quad (3.34)$$

которое справедливо с точностью до 10 % для большинства сверхпроводящих металлов и сплавов.

Теория БКШ дает следующее выражение для теплоемкости сверхпроводника при низких температурах, не зависящее от параметра g :

$$\frac{c_s}{\gamma T_c} = 1,34 \left(\frac{\Delta(0)}{k_B T_c}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\Delta(0)}{k_B T_c}\right), \quad (3.35)$$

где γ – коэффициент при линейном члене в температурной зависимости теплоемкости металла в нормальном состоянии: $c_n \approx \gamma T$. Полученный результат прекрасно согласуется с экспериментальными данными. Зависимость теплоемкости сверхпроводника от температуры носит экспоненциальный характер, который определяется шириной энергетической щели $\Delta(0)$.

Существование критического тока в сверхпроводниках

В нормальных металлах при рассеивании электронов на примесях дефектах и колеблющихся ионах решетки электроны передают свою кинетическую энергию кристаллу, за счет чего проводник нагревается. Уходящая на разогрев энергия восполняется внешним источником, при отключении которого ток затухает.

В сверхпроводнике ток не затухает даже в отсутствие внешнего источника энергии до тех пор, пока не превысит некоторое критическое значение. Получим оценку критического тока в сверхпроводнике.

Если средний квазиимпульс направленного движения куперовской пары $\hbar \vec{K}_0$, то волновые векторы входящих в пару электронов

равны $(\vec{k} + \vec{K}_0/2)$ и $(-\vec{k} + \vec{K}_0/2)$. При рассеянии на неоднородностях решетки электрону с импульсом $\hbar(\vec{k} + \vec{K}_0/2)$ выгодно перейти в состояние с импульсом $\hbar(-\vec{k} + \vec{K}_0/2)$, так как при этом он может понизить свою кинетическую энергию на величину

$$\frac{\hbar^2}{2m}(\vec{k} + \vec{K}_0/2)^2 - \frac{\hbar^2}{2m}(-\vec{k} + \vec{K}_0/2)^2 = \frac{\hbar^2}{m}\vec{k} \cdot \vec{K}_0. \quad (3.36)$$

Разумеется, выигрыш в энергии возможен лишь тогда, когда угол между векторами $\vec{k}$ и $\vec{K}$ будет острым.

В то же время изменение состояния одного электрона пары равносильно ее разрыву, что требует затрат энергии $\sim 2\Delta(0)$. Следовательно, разрыв пары возможен только при выполнении следующего энергетического соотношения:

$$\frac{\hbar^2}{m}\vec{k} \cdot \vec{K}_0 \geq 2\Delta(T). \quad (3.37)$$

Используя неравенство (3.37), можно оценить максимально возможный полный импульс пары. Приняв $k \sim k_F$, получаем критический импульс движения пары как целого:

$$\hbar K_0 \sim \frac{2m\Delta(T)}{\hbar k_F}.$$

Отсюда следует оценка критической плотности тока через сверхпроводник:

$$j_c = -|e|\left(\frac{\hbar K_0}{2m}\right)n_s = -n_s \frac{|e|\Delta(T)}{\hbar k_F} \sim (10^6 - 10^7) \frac{\text{А}}{\text{см}^2}, \quad (3.38)$$

где n_s – концентрация сверхпроводящих электронов.

При $j < j_c$ разрывы пар и рассеяние образующих их электронов на неоднородностях энергетически невозможны. Отсутствие рассеяния обусловлено «взаимной поддержкой» электронов в куперовских парах, благодаря которой куперовские пары «обтекают» дефекты, не теряя энергии. Поскольку энергия сверхпроводящего тока не передается кристаллу, отключение внешнего источника эдс не влечет за собой затухание сверхпроводящего тока.

С повышением температуры появляются фононы с энергиями, достаточными для разрыва пар. Разрывы куперовских пар приводят к уменьшению концентрации сверхпроводящих электронов n_s . Кроме того, с увеличением температуры уменьшается энергетическая щель $\Delta(T)$. Согласно формуле (3.38), перечисленные факторы ведут к снижению величины критического тока j_c .

В общем случае, при $T < T_c$ в единице объема сверхпроводника имеется n_n обычных электронов – квазичастиц с энергией $E(\vec{k})$, и $n_s/2$ куперовских пар (n_s сверхпроводящих электронов). Полное число электронов в единице объема остается неизменным: $n_s + n_n = \text{const}$. Полный ток в сверхпроводнике представляет собой сумму сверхпроводящего и нормального токов. Сверхпроводящий ток создают $n_s/2$ куперовских пар с зарядом $-2|e|$. Нормальный ток связан с плотностью n_n обычных электронов. В отличие от сверхпроводящего тока нормальный ток затухает при отключении внешнего источника эдс. Сосуществование нормальной и сверхпроводящей компонент полного тока в сверхпроводнике взаимообусловлено и неразделимо.

В 1972 г. за объяснение явления сверхпроводимости Бардин, Купер и Шриффер получили Нобелевскую премию.

3.6. ТЕОРИЯ ГИНЗБУРГА – ЛАНДАУ. ЛОНДОНОВСКАЯ ГЛУБИНА ПРОНИКНОВЕНИЯ ВНЕШНЕГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ В СВЕРХПРОВОДНИК

Обобщение микроскопической теории БКШ было произведено Горьковым в 1958 г. Однако полученные им уравнения сложны и редко применяются при решении практических задач.

Гинзбург и Ландау в 1950 г., задолго до создания теории БКШ, предложили простую полуклассическую теорию, которая прекрасно воспроизводит основные результаты микроскопической теории сверхпроводимости. Как показал Горьков в 1959 г., это объясняется тем, что уравнения Гинзбурга – Ландау являются точным пределом последовательной микроскопической теории при выполнении двух условий:

$$|T_c - T| \ll T_c; \quad (3.39)$$

$$\delta(T) \gg \xi_0, \quad (3.40)$$

где $\delta(T)$ – глубина проникновения внешнего магнитного поля в сверхпроводник; ξ_0 – корреляционная длина при температуре $T = 0$ К:

$$\xi_0 \sim \frac{\hbar V_F}{\Delta(0)}.$$

В теории Гинзбурга – Ландау предполагается, что конденсат куперовских пар движется как единое целое и описывается единой стационарной волновой функцией $\Psi(\vec{r})$ даже при наличии статического внешнего магнитного поля. Для вычисления $\Psi(\vec{r})$ в присутствии поля была предложена сравнительно простая система дифференци-

альных уравнений, в которую температура входит в качестве параметра.

Особый интерес представляет одно из предположений теории, которое состоит в том, что плотность тока в сверхпроводнике при наличии внешнего магнитного поля определяется обычной квантово-механической формулой для частицы с зарядом $-2|e|$ и массой $2m$:

$$\vec{j} = -\frac{|e|}{2m} [\Psi^* (-i\hbar \vec{\nabla} + \frac{2|e|}{c} \vec{A}) \Psi + \Psi (i\hbar \vec{\nabla} + \frac{2|e|}{c} \vec{A}) \Psi^*], \quad (3.41)$$

где $\vec{A}$ – векторный потенциал, который вводят для того, чтобы разрешить одно из уравнений Максвелла.

Рассмотрим случай, когда модуль волновой функции $\Psi(\vec{r})$ остается постоянным, а изменяется только фаза:

$$\Psi(\vec{r}) \approx |\Psi| \exp[i\varphi(\vec{r})], \quad (3.42)$$

где $|\Psi| = \text{const}$. Тогда выражение для плотности тока в сверхпроводнике упрощается:

$$\vec{j} = -\left[\frac{2e^2}{mc} \vec{A} + \frac{|e|\hbar}{m} \vec{\nabla} \varphi \right] n_s, \quad (3.43)$$

где $n_s = |\Psi|^2$ – плотность сверхпроводящих электронов (при надлежащей нормировке волновой функции).

Горьков показал, что, с точки зрения микротeorии, $|\Psi(\vec{r})| \sim \Delta(\vec{r})$. Отсюда следует, что в общем случае энергетическая щель в спектре сверхпроводника является функцией координат. В теории Гинзбурга – Ландау предполагается, что при $T < T_c$ плотность сверхпроводящих электронов линейно зависит от температуры $n_s = |\Psi|^2 \sim (T - T_c)$. При этом зависимости от температуры энергетической щели и корреляционной длины имеют вид

$$\Delta(T) \sim (T_c - T)^{1/2}, \quad \xi(T) = \hbar v_F / \Delta(T) \sim (T_c - T)^{-1/2}.$$

Величина $\Delta(T)$ выступает в роли параметра порядка. Ее температурная зависимость, представленная на рис. 3.8, типична для фазовых переходов 2-го рода.

Согласно уравнению Максвелла, в стационарном случае магнитное поле в сверхпроводнике связано с током:

$$\text{rot } \vec{B} = \frac{4\pi}{c} \vec{j} \quad (\text{в системе СГС}).$$

Возьмем ротор от обеих частей этого уравнения. Учитывая формулу (3.43), тождества

$$\text{rot}(\text{rot } \vec{B}) \equiv -\Delta \vec{B} + \nabla \text{div} \vec{B}, \quad \text{rot } \vec{\nabla} \varphi \equiv 0,$$

и равенства

$$\text{rot } \vec{A} = \vec{B}, \quad \text{div } \vec{B} = 0,$$

получим замкнутое уравнение:

$$\Delta \vec{B} = \delta^{-2} \vec{B}, \quad \delta = \sqrt{\frac{2mc^2}{4\pi n_s (2e)^2}}. \quad (3.44)$$

Уравнение (3.44) позволяет теоретически описать картину проникновения слабого магнитного поля в глубь сверхпроводника с плоской границей.

Пусть сверхпроводник находится во внешнем магнитном поле $\vec{B} = (0, 0, B_0)$ и занимает полупространство $x \geq 0$ (рис. 3.9).

Поле внутри сверхпроводника описывается решением краевой задачи

$$\frac{d^2 B_z}{dx^2} = \delta^{-2} B_z, \quad B_z(x=0) = B_0, \quad (3.45)$$

которое имеет вид

$$B_z(x) = B_0 \exp(-x/\delta). \quad (3.46)$$

Отсюда следует, что магнитное поле проникает в глубь сверхпроводника только на расстояние

$$\delta = \sqrt{\frac{2mc^2}{4\pi n_s(T)(2e)^2}}. \quad (3.47)$$

При $T = 0$ К имеем $\delta(0) \sim (10^{-5} - 10^{-6})$ см.

В теории Гинзбурга – Ландау плотность сверхпроводящих электронов $n_s(T) \sim (T_c - T)$, поэтому глубина проникновения $\delta(T) \sim (T_c - T)^{-1/2}$. Поскольку $\delta(T) \rightarrow \infty$ при $T \rightarrow T_c$, то одно из условий применимости теории Гинзбурга – Ландау $\delta(T) \gg \xi_0$, выполняется для всех сверхпроводников вблизи температуры фазового перехода.

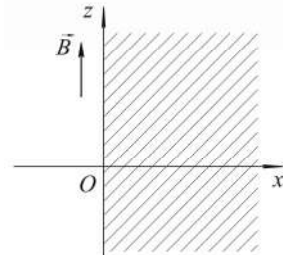


Рис. 3.9. Сверхпроводник во внешнем магнитном поле

Впервые величину δ , не вникая в микроскопические причины сверхпроводимости, ввели братья Лондоны в 1935 г. Поэтому параметр δ называют *лондоновской глубиной проникновения*.

3.7. КВАНТОВАНИЕ МАГНИТНОГО ПОТОКА

Из уравнения

$$\vec{j} = - \left[\frac{2e^2}{mc} \vec{A} + \frac{|e|\hbar}{m} \vec{\nabla} \varphi \right] n_s \quad (3.48)$$

можно получить еще одно интересное следствие. Рассмотрим сверхпроводник в форме кольца, помещенный в постоянное магнитное поле, которое направлено вдоль оси кольца.

Проинтегрируем выражение для плотности тока (3.48) по произвольному замкнутому контуру C , лежащему внутри кольца. Поскольку заметные токи могут протекать только вблизи поверхности образца, то $\oint_C \vec{j} \cdot d\vec{l} = 0$. Это равносильно равенству

$$\frac{2e^2}{mc} \oint_C \vec{A} \cdot d\vec{l} + \frac{|e|\hbar}{m} \oint_C \underbrace{\vec{\nabla} \varphi \cdot d\vec{l}}_{d\varphi} = 0. \quad (3.49)$$

По теореме Стокса,

$$\oint_C \vec{A} \cdot d\vec{l} = \oint_S \underbrace{\text{rot } \vec{A}}_{\vec{B}} \cdot d\vec{S} = \oint_{S_0} \vec{B} \cdot d\vec{S} = \Phi. \quad (3.50)$$

Поскольку $\vec{B} = 0$ внутри сверхпроводника, то в формуле (3.50) Φ – это магнитный поток через отверстие в кольце; S – поверхность, опирающаяся на контур C ; S_0 – часть поверхности S , покрывающая отверстие в кольце (рис. 3.10).

Для того чтобы волновая функция куперовских пар, имеющая вид

$$\Psi(\vec{r}) = \sqrt{n_s} \exp(i\varphi),$$

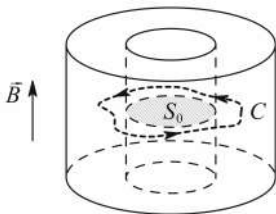


Рис. 3.10. Сверхпроводник в форме кольца, находящийся во внешнем постоянном магнитном поле; S_0 – поверхность, покрывающая отверстие в кольце

была однозначно определена, ее фаза при обходе по контуру C должна получать приращение $2\pi n$, где n – целое число. Исходя из этого имеем

$$\oint_C d\varphi = 2\pi n. \quad (3.51)$$

Согласно формулам (3.49) – (3.51), магнитный поток через отверстие в кольце должен быть квантован:

$$\Phi = -\frac{nhc}{2|e|} = -n\Phi_0, \quad \Phi_0 = \frac{hc}{2|e|} = 2,07 \cdot 10^{-7} \text{ Гс/см}^2. \quad (3.52)$$

Величину Φ_0 называют *флюксоном*, или *квантом магнитного потока*.

Макроскопическое квантование магнитного потока наблюдается экспериментально и служит убедительным аргументом в пользу теории Гинзбурга – Ландау.

3.8. МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ДВУХ ТИПОВ СВЕРХПРОВОДНИКОВ. ВИХРЕВЫЕ РЕШЕТКИ. СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ МАГНИТЫ

Обсудим сосуществование нормальной и сверхпроводящей фаз в критическом внешнем магнитном поле $H_c(T)$. Будет считать, что среда, в которой находится сверхпроводник, немагнитна, т. е. $\vec{B} = \vec{H}$ в системе СГС.

Состояния электронов в сверхпроводнике коррелированы на расстояниях порядка $\xi(T) = \hbar v_F / \Delta(T)$. Это не позволяет параметру Δ меняться скачком от значения Δ_0 в сверхпроводнике и до значения $\Delta = 0$ в нормальном металле. Существует переходная область размера $\sim \xi(T)$, в которой Δ близко к нулю (рис. 3.11). В этой области нет магнитного поля, поэтому она уже находится в нормальной фазе.

В нормальной фазе единица объема вещества должна обладать энергией $H_c^2/8\pi$. Поскольку магнитное поле не

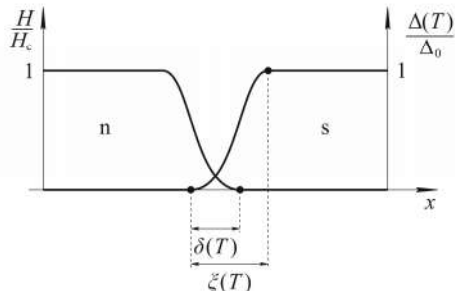


Рис. 3.11. Граница нормальной и сверхпроводящей фаз проводника в критическом внешнем магнитном поле

проникает в приграничный слой нормальной фазы толщиной ξ , этот слой обладает избыточной энергией

$$\frac{H_c^2}{8\pi} \xi S,$$

где S – площадь границы.

Вместе с тем, благодаря эффекту Мейснера, магнитное поле все же проникает в сверхпроводник на глубину δ . Это дает понижение энергии приграничного слоя сверхпроводника на величину

$$\frac{H_c^2}{8\pi} \delta S.$$

В результате полная энергия единицы поверхности, разделяющей нормальную и сверхпроводящую фазы, имеет вид

$$\sigma_{\text{пов}} \sim \frac{H_c^2}{8\pi} (\xi - \delta). \quad (3.53)$$

Если $\xi > \delta$, то $\sigma_{\text{пов}} > 0$, и мы имеем сверхпроводник 1-го рода. Если же $\xi < \delta$, то поверхностная энергия отрицательна, что соответствует сверхпроводнику 2-го рода. С микроскопической точки зрения, существование двух типов сверхпроводников обусловлено различием параметров δ и ξ .

Следует отметить, что $\xi(T) \sim \delta(T) \sim (T_c - T)^{-1/2}$ при $T \rightarrow T_c$. Это означает, что отношение характерных параметров вблизи T_c не зависит от температуры:

$$\frac{\delta(T)}{\xi(T)} \sim O(1).$$

Таким образом, разделение на сверхпроводники 1-го и 2-го рода оказывается независимым от температуры.

При отрицательной поверхностной энергии магнитному полю энергетически выгодно проникать в глубь сверхпроводника не скачком, а постепенно за счет увеличения в образце общего числа нитей магнитного потока. Каждая нить несет один квант магнитного потока $\Phi_0 = ch/(2|e|)$ (флюксон той же величины, что проникает в отверстие сверхпроводящего кольца). Нить окружена сверхпроводящими токами, стремящимися экранировать магнитное поле внутри нити.

Подход Гинзбурга – Ландау оказался идеальным для описания сверхпроводников 2-го рода с вихревыми нитями. В рамках уравнений Гинзбурга – Ландау Абрикосовым была построена теория сверхпроводников 2-го рода.

Вблизи центра вихревой нити в плоскости, перпендикулярной к ней, зависимость волновой функции Бозе-конденсата куперовских пар от пространственных координат имеет вид

$$\Psi \sim \rho \exp(i\theta), \quad (3.54)$$

где $\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$ – расстояние до центра нити, $\theta = \arg(x + iy)$ (рис. 3.12). Отсюда следует, что в точках расположения вихревой нити волновая функция обращается в нуль. При этом скорость вихревого движения сверхпроводящих пар вокруг нити убывает обратно пропорционально расстоянию до центра нити:

$$V_s = \left| \frac{\Psi^*(-i\hbar\nabla\Psi)}{2m|\Psi|^2} \right| \approx \frac{\hbar}{2m\rho}. \quad (3.55)$$

Видно, что скорость V_s стремится к бесконечности при $\rho \rightarrow 0$. Интересно, что при этом сверхпроводящий ток $\vec{j} \approx -\frac{\hbar|e|}{m}|\Psi|^2\nabla\varphi$ конечен, так как $|\Psi|^2 \sim \rho^2$, а $|\nabla\varphi| \sim 1/\rho$ при $\rho \rightarrow 0$.

На расстояниях $\rho > \xi$ волновая функция конденсата куперовских пар восстанавливается до своего равновесного значения в отсутствие магнитного поля.

Каждая нить стремится оттолкнуть другие нити. А.А. Абрикосов показал, что минимуму отталкивающего взаимодействия нитей в изотропном кристалле соответствует их периодическое расположение, а именно треугольная решетка из нитей. Под действием анизотропии кристалла возможна перестройка треугольной вихревой решетки, например, в квадратную.

Важно, что соотношение между параметрами ξ и δ всегда можно изменить добавлением немагнитных примесей. Увеличивая концентрацию примесей, любой сверхпроводник 1-го рода можно сделать сверхпроводником 2-го рода. Интересно и важно, что сверхпроводники 2-го рода имеют самые высокие критические поля и температуры. Кстати, вновь открытые высокотемпературные сверхпроводники, механизм проводимо-

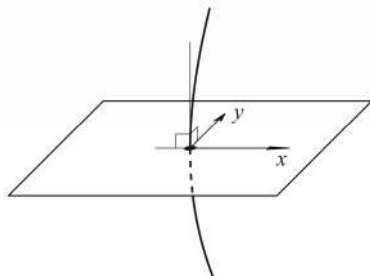


Рис. 3.12. Вихревая нить и перпендикулярная к ней плоскость

сти в которых пока неясен, также являются сверхпроводниками 2-го рода.

При практическом использовании сверхпроводников 2-го рода следует иметь ввиду, что величину критического тока через сверхпроводник ограничивает движение решетки вихрей. Это движение обусловлено взаимодействием внешнего тока с токами вокруг абрикосовских нитей и приводит к потерям энергии внешнего тока. Однако есть способ преодолеть эту трудность. Для этого нужно создать центры закрепления вихрей в сверхпроводнике (*центры пиннинга*), например на неоднородностях кристалла. Эти центры создают для вихревой решетки потенциальный рельеф, который затрудняет ее движение. Тем не менее при конечной температуре всегда возможны термофлуктуационные переходы вихревой решетки, за счет чего возникает так называемый *крип* (от английского слова «сгестер» – ползти), который представляет собой флуктуационные скачкообразные перемещения вихревой решетки. Хотя крип происходит при любой температуре, к счастью, сопротивление, обусловленное им, столь мало, что ток через сверхпроводник ощутимо не меняется в течение примерно 100 лет.

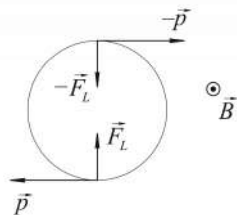
Крип создает другую трудность. Если в каком-либо месте сверхпроводника происходит проскакивание связки вихрей, то это влечет за собой выделение тепла, которое может вызвать переход участка в нормальное состояние. Переход в нормальное состояние, в свою очередь, влечет за собой дальнейшее выделение тепла. В результате происходит разрушение сверхпроводящего кабеля или магнита. Чтобы это предотвратить, сверхпроводящие кабели делают многожильными, причем в качестве изолятора применяют нормальный металл – медь. Сверхпроводник обладает низкой теплопроводностью, а медь хорошо отводит тепло при внезапном нагреве кабеля. Кроме того, в случае прекращения тока по сверхпроводнику параллельно включенный нормальный проводник выполняет роль шунта.

Отметим, что электроны с противоположными спинами во внешнем магнитном поле обладают разностью энергии $2\mu_B|B|$, где μ_B – магнетон Бора. Магнитное поле стремится повернуть спины электронов параллельно полю. Разрушение куперовской пары происходит, когда разность энергий электронов пары во внешнем магнитном поле будет порядка энергии связи: $2\mu_B|B| \sim \Delta$, то есть при $|B| \sim \Delta/2\mu_B$.

По той же причине введение магнитных примесей способствует снижению сверхпроводимости, а ферромагнитное упорядочение ее полностью подавляет. Существование антиферромагнитного упо-

Рис. 3.13. Ларморовское закручивание куперовской пары в магнитном поле с индукцией B :

$\vec{F}_L$ и $-\vec{F}_L$ – силы Лоренца, $\vec{p}$ и $-\vec{p}$ – импульсы электронов



рядочения и сверхпроводимости в настоящее время является дискуссионной проблемой. Заметим также, что, в отличие от ферромагнитных проводников, антиферромагнитные металлы встречаются крайне редко.

Абрикосов и Горьков показали, что в противоположность обычным немагнитным примесям увеличение концентрации магнитных примесей ведет к уменьшению T_c и к тому, что часть куперовских пар имеет меньшую энергию связи по сравнению с остальными. В результате в ограниченном интервале температур существует так называемая *бесщелевая сверхпроводимость*. Пары с малой энергией связи оказываются разорванными, что приводит к ликвидации щели, тем не менее сверхпроводящий ток продолжает переноситься оставшимися парами.

Разрушение куперовских пар магнитным полем происходит еще по одной причине: импульсы электронов в куперовской паре ориентированы противоположно, поэтому в магнитном поле на электроны действуют противоположно направленные силы Лоренца. Это приводит к ларморовскому закручиванию пар (рис. 3.13).

Оценим ларморовский радиус R электрона во внешнем магнитном поле $\vec{B}$ в рамках классической физики:

$$\frac{mV_F^2}{R} = \frac{V_F}{c} |eB| \rightarrow R = \frac{mcV_F}{|eB|}.$$

При расчете мы учли, что величина скорости электрона порядка V_F .

Пара может существовать до тех пор, пока ларморовский радиус превышает ее размеры:

$$R = \frac{mcV_F}{|eB|} > \xi. \quad (3.56)$$

Ларморовский радиус можно увеличить, увеличив эффективную массу носителей заряда, что, в свою очередь, приведет к росту величины критического магнитного поля.

За развитие теории сверхпроводников А.А. Абрикосов и В.Л. Гинзбург в 2003 г. были удостоены Нобелевской премии.

3.9. О ВОЗМОЖНЫХ ФИЗИЧЕСКИХ МЕХАНИЗМАХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПРОВОДИМОСТИ

Предпосылки для объяснения физических механизмов высокотемпературной проводимости заложены в теории БКШ. Из этой теории известна формула

$$k_B T_c = 1,14 \hbar \omega_D \exp\left(-\frac{4}{g v(\epsilon_F)}\right), \quad (3.57)$$

которая указывает возможные направления для повышения критической температуры. Обсудим некоторые из них.

1. В теории БКШ параметр $g < 1$, т. е. предполагается, что электрон-фононные взаимодействия слабы. Обобщение теории на случай сильной электрон-фононной связи с $g \approx 1$ было проведено Элиашбергом. При этом оказалось, что приближение, в котором учитываются только тепловые фононы с частотами $\hbar\tilde{\omega} \sim k_B T_c$ при описании электрон-электронного притяжения, является грубым. Установлено, что в электрон-электронное взаимодействие дают вклад виртуальные фононы со всеми частотами, причем главная роль принадлежит фононам с частотами, лежащими вблизи экстремумов функции $\omega(\vec{q})$. Дело в том, что области, лежащие вблизи экстремумов, соответствуют максимальной плотности фононов (важны особенности Ван Хофа в спектре фононов).

Теория сильной связи привела к формуле для критической температуры сверхпроводящего перехода:

$$k_B T_c = \hbar \tilde{\omega} \exp(-1/g(\tilde{\omega})), \quad (3.58)$$

которая отличается от формулы, полученной в рамках теории БКШ, тем, что:

а) $\tilde{\omega}$ – это не дебаевская частота, а характерная частота, вычисление которой требует знания всего колебательного спектра;

б) константа связи $g(\tilde{\omega})$ сильно зависит от частоты: $g(\tilde{\omega}) \sim \tilde{\omega}^{-2}$. Это значит, что высокой температуре T_c соответствуют малые частоты.

Результаты теории Элиашберга позволяют сделать два общих вывода:

1. В нормальном состоянии сильная электрон-фононная связь соответствует большому сопротивлению. Следовательно, сверхпроводники с высокими T_c в нормальном состоянии должны плохо проводить электрический ток.

2. Существует вероятность найти сверхпроводники с высокими T_c среди структур с «мягким» фононным спектром, у которых $\tilde{\omega}$ малы. Однако уменьшение $\tilde{\omega}$, хотя и соответствует увеличению экспоненциального множителя в формуле (3.58), одновременно ведет к уменьшению коэффициента $\hbar\tilde{\omega}$, стоящего перед экспонентой. Кроме того, решетки с малыми $\tilde{\omega}$ структурно неустойчивы. В конечном счете, теория Элиашберга дает мало надежд на повышение T_c выше 30 К.

II. Обсудим возможность повышения T_c за счет предэкспоненциального множителя. Поскольку $\omega_D \sim 1/\sqrt{M}$, высокие T_c можно получить, уменьшая массу атомов решетки.

Уникальную возможность в этом отношении мог бы представлять твердый водород, если бы был металлом. К сожалению, в обычных условиях водород — диэлектрический кристалл из молекул H_2 . Теоретические расчеты показывают, что при увеличении давления должен произойти фазовый переход молекулярного водорода в атомарную фазу, аналогичную щелочным металлам. Однако давление перехода чрезвычайно велико, составляет 2,5 Мбар. Вопрос заключается в следующем, останется ли такая фаза в метастабильном состоянии после снятия давления?

Указанную трудность пытались обойти при помощи создания гидридов, т. е. соединений металлов с водородом, в надежде, что это породит в фононном спектре ветви с высокими частотами, соответствующими колебаниям протонов. С помощью специальных методов удалось создать твердые метастабильные растворы с повышенной концентрацией водорода, но для этих веществ $T_c < 10$ К.

А.А. Абрикосов предложил еще одну возможность, обладающую теми же преимуществами, которые дает твердый водород. Представим себе вещество, содержащее равное количество электронов и дырок, причем масса последних значительно больше массы электронов, а их потенциальная энергия превосходит кинетическую. Тогда дырки могут образовать периодическую структуру, т. е. «решетку в решетке». В результате получится вещество, напоминающее твердый водород, но с заменой протонов на тяжелые дырки. В таком веществе могут распространяться фононы с дебаевской частотой, которая в 10 раз больше дебаевской частоты $\hbar\omega_D$ для твердого водорода. Для получения больших T_c необходимо также, чтобы в таких веществах плотность носителей заряда была высока, а диэлектрическая проницаемость мала. К сожалению, в настоящее время подобные вещества не синтезированы, и неясно, можно ли их создать.

III. Могут ли приводить к спариванию электронов и к явлению сверхпроводимости другие механизмы взаимодействия, более мощные, чем взаимодействие через колеблющуюся кристаллическую решетку? В принципе, могут.

Общая схема взаимодействия электронов через передающую среду A выглядит следующим образом:

$$e_1 + A \rightarrow e'_1 + A^*, \quad e_2 + A^* \rightarrow e'_2 + A, \quad (3.59)$$

где e_i соответствует электрону ($i = 1, 2$); A – основное состояние; A^* – возбужденное состояние передающей системы. В результате этой «двойной реакции» система A возвращается в первоначальное состояние, а электроны e_1 и e_2 изменяют импульсы, т. е. они как бы рассеиваются друг на друге. Можно показать, что такое взаимодействие обязательно является притяжением и, если оно не слишком велико, то дает следующую формулу для расчета T_c :

$$k_B T_c \sim \Delta E \exp(-1/\lambda), \quad (3.60)$$

где ΔE – разность энергий для состояний A и A^* , λ зависит от взаимодействия электронов с системой A . По сути дела, по такому же механизму происходило и фононное притяжение.

Наиболее перспективным здесь считается так называемый *экситонный механизм*. Экситон в молекулярном кристалле можно представить как электронное возбуждение, возникающее на одной из молекул и из-за наличия трансляционной симметрии, распространяющееся по решетке (*экситон Френкеля*). В полупроводнике моделью экситона является связанное состояние электрона и дырки, напоминающее атом водорода, которое свободно мигрирует по решетке (*экситон Ваннье – Мотта*). Радиус такого квазиатомного образования может в десятки раз превышать постоянную решетки. Если экситоны Ваннье – Мотта представляют собой связанные состояния электрона и дырки, которые могут находиться на разных узлах кристаллической решетки, то экситоны Френкеля можно трактовать как предельный случай экситонов Ваннье – Мотта, когда электрон и дырка находятся на одном и том же узле. Энергия экситонов $\Delta E = k_B \theta_{\text{экс}}$ соответствует температурам $\theta_{\text{экс}} \sim 10^4$ К. Оценка T_c по формуле (3.60), даже при $\lambda = 1/4$, дает $T_c \sim 300$ К.

Однако практическая реализация экситонного механизма сталкивается с трудностями. Дело в том, что экситоны существуют в молекулярных кристаллах, полупроводниках или диэлектриках, которые при нормальных условиях плохо проводят электрический ток. Сверхпроводимость же, по крайней мере, до открытия высокотем-

пературных сверхпроводников, экспериментально наблюдалась в материалах с металлической проводимостью. Поэтому ожидалось, что реализация электрон-электронного притяжения через обмен экситонами возможна в квантовой системе, состоящей из двух подсистем – металлической и диэлектрической (полупроводниковой). Идея Гинзбурга (1964 г.) заключалась в создании гетерогенных структур, в которых чередовались бы пленки металла и диэлектрика. Благодаря квантовому эффекту туннелирования, электроны металла могли бы частично заходить внутрь диэлектрика и обмениваться друг с другом его экситонами. Это привело бы к эффективному притяжению электронов и, в конечном счете, к явлению высокотемпературной сверхпроводимости.

Предельным случаем гетерогенных структур являются квазидвумерные сверхпроводники, в которых проводящие слои имеют толщину в одну молекулу и разделены относительно толстыми непроводящими слоями. Хотя чисто двумерная сверхпроводимость, как и чисто одномерная, невозможна из-за разрушения тепловыми флуктуациями, оказывается, что даже незначительное взаимодействие между проводящими слоями или цепочками подавляет флуктуации и восстанавливает сверхпроводимость. Кроме того, низкоразмерность системы стабилизирует экситонные состояния, делая их устойчивее в более широком диапазоне температур и внешних электрических полей. Хотя высокие T_c в «сэндвичах», слоистых и нитевидных структурах пока не получены, эти материалы и сам механизм следует рассматривать как перспективные.

3.10. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВЕРХПРОВОДНИКИ

Высокотемпературная сверхпроводимость была открыта там, где ее искать казалось абсурдным – у металлооксидных керамик, большинство из которых, как известно, при комнатных температурах хорошие изоляторы.

Обсудим свойства соединений типа $\text{La}_{2-x}(\text{Ba}, \text{Sr})_x\text{CuO}_4$ с $T_c \sim 40$ К. В них впервые и была открыта высокотемпературная сверхпроводимость. Оптимальный состав соответствует малому наличию примеси Ba или Sr порядка $x \approx 0,2$. Здесь x указывает долю атомов Ba (или Sr), заменивших La в некоторых из узлов кристаллической решетки. Все ионы в таком соединении образуют кристаллическую решетку за счет ионно-ковалентной связи, а не металлической. С учетом валентного состояния химическую формулу $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ следует записать в виде $\text{La}_{2-x}^{3+}\text{Ba}_x^{2+}\text{Cu}_x^{2+}\text{Cu}_{1-x}^{3+}\text{O}_4^{2-}$. Отметим, что ионы меди по-

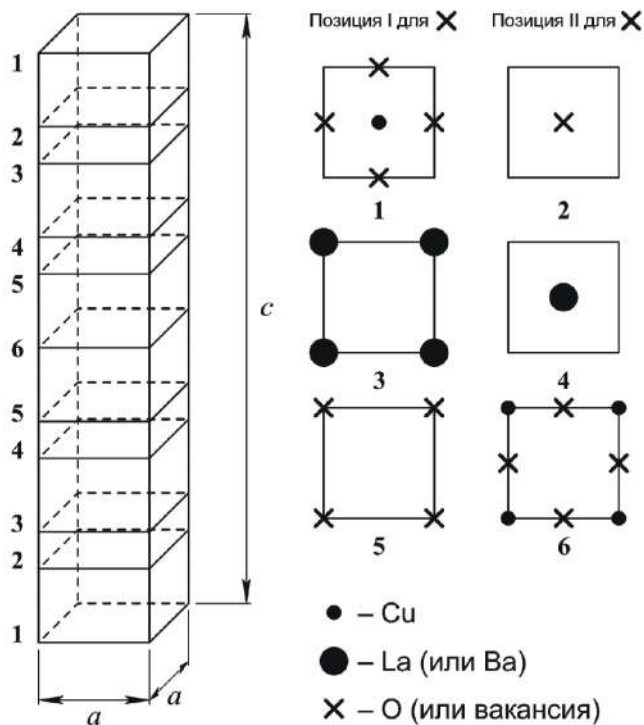


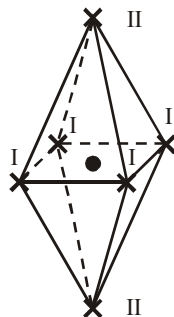
Рис. 3.14. Элементарная ячейка $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ – прямоугольный параллелепипед с высотой $c = 13,25 \text{ \AA}$ и квадратом в основании со стороной $a = 3,78 \text{ \AA}$.

Справа – сечения параллелепипеда и расположение атомов. Слева от параллелепипеда – номера сечений

являются в двух разных валентных состояниях. Существует подход, который связывает высокотемпературную сверхпроводимость с этим фактом.

Элементарная ячейка соединения представляет собой прямую призму с квадратным основанием, такая кристаллическая система называется тетрагональной. Ее структура показана на рис. 3.14. Данную структуру можно представить как плоские слои кислородных октаэдров, сросшихся через общие ионы кислорода в позиции I (рис. 3.15). Каждый слой октаэдров отделен от соседнего слоя октаэдров двумя атомными плоскостями, в которых содержатся атомы La, частично замещенные на атомы Ba. Кроме того, каждый плоский слой кислородных октаэдров сдвинут относительно соседнего плоского слоя кислородных октаэдров. Вершины пирамид

Рис. 3.15. Каждый атом Cu является центром вытянутого вдоль оси c октаэдра, в вершинах которого находятся два атома кислорода в позиции II и четыре атома кислорода в позиции I



верхнего слоя попадают в ямки, образованные пирамидами нижнего слоя.

Оказывается, именно слои кислородных октаэдров с атомами Cu – O ответственны за сверхпроводящие свойства структуры. Проводимость по слою объясняется перекрытием волновых функций атомов Cu и O. Между ионами Cu и O сильное кулоновское взаимодействие.

Обращает на себя внимание слоистый квазидвумерный и анизотропный характер структуры: проводящие слои разделены непроводящими плоскостями, в которых атомы La частично и беспорядочно замещены атомами Ba.

Расчет зонной структуры в случае $x = 0$ показал, что у соединения La_2CuO_4 зона проводимости заполнена ровно наполовину. Поверхность Ферми подобна трубе с осью, параллельной оси c , и с почти квадратным поперечным сечением (в схеме расширенных зон). Таким образом, электронная структура кристалла резко анизотропная. При такой электронной структуре оказывается энергетически выгодным фазовый переход металл – полупроводник (переход Пайерлса), связанный с возникновением мягкой моды $\omega(\vec{q}) \approx 0$ с $\vec{q} \neq 0$ в спектре колебаний решетки. Симметрия решетки при этом переходе понижается до ромбической: элементарная ячейка превращается в прямоугольный параллелепипед с неравными ребрами. В зоне проводимости появляется щель, нижний край которой совпадает с поверхностью Ферми электронов. После фазового перехода образуются две зоны: одна заполнена электронами, другая, отделенная щелью, целиком свободна. Кристалл становится полупроводником. Такой фазовый переход в La_2CuO_4 действительно наблюдается. Однако даже малая замена трехвалентного La двухвалентным Ba из-за уменьшения общего числа электронов приводит к понижению уровня Ферми и нарушению условия реализации перехода: решетка стабилизируется в тетрагональной металлической фазе. Стабилизация наступает уже при $x = 0,07$. Стабилизация устраняет мягкую моду и, тем самым, ослабляет воздействие электронов на колебания решетки. Но имеются физические причины, по которым электрон-фононное взаимодействие остается еще достаточно сильным, чтобы его учитывать при обсуждении возможных механизмов спаривания электронов в высокотемпературных сверхпроводниках. Перечислим ос-

новые причины, ведущие к большой константе электрон-фононной связи.

Во-первых, слоистое кристаллическое строение высокотемпературных *купратов* позволяет иметь достаточно высокие плотности состояний электронов на поверхности Ферми, несмотря на весьма малые числа электронов на элементарную ячейку. Во-вторых, предполагается, что основную роль в спаривании электронов играют интенсивные (из-за небольшой массы) колебания кислородных октаэдров с центрами в атомах меди. При этом сильная гибридизация волновых функций атомов Cu и O в плоскости Cu – O позволяет даже электронам, связанным с легким атомом кислорода, участвовать в электрон-фононном взаимодействии. Кроме того, достаточно слабое экранирование в направлении, перпендикулярном к плоскостям Cu – O, приводит к значительной доле ионной связи в купратах и сильному электрон-фононному воздействию на плоскости Cu – O из-за изменения потенциальной энергии атомов Cu и O при колебаниях ионов O в позиции II и даже ионов Ba и La.

Обсудим другие сверхпроводящие керамики, например $ABa_2Cu_3O_{7-x}$, где *A* может быть любым элементом начиная с иттрия и заканчивая более тяжелыми, редкоземельными трехвалентными элементами:

$$A = Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Er, Lu.$$

Для всех таких соединений $T_c = (90 - 98) \text{ K}$, т. е. выше, чем у рассмотренных соединений. Их решетка орторомбическая, но близкая к тетрагональной. Для $A = Y$ имеем $c = 11,70 \text{ \AA}$, $a = 3,83 \text{ \AA}$, $b = 3,89 \text{ \AA}$ (элементарная ячейка – прямоугольный параллелепипед с неравными ребрами). Эти соединения также представляют собой слоистые анизотропные материалы с плоскими последовательностями кислородных октаэдров, окружающих атомы меди. Проводящие слои Cu – O в таких соединениях сильнее разделены (не двумя, а тремя непроводящими атомными плоскостями). Возможно, именно этим отличием в структуре и объясняется почти 3-кратное повышение в них T_c .

В перечисленных соединениях обнаружен небольшой изотопический эффект: $T_c \sim 1/\sqrt{M}$, где M – масса изотопов кислорода ^{16}O и ^{18}O .

Измерение величины квантов магнитного потока, проходящего через отверстие в сверхпроводящем кольце, позволило доказать, что сверхпроводящий ток в керамиках переносится куперовскими парами с зарядом $-2e$. Оказалось, что эффективная масса электронов в керамиках, измеренная по лондоновской глубине проникновения, необычно большая, порядка 100 электронных масс.

В то же время оценки дебаевской температуры дают обычные величины $T_D \sim (20 - 400)$ К. Отсюда можно сделать вывод, что теория БКШ со слабой электронно-фононной связью не может объяснить столь высокие значения T_c . Несмотря на сильное электрон-фононное взаимодействие в высокотемпературных сверхпроводниках, стандартный подход к сверхпроводимости, основанный на идее об изотропном (синглетном) спаривании электронов и уравнениях Элиашберга, также не объясняет большей части сверхпроводящих свойств, в том числе d -тип симметрии энергетической щели. Должно существовать еще нечто, определяющее совместно с электрон-фононным взаимодействием полный механизм высокотемпературной сверхпроводимости.

На сегодняшний день предложены многочисленные схемы спаривания электронов. Чаще всего рассматриваются всевозможные системы квазичастичных электронных возбуждений, только вместо фононов и экситонов, приводящих к межэлектронному притяжению и спариванию, вводится нечто иное. Это могут быть антиферромагнитные спиновые флуктуации (в плоскостях $\text{Cu} - \text{O}$ спины $1/2$ атомов меди имеют антиферромагнитное упорядоченное состояние), специфика зонной структуры, обладающей так называемым «нестингом» (*нестинг* – это совмещение отдельных участков контура, ограничивающего поперечное сечение цилиндрической Ферми-поверхности купратов при смещении на некоторый волновой вектор) и др. Так, Горьковым выдвинута гипотеза, согласно которой еще в нормальной фазе при $T > T_c$ в кристалле образуются Бозе-частицы – биполяроны – связанные состояния из двух тяжелых Ферми-квазичастиц (поляронов).

Полярон – это электрон, помещенный в потенциальную яму, образовавшуюся из-за им же вызванной поляризации решетки.

Биполярон – это электронная пара, вокруг которой располагаются ионы решетки, поляризованные парой.

Локальные биполяроны с малой пространственной протяженностью могут возникнуть при сильном электрон-фононном взаимодействии. При наличии заряженных Бозе-частиц – биполяронов можно ожидать их сверхтекучесть при низких температурах, которая и означает сверхпроводимость. Принципиальное отличие такой сверхпроводимости от сверхпроводимости БКШ в том, что температура разрушения биполяронов много выше температуры их конденсации (в пространстве импульсов), т. е. биполяроны, в отличие от куперовских пар, «живут» и при температурах выше T_c . В данном случае о газе биполяронов можно говорить как о почти идеальном Бозе-газе,

температура конденсации которого (при $m^* = 100m$, где m – масса свободного электрона)

$$T_0 = \frac{3,31 \hbar^2}{m^* k_B} \left(\frac{n_s}{2} \right)^{2/3} \sim 100 \text{ К}$$

должна отождествляться с температурой сверхпроводящего перехода. Как видим, точка зрения Горькова дает, по крайней мере, правильный порядок величины T_c .

Медно-кислородные плоскости купратных соединений образуют сильно коррелированную двумерную электронную систему, в которой основную роль играет единственная электронная зона, а преобладающим является кулоновское отталкивание электронов на одном и том же узле. В купратах кинетическая и потенциальная энергии взаимодействия частиц имеют один порядок величины, поэтому нет малого параметра для последовательного теоретического описания таких систем. Отсутствие параметра малости ограничивает возможность использования простейших приближений сильно или слабо взаимодействующих электронов уже при описании диэлектрической фазы, которая наблюдается в отсутствие примесей замещения (употребительнее терминология: «*в отсутствие легирования*»). Интересно и важно, что в купратах могут реализоваться механизмы сверхпроводимости, обусловленные прямыми электронными корреляциями. Большая часть теоретических работ этого направления связана с моделью Хаббарда, которая учитывает как перенос электронов с узла на узел решетки, так и сильное кулоновское отталкивание двух электронов с противоположными спинами на одном узле. Именно в рамках модели Хаббарда и родственных ей моделей были предложены две наиболее «экзотические» идеи о природе высокотемпературной сверхпроводимости.

Согласно первой из них, в купратах электрон, обладающий зарядом и спином, перестает быть хорошо определенным элементарным возбуждением. Предполагается, что электронная система купратов как в нормальном, так и в сверхпроводящем состоянии теоретически описывается в терминах новых слабо взаимодействующих квазичастиц – «*холонов*» и «*спинов*». Холоны – это бесспиновые коллективные возбуждения купратов, переносящие заряд. Спиноны – незаряженные Ферми-квазичастицы, переносящие спин. Слабонейдеальный газ спинов и холонов принято называть *латтинджеровской жидкостью*. Сверхпроводящему состоянию соответствует одновременная Бозе-конденсация холонов и аналога куперовских пар из спинов.

Основу второй идеи, предложенной Лафлином, составляет гипотеза о том, что коллективные возбуждения в высокотемпературных системах не являются ни бозонами, ни фермионами, а описываются особыми квазичастицами «анионами», которые подчиняются дробной статистике.

Обе идеи достаточно радикальны и постоянно видоизменяются. Их правомерность остается предметом оживленной дискуссии из-за отсутствия сколь-нибудь устоявшихся результатов и выводов.

С помощью модели Хаббарда выявлены и другие возможности возникновения сверхпроводимости в сильно коррелированной двумерной системе с межэлектронным отталкиванием. Так, установлено, что хотя взаимодействие двух электронов на ионе меди велико и является отталкивательным, взаимодействие электронов на меди с электронами на ближайших соседних ионах кислорода оказывается притягивающим и может привести к сверхпроводящему состоянию с анизотропным d -спариванием электронов. Наличие анизотропной энергетической щели качественно соответствует экспериментальным данным.

Интересно, что если не рассматривать усложняющие факторы, связанные со спецификой исследуемых высокотемпературных образцов, их магнитные характеристики полностью описываются теорией Гинзбурга – Ландау для сверхпроводников 2-го рода.

В настоящее время не существует единой точки зрения о природе высокотемпературной сверхпроводимости. Связано это с тем, что оксидные соединения сложны: состоят из большого числа атомов, местоположение которых в решетке существенно влияет на физические характеристики соединений. Более того, из металлооксидов сложно изготовить монокристаллы, так как температура их плавления лежит в области, где начинается химическое разложение данных соединений ($\sim 1000^\circ \text{C}$). Имеются трудности при контроле степени допирования, однородности образцов и др.

Открытие высокотемпературных сверхпроводящих соединений стало мощным стимулом для развития фундаментальных исследований в физике конденсированного состояния. В результате этих исследований не только возникает новое знание, но и создаются новые уникальные сверхпроводники с высокими критическими параметрами. Пока высокотемпературные материалы технологически трудны для использования и их применения весьма ограничены, но определенные достижения уже налицо.

Глава 4. КВАНТОВАЯ КОГЕРЕНТНАЯ ОПТИКА. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ С ВЕЩЕСТВОМ

4.1. УРАВНЕНИЯ МАКСВЕЛЛА. СОБСТВЕННЫЕ КОЛЕБАНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ В ЗАМКНУТОЙ ПОЛОСТИ

В классической физике электромагнитные явления в веществе описываются уравнениями Максвелла. Уравнения электромагнетизма записываются по-разному в системах СГС и СИ. Ранее при рассмотрении электромагнитных явлений мы использовали систему СГС. Ниже мы приведем уравнения Максвелла в системе СИ и будем применять ее при рассмотрении оптических явлений, потому что вся рекомендованная литература изложена в системе СИ. Переход от системы СГС к системе СИ не вызывает больших трудностей. Напомним вид законов электромагнетизма в системах единиц СГС и СИ.

Приведем вначале уравнения Максвелла в терминах истинных физических полей $\vec{B}$ и $\vec{E}$, которые представляют собой средние значения по физически малым временам и макроскопическим объемам среды от микроскопических полей. Мы называем поля $\vec{B}$ и $\vec{E}$ истинными, потому что они определяют силу $\vec{F}$, действующую на заряд q со стороны электромагнитного поля в среде.

СИ	СГС
<i>Сила Лоренца $\vec{F}$</i>	
$\vec{F} = q\vec{E} + q[\vec{V} \times \vec{B}]$ (4.1a)	$\vec{F} = q\vec{E} + \frac{q}{c}[\vec{V} \times \vec{B}]$ (4.1a')
<i>Законы Максвелла</i>	
$\text{rot} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$ (4.2a)	$\text{rot} \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$ (4.2a')
$\text{rot} \vec{B} = \mu_0 \left\{ \vec{j}_{\text{внеш}} + \vec{j}_{\text{поляр}} + \vec{j}_{\text{мол}} + \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \right\}$ (4.2б)	$\text{rot} \vec{B} = \frac{4\pi}{c} \left\{ \vec{j}_{\text{внеш}} + \vec{j}_{\text{поляр}} + \vec{j}_{\text{мол}} \right\} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$ (4.2б')
$\text{div} \vec{E} = \frac{1}{\epsilon_0} \{ \rho_{\text{внеш}} + \rho_{\text{поляр}} \}$ (4.2в)	$\text{div} \vec{E} = 4\pi \{ \rho_{\text{внеш}} + \rho_{\text{поляр}} \}$ (4.2в')
$\text{div} \vec{B} = 0$ (4.2г)	$\text{div} \vec{B} = 0$ (4.2г')

Здесь ϵ_0 и μ_0 – соответственно электрическая и магнитная постоянные; $\epsilon_0 \mu_0 = 1/c^2$, где c – скорость света в вакууме.

Свойства среды характеризуют вектором электрической поляризации (дипольным моментом единицы объема среды) $\vec{P}$ и вектором намагниченности (магнитным моментом единицы объема среды) $\vec{M}$. Для упрощения записи уравнений Максвелла определяют два вспомогательных векторных поля $\vec{H}$ и $\vec{D}$, которые связаны с векторами $\vec{P}$, $\vec{M}$ и физическими полями $\vec{E}$, $\vec{B}$ следующим образом.

СИ	СГС
<i>Вектор электрической индукции $\vec{D}$</i>	
$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$ (4.3a)	$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi \vec{P}$ (4.3a')
<i>Вектор напряженности магнитного поля $\vec{H}$</i>	
$\vec{H} = \frac{1}{\mu_0} \vec{B} - \vec{M}$ (4.4a)	$\vec{H} = \vec{B} - 4\pi \vec{M}$ (4.4a')

В вакууме и немагнитных средах $\vec{M} = 0$. В результате в системе СГС поля $\vec{B}$ и $\vec{H}$ совпадают, а в системе СИ отличаются множителем μ_0 .

СИ	СГС
$\vec{H} = \frac{1}{\mu_0} \vec{B}$ (4.5a)	$\vec{H} = \vec{B}$ (4.5a')

Поэтому можно сказать, что напряженность магнитного поля $\vec{H}$ характеризует магнитное поле без учета влияния среды.

Через векторы $\vec{P}$ и $\vec{M}$ в обеих системах единиц рассчитывают плотность поляризационных зарядов $\rho_{\text{поляр}}$ и плотность поляризационных токов $\vec{j}_{\text{поляр}}$, а также плотность так называемых молекулярных токов $\vec{j}_{\text{мол}}$:

СИ	СГС
$\rho_{\text{поляр}} = \text{div} \vec{P}$ (4.6a)	$\rho_{\text{поляр}} = \text{div} \vec{P}$ (4.6a')
$\vec{j}_{\text{поляр}} = \frac{\partial \vec{P}}{\partial t}$ (4.6б)	$\vec{j}_{\text{поляр}} = \frac{\partial \vec{P}}{\partial t}$ (4.6б')
$\vec{j}_{\text{мол}} = \text{rot} \vec{M}$ (4.6в)	$\vec{j}_{\text{мол}} = c \text{rot} \vec{M}$ (4.6в')

В результате система уравнений Максвелла для истинных полей $\vec{E}$ и $\vec{B}$ (4.2) переписывается в другой форме:

СИ	СГС
$\text{rot} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$, (4.7a)	$\text{rot} \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$, (4.7a')

$$\operatorname{rot} \vec{H} = \vec{j}_{\text{внеш}} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}, \quad (4.76) \quad \left| \quad \operatorname{rot} \vec{H} = \frac{4\pi}{c} \vec{j}_{\text{внеш}} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}, \quad (4.76')$$

$$\operatorname{div} \vec{D} = \rho_{\text{внеш}}, \quad (4.7\text{в}) \quad \left| \quad \operatorname{div} \vec{D} = 4\pi \rho_{\text{внеш}}, \quad (4.7\text{в}')$$

$$\operatorname{div} \vec{B} = 0. \quad (4.7\text{г}) \quad \left| \quad \operatorname{div} \vec{B} = 0. \quad (4.7\text{г}')$$

Вследствие этих преобразований из уравнений Максвелла в системе СИ исчезли фундаментальные постоянные ϵ_0 , μ_0 , а в уравнения Максвелла (в обеих системах) вошли только плотности внешних зарядов $\rho_{\text{внеш}}$ и плотности внешних токов $\vec{j}_{\text{внеш}}$.

Система уравнений (4.6), (4.7) является общей, но не является замкнутой и должна быть дополнена так называемыми материальными уравнениями, которые выражают $\vec{P}$ и $\vec{M}$ через индуцирующие их поля $\vec{E}$ и $\vec{B}$. Когда $\vec{E}$ и $\vec{B}$ медленно изменяются в пространстве и времени, а также являются сравнительно малыми, в качестве материальных уравнений используют следующие:

$$P_i = \alpha_{ij} E_j, \quad M_i = \chi_{ij} H_j, \quad (4.8)$$

где α_{ij} – тензор диэлектрической восприимчивости среды, χ_{ij} – тензор магнитной восприимчивости среды; $i, j = 1, 2, 3$. По дважды встречающимся индексам подразумевается суммирование.

С помощью (4.8) можно исключить $\vec{P}$ и $\vec{M}$ из уравнений (4.3а), (4.4а):

$$D_i = \epsilon_{ij} E_j, \quad B_i = \mu_{ij} H_j, \quad (4.9)$$

где $\epsilon_{ij} = \epsilon_0 \delta_{ij} + \alpha_{ij}$ – тензор диэлектрической проницаемости среды, $\mu_{ij} = \mu_0 (\delta_{ij} + \chi_{ij})$ – тензор магнитной проницаемости среды.

В общем случае $\vec{D}$ и $\vec{B}$ более сложные функции от $\vec{E}$ и $\vec{H}$. Установление конкретного вида материальных уравнений выходит за рамки электродинамики. Это задача микроскопической квантовой теории, учитывающей атомно-молекулярное строение вещества.

Мы начнем с рассмотрения уравнений Максвелла в свободном от зарядов и токов пространстве (в вакууме): $\rho_{\text{внеш}} = 0$, $\vec{j}_{\text{внеш}} = 0$, $\vec{M} = \vec{P} = 0$ ($\chi_{ij} = \alpha_{ij} = 0$). В этом случае уравнение Максвелла имеет следующий замкнутый вид:

$$\operatorname{rot} \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t}, \quad (4.10\text{а})$$

$$\operatorname{rot} \vec{H} = \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}, \quad (4.10\text{б})$$

$$\operatorname{div} \vec{E} = 0, \quad (4.10\text{в})$$

$$\operatorname{div} \vec{H} = 0. \quad (4.10\text{г})$$

В вакууме

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H}. \quad (4.11)$$

Действуя операцией «ротор» на обе части уравнения (4.10а) и пользуясь уравнением (4.10б), находим

$$\operatorname{rot} \operatorname{rot} \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial \operatorname{rot} \vec{H}}{\partial t} = -\mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}. \quad (4.12)$$

Учитывая, что скорость света в вакууме $c = 1/\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}$, принимая во внимание уравнение (4.10в) и тождество

$$\operatorname{rot} \operatorname{rot} \vec{E} = \vec{\nabla} \operatorname{div} \vec{E} - \Delta \vec{E},$$

получаем для вектора $\vec{E}$ замкнутое волновое уравнение

$$\Delta \vec{E} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}. \quad (4.13)$$

Нетрудно проверить, что поле $\vec{H}$ удовлетворяет такому же уравнению:

$$\Delta \vec{H} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2}. \quad (4.14)$$

Возможными решениями волновых уравнений (4.13) и (4.14) являются бегущие плоские монохроматические волны:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r} - i\omega t] + \text{с.с.}, \quad \vec{H}(\vec{r}, t) = \vec{H}_0 \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r} - i\omega t] + \text{с.с.}, \quad (4.15)$$

где $\vec{E}_0$, $\vec{H}_0$ – постоянные комплексные векторы. Здесь и далее символ «с.с.» обозначает комплексно сопряженное слагаемое. Волновой вектор $\vec{k}$ может быть произвольно ориентирован в пространстве, а его модуль связан с частотой ω : $\omega = kc$.

Если подставить (4.15) в уравнения Максвелла (4.10), получим

$$[\vec{k} \times \vec{E}_0] = \omega \mu_0 \vec{H}_0, \quad [\vec{k} \times \vec{H}_0] = -\omega \varepsilon_0 \vec{E}_0, \quad \vec{k} \cdot \vec{E}_0 = \vec{k} \cdot \vec{H}_0 = 0. \quad (4.16)$$

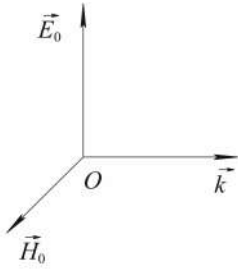


Рис. 4.1. Правая тройка взаимно ортогональных векторов $\vec{E}$, $\vec{H}$, $\vec{k}$

Из уравнений (4.16) нетрудно установить, что векторы $\vec{E}_0$, $\vec{H}_0$, $\vec{k}$ образуют правую тройку взаимно ортогональных векторов (рис. 4.1), а модули векторов $\vec{E}_0$ и $\vec{H}_0$ связаны соотношением

$$H_0 = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} E_0. \quad (4.17)$$

Положение вектора $\vec{E}$ в плоскости, перпендикулярной вектору $\vec{k}$, может быть охарактеризовано двумя независимыми направлениями поляризации, например двумя ортогональными вещественными единичными векторами $\vec{e}_{\vec{k}\lambda}$ ($\lambda = 1, 2$):

$$\vec{e}_{\vec{k}\lambda} \cdot \vec{e}_{\vec{k}\lambda'} = \delta_{\lambda\lambda'}. \quad (4.18)$$

Для дальнейшего анализа удобно выбрать векторы $\vec{e}_{\vec{k}1}$, $\vec{e}_{\vec{k}2}$, $\vec{n}_{\vec{k}} = \vec{k}/|\vec{k}|$ так, чтобы они образовывали правую тройку (рис. 4.2). Тогда справедливы равенства

$$[\vec{e}_{\vec{k}1} \times \vec{e}_{\vec{k}2}] = \vec{n}_{\vec{k}}, \quad \vec{n}_{\vec{k}} \cdot \vec{e}_{\vec{k}\lambda} = 0. \quad (4.19)$$

Учитывая эти замечания, запишем уравнения для линейно-поляризованных плоских монохроматических волн $\vec{E}$ и $\vec{H}$ (4.15) в конкретной форме:

$$\begin{aligned} \vec{E}_{\vec{k}\lambda} &= i\vec{e}_{\vec{k}\lambda} \sqrt{\frac{\hbar\omega_k}{2V\epsilon_0}} \left\{ a_{\vec{k}\lambda} \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r} - i\omega_k t] - \text{c.c.} \right\}, \\ \vec{H}_{\vec{k}\lambda} &= i[\vec{n}_{\vec{k}} \times \vec{e}_{\vec{k}\lambda}] \sqrt{\frac{\hbar\omega_k}{2V\mu_0}} \left\{ a_{\vec{k}\lambda} \exp[i\vec{k} \cdot \vec{r} - i\omega_k t] - \text{c.c.} \right\}. \end{aligned} \quad (4.20)$$

Здесь $a_{\vec{k}\lambda}$ — произвольные комплексные числа (безразмерные амплитуды); V — объем области, содержащей электромагнитное поле; $\omega_k = kc$.

Если полость, в которой содержится поле, достаточно велика, то свойства электромагнитного поля внутри полости не зависят от ее раз-

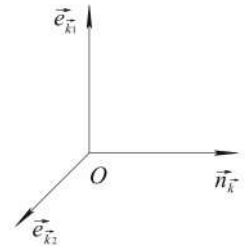


Рис. 4.2. Правая тройка взаимно ортогональных векторов $\vec{e}_{\vec{k}1}$, $\vec{e}_{\vec{k}2}$, $\vec{n}_{\vec{k}}$

меров, формы и природы стенок. Для максимального упрощения расчетов выберем полость в форме куба:

$$0 \leq x, y, z \leq L, \quad (4.21)$$

где L – длина ребра куба, и примем граничные условия Борна – Кармана:

$$\begin{aligned} \vec{E}(x+L, y, z) &= \vec{E}(x, y, z), \quad \vec{E}(x, y+L, z) = \vec{E}(x, y, z), \\ \vec{E}(x, y, z+L) &= \vec{E}(x, y, z). \end{aligned} \quad (4.22)$$

Такие граничные условия выделяют дискретные значения компонент волнового вектора:

$$k_i = \frac{2\pi}{L} n_i, \quad (4.23)$$

где n_i – произвольные целые числа ($i = x, y, z$). Совокупность чисел (n_x, n_y, n_z) определяет моду электромагнитного поля.

При больших L разрешенные значения вектора $\vec{k}$ распределены квазинепрерывно и образуют решетку в обратном пространстве. На каждый узел решетки приходится объем $(2\pi)^3/L^3$. В малом объеме $d^3\vec{k}$ с центром в точке с волновым вектором $\vec{k}$ (рис. 4.3) содержится

$$d^3\vec{k} : \frac{(2\pi)^3}{L^3} = \frac{V d^3\vec{k}}{(2\pi)^3} \quad (4.24)$$

разрешенных волновых векторов ($V = L^3$ – объем полости, где находится электромагнитное поле).

При каждом $\vec{k}$ существуют две независимые электромагнитные волны, отличающиеся направлениями поляризации $\vec{e}_{\vec{k}\lambda}$ ($\lambda = 1, 2$). Поэтому полное число электромагнитных мод с волновыми векторами, лежащими около точки с радиусом-вектором $\vec{k}$ в пределах объема $d^3\vec{k}$ (см. рис. 4.3), есть

$$dn = \frac{2V d^3\vec{k}}{(2\pi)^3}. \quad (4.25)$$

Для подсчета числа электромагнитных мод с волновыми векторами, длины которых лежат

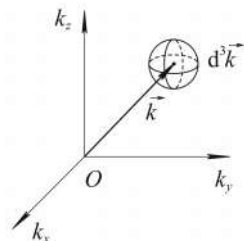


Рис. 4.3. Элемент объема $d^3\vec{k}$ в обратном пространстве

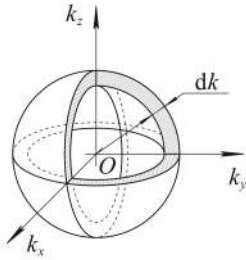


Рис. 4.4. Шаровой слой $(k, k + dk)$, в который попадают разрешенные волновые векторы

в пределах от k до $(k + dk)$, учтем, что все такие векторы лежат в пределах тонкого шарового слоя:

$$d^3\vec{k} = 4\pi k^2 dk. \quad (4.26)$$

Здесь $4\pi k^2$ – площадь сферы, dk – толщина шарового слоя (рис. 4.4). Подставим формулу (4.26) в (4.25) и получим число электромагнитных мод, волновые векторы которых попадают в интервал $(k, k + dk)$, т. е. в тонкий шаровой слой:

$$dn = \frac{2V d^3\vec{k}}{(2\pi)^3} = \frac{8\pi V k^2 dk}{(2\pi)^3}. \quad (4.27)$$

Во многих задачах нас будет интересовать число мод с частотами из интервала $(\nu, \nu + d\nu)$. Волновое число k и частота ν связаны следующим соотношением:

$$k = \frac{2\pi\nu}{c}. \quad (4.28)$$

Подставив (4.28) в (4.27), получим число мод, приходящихся на единицу объема полости, с частотами из интервала $(\nu, \nu + d\nu)$:

$$\frac{dn}{V} \equiv D(\nu) d\nu = \frac{8\pi\nu^2 d\nu}{c^3}. \quad (4.29)$$

Величину $D(\nu)$ называют *плотностью мод* (иногда *плотностью состояний* или числом состояний, приходящихся на единичный интервал частоты).

Электромагнитные моды $\vec{E}_{\vec{k}\lambda}$ и $\vec{H}_{\vec{k}\lambda}$ (4.25) образуют полный набор. Поэтому любое поле, существующее в полости, можно представить в виде суперпозиции электромагнитных мод $\vec{E}_{\vec{k}\lambda}$ и $\vec{H}_{\vec{k}\lambda}$:

$$\begin{aligned} \vec{E}(\vec{r}, t) &= i \sum_{\vec{k}, \lambda} \vec{e}_{\vec{k}\lambda} \sqrt{\frac{\hbar\omega_k}{2V\epsilon_0}} \left\{ a_{\vec{k}\lambda}(t) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) - \text{c.c.} \right\}, \\ \vec{H}(\vec{r}, t) &= i \sum_{\vec{k}, \lambda} \left[\vec{n}_{\vec{k}} \times \vec{e}_{\vec{k}\lambda} \right] \sqrt{\frac{\hbar\omega_k}{2V\mu_0}} \left\{ a_{\vec{k}\lambda}(t) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) - \text{c.c.} \right\}, \end{aligned} \quad (4.30)$$

где $a_{\vec{k}\lambda}(t) = a_{\vec{k}\lambda} \exp(-i\omega_k t)$.

Найдем энергию электромагнитных волн в полости:

$$W = \frac{1}{2} \int_V d^3\vec{r} \left[\varepsilon_0 \vec{E}^2(\vec{r}, t) + \mu_0 \vec{H}^2(\vec{r}, t) \right]. \quad (4.31)$$

После подстановки рядов (4.30) в (4.31) в подынтегральном выражении формулы (4.31) появляются слагаемые двух типов. Первые из них представляют произведения членов с волновыми векторами $\vec{k} \neq -\vec{k}'$. Они содержат множители $\exp[i(\vec{k} + \vec{k}') \cdot \vec{r}]$, дающие нуль при интегрировании по объему. Типичный интеграл такого типа имеет вид

$$\int_0^L \exp\left[\frac{2\pi}{L}(n + n')x\right] dx = 0 \quad (4.32)$$

при $n + n' \neq 0$. Слагаемые второго типа содержат произведения членов с волновыми векторами $\vec{k} = -\vec{k}'$. В них экспоненциальные множители выпадают, поэтому их интегрирование по $\vec{r}$ дает объем полости V . Учтем также, что

$$[\vec{n}_{\vec{k}} \times \vec{e}_{\vec{k}\lambda}]^2 = 1. \quad (4.33)$$

В результате для энергии электромагнитного поля в полости получим разложение

$$W = \sum_{\vec{k}, \lambda} \hbar \omega_k a_{\vec{k}\lambda}^*(t) a_{\vec{k}\lambda}(t). \quad (4.34)$$

Перейдем от модовых переменных $a_{\vec{k}\lambda}$ и $a_{\vec{k}\lambda}^*$ к вещественным переменным $Q_{\vec{k}\lambda}$ и $P_{\vec{k}\lambda}$:

$$Q_{\vec{k}\lambda}(t) = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_k}} [a_{\vec{k}\lambda}^*(t) + a_{\vec{k}\lambda}(t)]. \quad (4.35)$$

$$P_{\vec{k}\lambda}(t) = \dot{Q}_{\vec{k}\lambda} = -i\sqrt{\frac{\hbar\omega_k}{2}} [a_{\vec{k}\lambda}(t) - a_{\vec{k}\lambda}^*(t)]. \quad (4.36)$$

Используя формулы (4.35) и (4.36), представим энергию электромагнитного поля (4.34) в виде функции Гамильтона для набора независимых вещественных гармонических осцилляторов:

$$W \equiv H = \sum_{\vec{k}, \lambda} H_{\vec{k}\lambda} = \sum_{\vec{k}, \lambda} \frac{1}{2} [P_{\vec{k}\lambda}^2 + \omega_k^2 Q_{\vec{k}\lambda}^2]. \quad (4.37)$$

Первое из уравнений Гамильтона имеет вид

$$\dot{Q}_{\vec{k}\lambda} = \frac{\partial H}{\partial P_{\vec{k}\lambda}} = P_{\vec{k}\lambda} \quad (4.38)$$

и согласуется с равенством (4.36), которое, таким образом, оказывается следствием уравнения движения. Это достигнуто надлежащим выбором коэффициентов в формулах (4.35), (4.36). Второе гамильтоново уравнение

$$\dot{P}_{\vec{k}\lambda} = -\frac{\partial H}{\partial Q_{\vec{k}\lambda}} = -\omega_k Q_{\vec{k}\lambda}, \quad (4.39)$$

с учетом (4.38), принимает вид

$$\ddot{Q}_{\vec{k}\lambda} + \omega_k^2 Q_{\vec{k}\lambda} = 0. \quad (4.40)$$

Таким образом, уравнения электромагнитного поля в полости свелись к набору не связанных друг с другом уравнений для гармонических осцилляторов. Каждая мода электромагнитного колебания соответствует некоторому осциллятору.

4.2. КВАНТОВАНИЕ СВОБОДНОГО ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ

В предыдущем параграфе нам удалось представить энергию электромагнитного поля в полости в виде суммы энергий независимых гармонических осцилляторов. Поэтому квантование электромагнитного поля можно провести тем же способом, которым проводится квантование классического гармонического осциллятора в курсе квантовой механики. Для этого заменим динамические переменные $Q_{\vec{k}\lambda}$ и $P_{\vec{k}\lambda}$ на эрмитовы операторы:

$$Q_{\vec{k}\lambda} \rightarrow \hat{q}_{\vec{k}\lambda}, \quad P_{\vec{k}\lambda} \rightarrow \hat{p}_{\vec{k}\lambda}, \quad (4.41)$$

удовлетворяющие коммутационным соотношениям, типичным для операторов координат и импульсов:

$$[\hat{q}_{\vec{k}\lambda}, \hat{p}_{\vec{k}'\lambda'}] = i\hbar \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \delta_{\lambda\lambda'}, \quad [\hat{q}_{\vec{k}\lambda}, \hat{q}_{\vec{k}'\lambda'}] = [\hat{p}_{\vec{k}\lambda}, \hat{p}_{\vec{k}'\lambda'}] = 0. \quad (4.42)$$

В точности так же, как в случае гармонического осциллятора, для квантования свободного электромагнитного поля полезно ввести операторы уничтожения $\hat{a}_{\vec{k}\lambda}$ и рождения $\hat{a}_{\vec{k}\lambda}^+$:

$$\hat{a}_{\vec{k}\lambda} = (2\hbar\omega_k)^{-\frac{1}{2}} (\omega_k \hat{q}_{\vec{k}\lambda} + i\hat{p}_{\vec{k}\lambda}), \quad \hat{a}_{\vec{k}\lambda}^+ = (2\hbar\omega_k)^{-\frac{1}{2}} (\omega_k \hat{q}_{\vec{k}\lambda} - i\hat{p}_{\vec{k}\lambda}). \quad (4.43)$$

Из формул (4.43) можно выразить операторы $\hat{q}_{\vec{k}\lambda}$ и $\hat{p}_{\vec{k}\lambda}$ через $\hat{a}_{\vec{k}\lambda}$ и $\hat{a}_{\vec{k}\lambda}^+$:

$$\hat{q}_{\vec{k}\lambda} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_k}} (\hat{a}_{\vec{k}\lambda} + \hat{a}_{\vec{k}\lambda}^+), \quad \hat{p}_{\vec{k}\lambda} = -i\sqrt{\frac{\hbar\omega_k}{2}} (\hat{a}_{\vec{k}\lambda} - \hat{a}_{\vec{k}\lambda}^+). \quad (4.44)$$

Операторы $\hat{a}_{\vec{k}\lambda}$ и $\hat{a}_{\vec{k}\lambda}^+$ не являются эрмитовыми, поэтому они не соответствуют наблюдаемым величинам, в отличие от $\hat{q}_{\vec{k}\lambda}$ и $\hat{p}_{\vec{k}\lambda}$.

Коммутационные соотношения для операторов $\hat{a}_{\vec{k}\lambda}$ и $\hat{a}_{\vec{k}\lambda}^+$ вытекают из соответствующих соотношений для $\hat{q}_{\vec{k}\lambda}$ и $\hat{p}_{\vec{k}\lambda}$:

$$[\hat{a}_{\vec{k}\lambda}, \hat{a}_{\vec{k}'\lambda'}] = [\hat{a}_{\vec{k}\lambda}^+, \hat{a}_{\vec{k}'\lambda'}^+] = 0, \quad [\hat{a}_{\vec{k}\lambda}, \hat{a}_{\vec{k}'\lambda'}^+] = \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \delta_{\lambda\lambda'}. \quad (4.45)$$

Подставив формулы (4.44) в соотношение (4.37), найдем оператор Гамильтона, описывающий квантованное электромагнитное поле в полости:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \sum_{\vec{k}, \lambda} \hat{H}_{\vec{k}\lambda} = \sum_{\vec{k}, \lambda} \frac{1}{2} (\hat{p}_{\vec{k}\lambda}^2 + \omega_k \hat{q}_{\vec{k}\lambda}^2) = \sum_{\vec{k}, \lambda} \frac{\hbar\omega_k}{2} (\hat{a}_{\vec{k}\lambda}^+ \hat{a}_{\vec{k}\lambda} + \hat{a}_{\vec{k}\lambda} \hat{a}_{\vec{k}\lambda}^+) = \\ &= \sum_{\vec{k}\lambda} \hbar\omega_k \left(\hat{a}_{\vec{k}\lambda}^+ \hat{a}_{\vec{k}\lambda} + \frac{1}{2} \right) = \sum_{\vec{k}\lambda} \hbar\omega_k \left(\hat{n}_{\vec{k}\lambda} + \frac{1}{2} \right). \end{aligned} \quad (4.46)$$

Здесь мы воспользовались последним из коммутационных соотношений (4.45).

Эрмитов оператор $\hat{n}_{\vec{k}\lambda} = \hat{a}_{\vec{k}\lambda}^+ \hat{a}_{\vec{k}\lambda}$ имеет собственные векторы:

$$|\{n_{\vec{k}\lambda}\}\rangle = |n_{\vec{k}_1\lambda_1}\rangle |n_{\vec{k}_2\lambda_2}\rangle \dots |n_{\vec{k}_i\lambda_i}\rangle \dots, \quad (4.47)$$

которые строятся в форме прямого произведения собственных векторов отдельных гармонических осцилляторов и удовлетворяют уравнениям

$$\hat{n}_{\vec{k}_i\lambda_i} |\{n_{\vec{k}\lambda}\}\rangle = n_{\vec{k}_i\lambda_i} |\{n_{\vec{k}\lambda}\}\rangle, \quad (4.48)$$

где $n_{\vec{k}\lambda} = 0, 1, 2, \dots$.

Оператор $\hat{n}_{\vec{k}\lambda}$ трактуют как оператор числа квантов колебаний электромагнитного поля в полости, которые назвали фотонами. Поясним происхождение названия. Состояния $|\{n_{\vec{k}\lambda}\}\rangle$ являются собственными векторами оператора Гамильтона

$$\hat{H}_{\vec{k}\lambda} |\{n_{\vec{k}\lambda}\}\rangle = E_n |\{n_{\vec{k}\lambda}\}\rangle, \quad (4.49)$$

которые отвечают спектру энергии электромагнитного поля следующего вида:

$$E_n = \sum_{\vec{k}, \lambda} \hbar \omega_{\vec{k}} \left[n_{\vec{k}\lambda} + \frac{1}{2} \right]. \quad (4.50)$$

Поэтому можно сказать, что в полости имеется $n_{\vec{k}_1\lambda_1}$ квазичастиц (фотонов) с энергией $\hbar \omega_{\vec{k}_1}$ в первой моде колебаний электромагнитного поля, $n_{\vec{k}_2\lambda_2}$ — во второй, $n_{\vec{k}_l\lambda_l}$ — в l -й и т. д. Каждое число $n_{\vec{k}\lambda}$, с одной стороны, дает число фотонов, а с другой, характеризует степень возбуждения электромагнитной моды с волновым вектором $\vec{k}$ и поляризацией λ .

Когда состояния $|\{n_{\vec{k}\lambda}\}\rangle$ нормированы на единицу и ортогональны, выполняются соотношения

$$\begin{aligned} \hat{a}_{\vec{k}_l\lambda_l}^+ |\dots, n_{\vec{k}_l\lambda_l}, \dots\rangle &= (n_{\vec{k}_l\lambda_l} + 1)^{\frac{1}{2}} |\dots, n_{\vec{k}_l\lambda_l} + 1, \dots\rangle, \\ \hat{a}_{\vec{k}_l\lambda_l} |\dots, n_{\vec{k}_l\lambda_l}, \dots\rangle &= (n_{\vec{k}_l\lambda_l})^{\frac{1}{2}} |\dots, n_{\vec{k}_l\lambda_l} - 1, \dots\rangle, \end{aligned} \quad (4.51)$$

которые позволяют назвать операторы $\hat{a}_{\vec{k}\lambda}$ и $\hat{a}_{\vec{k}\lambda}^+$ операторами рождения и уничтожения квазичастиц — фотонов.

Любое состояние электромагнитного поля в полости можно представить в виде суперпозиции собственных состояний $|\{n_{\vec{k}\lambda}\}\rangle$:

$$|\Psi\rangle = \sum_{n_{\vec{k}_1\lambda_1}} \sum_{n_{\vec{k}_2\lambda_2}} \dots \sum_{n_{\vec{k}_l\lambda_l}} \dots C_{n_{\vec{k}_1\lambda_1}, n_{\vec{k}_2\lambda_2}, \dots, n_{\vec{k}_l\lambda_l}} |n_{\vec{k}_1\lambda_1}, n_{\vec{k}_2\lambda_2}, \dots, n_{\vec{k}_l\lambda_l}\rangle \equiv \sum_{\{n_{\vec{k}\lambda}\}} C_{\{n_{\vec{k}\lambda}\}} |\{n_{\vec{k}\lambda}\}\rangle. \quad (4.52)$$

Очевидно, что в одном энергетическом состоянии может находиться много фотонов. Это означает, что фотоны являются бозонами. Более детальный анализ показывает, что фотон имеет спин $s = 1$ (в единицах $\hbar$). Однако проекция спина фотона на направление его движения (на направление вектора $\vec{k}$) принимает только два значения ± 1 , в то время как у фонона таких проекций было три: 0, ± 1 . Нулевое значение проекции спина фотона исключается условием поперечности электромагнитных волн.

Состояниям фотона с проекциями ± 1 на направление движения в классической теории соответствуют две монохроматические электромагнитные волны с круговыми поляризациями. При построении

квантовой теории можно было бы квантовать волны не с линейными поляризациями, как это делали мы, а с круговыми. При каждом значении волнового вектора $\vec{k}$ существуют всего две независимые волны с альтернативными круговыми поляризациями. Если в фиксированной точке пространства с конца вектора $\vec{k}$ смотреть на плоскость, перпендикулярную $\vec{k}$, то при одной круговой поляризации вектор напряженности электрического поля $\vec{E}_{\vec{k}\mu}$ вращается без изменения длины по часовой стрелке, а при другой против часовой стрелки. Этим вращениям и соответствуют две проекции спина фотона на направление вектора $\vec{k}$, которые называли спиральностями фотона: $\mu = \pm 1$. Значение $\mu = -1$ соответствует вращению вектора $\vec{E}_{\vec{k}\mu}$ по часовой стрелке, а при $\mu = +1$ вектор $\vec{E}_{\vec{k}\mu}$ вращается против часовой стрелки. Можно пояснить то же самое детальнее.

Как и всякая частица, фотон может обладать определенным моментом импульса. Разделение момента импульса фотона на орбитальный момент, связанный с его движением в пространстве, и спин (собственный момент импульса покоящегося фотона), вообще говоря, лишено физического смысла. Фотон всегда движется с предельной скоростью, и поэтому нет системы отсчета, в которой он бы покоился. Тем не менее для облегчения расчетов полезно формально представить компоненты $\hat{j}_\alpha$ оператора момента импульса отдельного фотона в виде суммы компонент операторов «орбитального» и «спинового» моментов:

$$\hat{j}_\alpha = \hat{l}_\alpha + \hat{s}_\alpha, \quad (4.53)$$

где $\alpha = 1, 2, 3$.

Формулу (4.53) нетрудно получить, если вспомнить, что свободный фотон теоретически описывается в терминах одного лишь вектор-потенциала $\vec{A}(\vec{r}, t)$, а оператор момента импульса фотона с точностью до множителя i совпадает с инфинитезимальным оператором преобразования поля $\vec{A}(\vec{r}, t)$ при пространственных поворотах системы координат. В любой инерциальной системе отсчета фотон движется со скоростью света. Следовательно, для него всегда имеется выделенное направление в пространстве, которое совпадает с направлением волнового вектора $\vec{k}$. Поэтому законы преобразования вектор-потенциала фотона проще обсуждать в k -пространстве. Поскольку поля $\vec{A}(\vec{r})$ и $\vec{A}(\vec{k})$ связаны через интеграл Фурье

$$\vec{A}(\vec{r}) = \int d^3\vec{k} \vec{A}(\vec{k}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}),$$

вращение осей декартовой системы координат

$$\vec{r} \rightarrow \vec{r}' = D^T(\theta)\vec{r}, \quad D^T D = D D^T = I, \quad \det \|D\| = 1,$$

равноценно вращению k -пространства:

$$\vec{k} \rightarrow \vec{k}' = D(\theta)\vec{k}.$$

Здесь D – ортогональная матрица, описывающая вращение. Символ « T » означает транспонирование.

При бесконечно малом вращении k -пространства вектор-потенциал $\vec{A}(\vec{k})$ преобразуется по правилу

$$\vec{A}(\vec{k}) \rightarrow \vec{A}'(\vec{k} + \delta\vec{k}) = \vec{A}(\vec{k}) + [\delta\vec{\theta} \times \vec{A}(\vec{k})], \quad (4.54)$$

где $\delta\vec{k}$ – изменение $\vec{k}$ при вращении $\delta\vec{\theta}$:

$$\delta\vec{k} = [\delta\vec{\theta} \times \vec{k}]. \quad (4.55)$$

Вектор $\delta\vec{\theta}$ задает одновременно угол поворота и ось, вокруг которой вращают k -пространство. Согласно (4.54), в точку с радиус-вектором $(\vec{k} + \delta\vec{k})$ переносится повернутый на угол $|\delta\vec{\theta}|$ вектор $\vec{A}(\vec{k})$.

Используя (4.54) и (4.55), находим изменение вектор-потенциала в точке с радиус-вектором $\vec{k}$:

$$\begin{aligned} \delta\vec{A}(\vec{k}) &= \vec{A}'(\vec{k}) - \vec{A}(\vec{k}) = \vec{A}(\vec{k} - \delta\vec{k}) + [\delta\vec{\theta} \times \vec{A}(\vec{k})] - \vec{A}(\vec{k}) = \\ &= -\delta\vec{k} \cdot \nabla_{\vec{k}} \vec{A}(\vec{k}) + [\delta\vec{\theta} \times \vec{A}(\vec{k})] = -\underbrace{[\delta\vec{\theta} \times \vec{k}] \cdot \nabla_{\vec{k}}}_{-(\delta\vec{\theta}[\vec{k} \times \nabla_{\vec{k}}])} \vec{A}(\vec{k}) + [\delta\vec{\theta} \times \vec{A}(\vec{k})] \equiv \\ &\equiv -i\delta\theta_{\alpha} \left[(\hat{l}_{\alpha} + \hat{s}_{\alpha}) \vec{A}(\vec{k}) \right] \equiv -i\delta\theta_{\alpha} \hat{j}_{\alpha} \vec{A}(\vec{k}). \end{aligned} \quad (4.56)$$

По дважды повторяющимся индексам α здесь и далее подразумевается суммирование.

В итоге, мы обосновали представление (4.53) для момента импульса фотона:

$$\hat{j}_{\alpha} = \hat{l}_{\alpha} + \hat{s}_{\alpha}.$$

Операторы

$$\hat{l}_{\alpha} = -i \left[\vec{k} \times \nabla_{\vec{k}} \right]_{\alpha} \quad (4.57)$$

совпадают с компонентами обычного квантово-механического оператора орбитального момента частицы в импульсном представлении (в единицах $\hbar$).

Операторы $\hat{s}_\alpha$ будем трактовать как компоненты оператора спина фотона. Действие оператора $\hat{s}_\alpha$ на вектор $\vec{A}$ определяется формулой

$$(\hat{s}_\alpha \vec{A})_\beta \equiv (\hat{s}_\alpha)_{\beta\gamma} A_\gamma \equiv -i\epsilon_{\alpha\beta\gamma} A_\gamma, \quad (4.58)$$

где $\alpha, \beta, \gamma = 1, 2, 3$.

В более подробной покомпонентной форме записи операторы $\hat{l}_\alpha$ и $\hat{s}_\alpha$ имеют вид

$$\hat{l}_\alpha = -i\epsilon_{\alpha\beta\gamma} k_\beta \frac{\partial}{\partial k_\gamma}, \quad (\hat{s}_\alpha)_{\beta\gamma} = -i\epsilon_{\alpha\beta\gamma}.$$

Нетрудно проверить, что операторы $\hat{l}_\alpha$ и $\hat{s}_\alpha$ коммутируют друг с другом, являются эрмитовыми и удовлетворяют перестановочным соотношениям, типичным для операторов момента импульса:

$$[\hat{l}_\alpha, \hat{l}_\beta] = i\epsilon_{\alpha\beta\gamma} \hat{l}_\gamma, \quad [\hat{s}_\alpha, \hat{s}_\beta] = i\epsilon_{\alpha\beta\gamma} \hat{s}_\gamma.$$

В формуле

$$\hat{j}_\alpha \vec{A} = (\hat{l}_\alpha + \hat{s}_\alpha) \vec{A}$$

оператор $\hat{s}_\alpha$ действует только на векторный индекс поля $\vec{A}(\vec{k})$, преобразуя друг через друга различные компоненты вектора $\vec{A}$. Он не затрагивает координат вектора $\vec{k}$. В этом и состоит формальное основание введения оператора спина для фотона. Оператор $\hat{l}_\alpha$ напротив, действует на векторное поле $\vec{A}(\vec{k})$ как на функцию от $\vec{k}$.

Поскольку состояние фотона характеризуется трехмерным вектором $\vec{A}$, число различных преобразующихся друг через друга функций (кратность вырождения): $2s + 1 = 3$. Следовательно, фотону соответствует спин $s = 1$.

Особенность задачи состоит в том, что вектор-потенциал $\vec{A}(\vec{k})$ подчинен калибровочному условию

$$\text{div} \vec{A}(\vec{r}) = 0 \quad \text{или} \quad \vec{k} \cdot \vec{A}(\vec{k}) = 0, \quad (4.59)$$

которое приводит к дополнительным связям между компонентами вектора $\vec{A}$ и не позволяет отделить орбитальный момент импульса фотона от спинового.

Рассмотрим состояние фотона с определенным волновым вектором $\vec{k}$ (с импульсом $\hbar\vec{k}$). В такой ситуации параметры фотона не являются инвариантными по отношению ко всем преобразованиям группы трехмерных вращений, и можно говорить лишь об аксиальной симметрии фотона вокруг оси, заданной вектором $\vec{k}$. В частности, состояние фотона с определенным волновым вектором не имеет определенного момента импульса, так как операторы $\vec{k}$ и $\hat{j}_\alpha$ не коммутируют. Однако фотон может обладать определенным значением проекции момента импульса на направление $\vec{k}$. Действительно, используя (4.57), имеем

$$k_\alpha \hat{j}_\alpha = 0.$$

Тогда из (4.53) находим

$$k_\alpha \hat{j}_\alpha = k_\alpha \hat{s}_\alpha \quad (4.60)$$

Операторы $\hat{k}$ и $\hat{s}_\alpha$ коммутируют, поэтому, согласно (4.60), будут коммутировать и наблюдаемые k , $k_\alpha \hat{j}_\alpha$. Таким образом, равенство (4.60) означает, что проекции момента импульса и спина фотона на направление его движения совпадают и могут быть измерены одновременно с волновым вектором фотона.

В силу ограничения (4.59), под действием операторов $\hat{s}_\alpha$ друг через друга преобразуются лишь две компоненты вектора $\vec{A}$, которые лежат в плоскости, перпендикулярной вектору $\vec{k}$. Поэтому проекция спина фотона на направление его движения может иметь только два значения $\mu = \pm 1$; значение $\mu = 0$ невозможно. В изложенном формализме состояниям фотона с проекциями спина $\mu = \pm 1$ соответствуют два типа круговой поляризации электромагнитной волны, сопоставленной фотону. Как говорилось ранее, такие состояния называют спиральными, а величину μ – спиральностью. Основным свойством спиральности является ее инвариантность относительно вращений пространства, а также таких преобразований Лоренца, которые не меняют направления вектора $\vec{k}$. При пространственном отражении спиральность меняет знак.

4.3. ЭНЕРГИЯ НУЛЕВЫХ КОЛЕБАНИЙ

Обсудим состояние электромагнитного поля, в котором нет фотонов:

$$n_{\vec{k}_1\lambda_1} = n_{\vec{k}_2\lambda_2} = \dots = 0. \quad (4.61)$$

Такое состояние называют вакуумным. Вакуумному состоянию соответствует кет-вектор $|0\rangle$, удовлетворяющий условию

$$\hat{a}_{\vec{k}\lambda} |0\rangle = 0 \quad (4.62)$$

для любых $\hat{a}_{\vec{k}\lambda}$.

Вакуумное состояние обладает тем интересным свойством, что, несмотря на отсутствие фотонов, его полная энергия отлична от нуля:

$$\hat{H}|0\rangle = \sum_{\vec{k},\lambda} \frac{1}{2} \hbar \omega_k |0\rangle \equiv \varepsilon_0 |0\rangle. \quad (4.63)$$

Величину $\varepsilon_0 = \sum_{\vec{k},\lambda} \hbar \omega_k / 2$ называют энергией нулевых колебаний. Ее существование связано с соотношениями неопределенностей для координаты и импульса каждого гармонического осциллятора: $\Delta p_{\vec{k}\lambda} \Delta q_{\vec{k}\lambda} \sim \hbar / 2$. Даже в основном состоянии системы должны быть флуктуации электромагнитного поля, и этим флуктуациям соответствует энергия осцилляторов

$$\sum_{\vec{k},\lambda} \frac{1}{2} (\Delta p_{\vec{k}\lambda}^2 + \omega_k^2 \Delta q_{\vec{k}\lambda}^2)_{\min} \approx \frac{1}{2} \sum_{\vec{k},\lambda} \left(\Delta p_{\vec{k}\lambda}^2 + \frac{\omega_k^2 \hbar^2}{4 \Delta p_{\vec{k}\lambda}^2} \right)_{\min} = \varepsilon_0.$$

Поскольку энергия одного кванта поля $\hbar \omega_k = h\nu$, а в области объемом $V = 1 \text{ м}^3$ на интервал частот от ν до $(\nu + d\nu)$ приходится

$$D(\nu) d\nu = \frac{8\pi\nu^2 d\nu}{c^3}$$

разрешенных состояний поля, то полная энергия нулевых колебаний в единице объема полости может быть записана в форме интеграла:

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{2} \int_0^\infty h\nu D(\nu) d\nu = \frac{4\pi\hbar}{c^3} \int_0^\infty \nu^3 d\nu = \frac{\pi\hbar}{c^3} \nu^4 \Big|_0^\infty \rightarrow \infty. \quad (4.64)$$

Интеграл (4.64) расходится, так как разрешенные частоты не имеют верхней границы (в этом отличие фотонов от фононов).

Указанную трудность квантовой теории обычно обходят следующим образом. Нет ни одного эксперимента, в котором приборы регистрировали бы отклик, пропорциональный энергии нулевых колебаний. В реальных экспериментах отклик всегда пропорциона-

лен изменению полной энергии электромагнитного поля относительно энергии нулевых колебаний

$$E' = E - \varepsilon_0 = \sum_{\vec{k}, \lambda} \hbar \omega_{\vec{k}} n_{\vec{k}\lambda}, \quad (4.65)$$

а эта величина конечна. Иными словами, трудностей можно избежать, если отсчитывать энергию системы от уровня энергии нулевых колебаний. Так мы и будем поступать далее.

4.4. ОПЕРАТОРЫ АМПЛИТУДЫ И ФАЗЫ ДЛЯ ОДНОМОДОВЫХ КВАНТОВЫХ СОСТОЯНИЙ ПОЛЯ ИЗЛУЧЕНИЯ

Нет оснований полагать, что электромагнитное поле реальных световых пучков соответствует какому-либо одному из квантово-механических состояний $|\{n_{\vec{k}\lambda}\}\rangle$. Наша ближайшая цель состоит в том, чтобы найти такую суперпозицию состояний $|\{n_{\vec{k}\lambda}\}\rangle$, которая соответствовала бы электромагнитной волне классической физики.

Далее ограничимся рассмотрением отдельной моды электромагнитного поля с волновым вектором $\vec{k}$, имеющей определенную поляризацию λ . Принимая это во внимание, будем опускать индексы $\vec{k}$, λ у всех переменных, описывающих данную моду, а векторы полей $\vec{E}$, $\vec{H}$ записывать как скаляры.

В классической теории электромагнитных волн комплексную амплитуду волны a представляют в виде произведения модуля на фазовый множитель:

$$a = |a| \exp(i\phi). \quad (4.66)$$

После этого осуществляют переход к наблюдаемым вещественным полям E и H .

Напомним, что выражения для операторов электромагнитного поля $\hat{E}$ и $\hat{H}$ формально переходят в классические выражения после замены: $\hat{a} \rightarrow a$, $\hat{a}^+ \rightarrow a^*$. Для соответствия с классической физикой следует выделить из операторов рождения и уничтожения фотонов операторы амплитуды и фазы, т. е. найти аналог операции (4.66). В квантовой теории нет точного способа, которым должна производиться такая процедура, и потому в определении квантово-механических операторов амплитуды и фазы имеется большая степень произвола. Основные соображения заключаются в том, что в соответствующем пределе квантово-механические амплитуда и фаза должны иметь те же значения, что и в классической физике, и быть связа-

ны с эрмитовыми операторами, чтобы быть (хотя бы в принципе) наблюдаемыми величинами.

В качестве рабочих формул примем соотношения

$$\hat{a} = \sqrt{\hat{n}+1} \exp(i\hat{\phi}), \quad \hat{a}^+ = \exp(-i\hat{\phi}) \sqrt{\hat{n}+1}. \quad (4.67)$$

Формулы (4.67) означают, что оператором амплитуды является эрмитов оператор $\sqrt{\hat{n}+1}$. Подчеркнем, что выражения $\exp(i\hat{\phi})$ и $\exp(-i\hat{\phi})$ не обладают свойствами экспонент от операторов $i\hat{\phi}$ и $-i\hat{\phi}$. Они так обозначены лишь потому, что в соответствующем пределе переходят в фазовые множители классической физики.

Согласно формулам (4.67), определениями операторов $\exp(i\hat{\phi})$ и $\exp(-i\hat{\phi})$ будут два соотношения:

$$\exp(i\hat{\phi}) = (\hat{n}+1)^{-1/2} \hat{a}, \quad \exp(-i\hat{\phi}) = \hat{a}^+ (\hat{n}+1)^{-1/2}. \quad (4.68)$$

С помощью формул (4.68) свойства операторов $\exp(i\hat{\phi})$ и $\exp(-i\hat{\phi})$ можно получить из известных свойств операторов рождения и уничтожения. Например, используя тождество

$$\hat{a} \hat{a}^+ = \hat{n} + 1,$$

которое следует из формул

$$[\hat{a}, \hat{a}^+] = 1, \quad \hat{n} = \hat{a}^+ \hat{a},$$

находим соотношение, на первый взгляд, подтверждающее правомерность обозначений $\exp(i\hat{\phi})$ и $\exp(-i\hat{\phi})$:

$$\exp(i\hat{\phi}) \exp(-i\hat{\phi}) = (\hat{n}+1)^{-1/2} \hat{a} \hat{a}^+ (\hat{n}+1)^{-1/2} = (\hat{n}+1)^{-1/2} (\hat{n}+1) (\hat{n}+1)^{-1/2} = 1.$$

В то же время нетрудно проверить, что

$$\exp(-i\hat{\phi}) \exp(i\hat{\phi}) \neq 1.$$

С помощью формул

$$\hat{n}|n\rangle = \hat{a}^+ \hat{a}|n\rangle = n|n\rangle, \quad \hat{a}|n\rangle = n^{1/2}|n-1\rangle, \quad \hat{a}^+|n\rangle = (n+1)^{1/2}|n+1\rangle \quad (4.69)$$

легко вычислить результаты действия операторов $\exp(i\hat{\phi})$ и $\exp(-i\hat{\phi})$ на состояние $|n\rangle$:

$$\exp(i\hat{\phi})|n\rangle = (\hat{n}+1)^{-1/2}(\hat{a}|n\rangle) = (\hat{n}+1)^{-1/2} n^{1/2}|n-1\rangle = n^{1/2}(\hat{n}+1)^{-1/2}|n-1\rangle =$$

$$\begin{aligned}
&= \begin{cases} |n-1\rangle, & n \neq 0, \\ 0, & n = 0, \end{cases} \\
\exp(-i\hat{\phi})|n\rangle &= \hat{a}^+ (\hat{n}+1)^{-1/2} |n\rangle = (n+1)^{-1/2} (\hat{a}^+ |n\rangle) = \\
&= (n+1)^{-1/2} (n+1)^{1/2} |n+1\rangle = |n+1\rangle. \tag{4.70}
\end{aligned}$$

В результате не равны нулю только следующие матричные элементы операторов $\exp(i\hat{\phi})$, $\exp(-i\hat{\phi})$:

$$\langle n-1 | \exp(i\hat{\phi}) | n \rangle = 1, \quad \langle n+1 | \exp(-i\hat{\phi}) | n \rangle = 1. \tag{4.71}$$

Согласно (4.71), операторы $\exp(i\hat{\phi})$, $\exp(-i\hat{\phi})$ не удовлетворяют соотношениям типа

$$\langle i | \hat{Q} | j \rangle = \langle j | \hat{Q} | i \rangle^*, \tag{4.72}$$

а потому не являются эрмитовыми операторами и не описывают наблюдаемых свойств электромагнитного поля. Однако их можно использовать для построения новой пары операторов:

$$\begin{aligned}
\cos \hat{\phi} &= \left\{ \exp(i\hat{\phi}) + \exp(-i\hat{\phi}) \right\} / 2, \\
\sin \hat{\phi} &= \left\{ \exp(i\hat{\phi}) - \exp(-i\hat{\phi}) \right\} / 2i. \tag{4.73}
\end{aligned}$$

Матричные элементы операторов (4.73), не равные нулю, имеют вид

$$\begin{aligned}
\langle n-1 | \cos \hat{\phi} | n \rangle &= \langle n | \cos \hat{\phi} | n-1 \rangle = 1/2, \\
\langle n-1 | \sin \hat{\phi} | n \rangle &= -\langle n | \sin \hat{\phi} | n-1 \rangle = 1/2i. \tag{4.74}
\end{aligned}$$

Они удовлетворяют условию (4.72). Поэтому операторы (4.73) оказываются эрмитовыми. Они и будут приняты за квантово-механические операторы, описывающие наблюдаемые свойства фазы электромагнитного поля.

Поскольку

$$[\hat{n}, \hat{a}^+] = \hat{a}^+, \quad [\hat{n}, \hat{a}] = -\hat{a},$$

то справедливо следующее коммутационное соотношение:

$$[\hat{n}, \exp(i\hat{\phi})] \equiv [\hat{n}, (\hat{n}+1)^{-1/2} \hat{a}] = (\hat{n}+1)^{-1/2} [\hat{n}, \hat{a}] +$$

$\hat{a}$

$$+ \underbrace{[\hat{n}, (\hat{n} + 1)^{-1/2}]}_0 \hat{a} = -(\hat{n} + 1)^{-1/2} \hat{a} = -\exp(i\hat{\phi}).$$

Аналогично доказывается, что

$$[\hat{n}, \exp(-i\hat{\phi})] = \exp(-i\hat{\phi}).$$

Отсюда, в свою очередь, находим

$$[\hat{n}, \cos \hat{\phi}] = -i \sin \hat{\phi}, \quad [\hat{n}, \sin \hat{\phi}] = i \cos \hat{\phi}. \quad (4.75)$$

Перестановочные соотношения (4.75) показывают, что операторы числа частиц и фазы не коммутируют. Следовательно, невозможно найти состояния поля излучения, являющиеся одновременно собственными состояниями этих операторов, а поэтому нельзя одновременно точно определить амплитуду электромагнитной волны, связанную с $\hat{n}$, и фазу, связанную с $\cos \hat{\phi}$ и $\sin \hat{\phi}$.

Результаты измерений амплитуды и фазы подчиняются соотношениям неопределенностей, которые следуют из формул (4.75):

$$\Delta n \Delta \cos \phi \geq |\langle \sin \phi \rangle| / 2, \quad \Delta n \Delta \sin \phi \geq |\langle \cos \phi \rangle| / 2. \quad (4.76)$$

Здесь и далее символы $\langle f \rangle$ и Δf используются для обозначений среднего значения и дисперсии наблюдаемой величины f в квантово-механическом состоянии $|\alpha\rangle$:

$$\langle f \rangle = \frac{\langle \alpha | \hat{f} | \alpha \rangle}{\langle \alpha | \alpha \rangle}, \quad \Delta f = \sqrt{\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2}.$$

Таким образом, попытка выделения из операторов рождения и уничтожения фотонов операторов амплитуды и фазы приводит к фазовым операторам, не коммутирующим с операторами амплитуды. Получающиеся при этом соотношения неопределенностей типичны для квантованного электромагнитного поля.

4.5. КОГЕРЕНТНЫЕ ФОТОННЫЕ СОСТОЯНИЯ, ИХ СВОЙСТВА И СВЯЗЬ С КЛАССИЧЕСКИМИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМИ ВОЛНАМИ

Введем векторы состояний квантованного поля излучения, которые в пределе больших амплитуд поля описывают электромагнитные волны классической физики. Эти состояния, обозначаемые в дальнейшем через $|\alpha\rangle$, называются когерентными состояниями поля излучения. Когерентные состояния $|\alpha\rangle$ важны не только потому, что

из всех квантово-механических состояний они наиболее верно описывают классические электромагнитные волны, но также и потому, что обсуждаемый далее лазер генерирует излучение, находящееся в когерентном состоянии.

Ни амплитуда, ни фаза электромагнитной волны в когерентном состоянии $|\alpha\rangle$ точно не определены, однако обе эти величины имеют наименьшие среднеквадратичные отклонения, которые соответствуют знакам равенства в формулах (4.76). В механике частиц аналогичным квантовым состоянием, наиболее полно соответствующим классической физике, был волновой пакет.

Обсудим свойства совокупности когерентных состояний $\{|\alpha\rangle\}$, каждое из которых определим как линейную суперпозицию собственных состояний $\{|n\rangle\}$ оператора числа частиц:

$$|\alpha\rangle = \exp\left\{-\frac{|\alpha|^2}{2}\right\} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle. \quad (4.77)$$

Здесь α – произвольное комплексное число.

Легко проверить, что состояния $\{|\alpha\rangle\}$ нормированы:

$$\langle\alpha|\alpha\rangle = \exp\left(-|\alpha|^2\right) \underbrace{\sum_{n=0}^{\infty} [(\alpha^* \alpha)^n / n!]}_{\exp(|\alpha|^2)} = 1. \quad (4.78)$$

В то же время разные когерентные состояния $|\alpha\rangle$ и $|\beta\rangle$ неортогональны:

$$\langle\alpha|\beta\rangle = \exp\left\{-\frac{|\alpha|^2}{2} - \frac{|\beta|^2}{2}\right\} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\alpha^* \beta)^n}{n!} = \exp\left(-\frac{|\alpha|^2}{2} - \frac{|\beta|^2}{2} + \alpha^* \beta\right).$$

Отсюда следует

$$|\langle\alpha|\beta\rangle|^2 = \exp\left(-|\alpha - \beta|^2\right) \neq 0. \quad (4.79)$$

Комплексное число α параметризуется двумя произвольными вещественными числами, и в результате когерентные состояния $\{|\alpha\rangle\}$ образуют двойной континуум. Их намного больше, чем состояний $\{|n\rangle\}$. Различные состояния $\{|\alpha\rangle\}$ составляют переполненный набор, и именно поэтому они неортогональны. Согласно (4.79), разные состояния $|\alpha\rangle$ и $|\beta\rangle$ становятся почти ортогональными, когда величина $|\alpha - \beta|$ много больше единицы.

Важно, что кет-векторы $|\alpha\rangle$ являются собственными векторами оператора уничтожения:

$$\begin{aligned}\hat{a}|\alpha\rangle &= \exp(-|\alpha|^2/2) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} \sqrt{n} |n-1\rangle = \sqrt{n} |n-1\rangle \rightarrow n \rightarrow n+1 \sqrt{n+1} = \\ &= \alpha \exp(-|\alpha|^2/2) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^n}{\sqrt{n!}} |n\rangle = \alpha |\alpha\rangle.\end{aligned}\quad (4.80)$$

Согласно (4.80), комплексное число α является собственным значением оператора $\hat{a}$. Отметим, что кет-вектор $|\alpha\rangle$ не будет собственным вектором оператора рождения, поскольку выражение $\hat{a}^+|\alpha\rangle$ нельзя преобразовать так, чтобы получить выражение вида $\lambda|\alpha\rangle$.

В то же время, поскольку

$$\hat{a}|\alpha\rangle = \alpha|\alpha\rangle, \quad (4.81)$$

имеем

$$\langle\alpha|\hat{a}^+ = \langle\alpha|\alpha^*. \quad (4.82)$$

Иными словами, бра-вектор $\langle\alpha|$ является собственным вектором оператора рождения $\hat{a}^+$ с собственным значением α^* .

Эквивалентный путь введения когерентных состояний $\{|\alpha\rangle\}$ состоит в следующем. Соотношение (4.81) берут за определение когерентного состояния. Тогда разложение (4.77) будет следствием нового определения.

Хотя когерентные состояния и не являются ортогональными, их можно использовать в качестве базисных функций, так как они удовлетворяют соотношению полноты:

$$\frac{1}{\pi} \int d^2\alpha |\alpha\rangle\langle\alpha| = \sum_{n=0}^{\infty} |n\rangle\langle n| = \hat{I}, \quad (4.83)$$

где $d^2\alpha = d(\text{Re}\alpha)d(\text{Im}\alpha)$.

Для доказательства соотношения (4.83) следует выразить комплексное число α через вещественные амплитуду $|\alpha|$ и фазу θ

$$\alpha = |\alpha|\exp(i\theta) \quad (4.84)$$

и воспользоваться тождеством

$$\int d^2\alpha (\alpha^*)^n \alpha^m \exp(-|\alpha|^2) = \int d|\alpha| |\alpha|^{m+n+1} \exp(-|\alpha|^2) \int_0^{2\pi} d\theta \exp[i(m-n)\theta] = \pi n! \delta_{nm}. \quad (4.85)$$

Пусть $|f\rangle$ – состояние электромагнитного поля вида

$$|f\rangle \equiv f(\hat{a}^+) |0\rangle,$$

где $f(x)$ – произвольная функция, которую можно разложить в ряд Тейлора по степеням x . Докажем, что кет-вектор $|f\rangle$ можно представить в виде суперпозиции когерентных состояний.

Имеем цепочку равенств:

$$\begin{aligned} |f\rangle &= \hat{I} |f\rangle = \frac{1}{\pi} \int d^2\alpha |\alpha\rangle \langle\alpha| f(\hat{a}^+) |0\rangle \quad \text{учтем, что } \langle\alpha| \hat{a}^+ = \langle\alpha| \alpha^* \quad \nearrow \\ &= \frac{1}{\pi} \int d^2\alpha |\alpha\rangle \langle\alpha| f(\alpha^*) |0\rangle = \frac{1}{\pi} \int d^2\alpha |\alpha\rangle f(\alpha^*) \underbrace{\langle\alpha|0\rangle}_{\exp(-|\alpha|^2/2)} = \\ &= \frac{1}{\pi} \int d^2\alpha f(\alpha^*) \exp(-|\alpha|^2/2) |\alpha\rangle. \end{aligned}$$

Как видим, произвольный вектор $|f\rangle$ допускает разложение по векторам $\{|\alpha\rangle\}$:

$$|f\rangle = \frac{1}{\pi} \int d^2\alpha f(\alpha^*) \exp(-|\alpha|^2/2) |\alpha\rangle. \quad (4.86)$$

Разложение (4.86) можно обратить и найти функцию $f(\alpha^*)$ по известному вектору $|f\rangle$. Чтобы убедиться в этом, заметим, что

$$\pi^{-1} \int d^2\alpha \exp[\beta^* \alpha - |\alpha|^2] (\alpha^*)^n = (\beta^*)^n,$$

и потому справедливо тождество

$$\pi^{-1} \int d^2\alpha \exp[\beta^* \alpha - |\alpha|^2] f(\alpha^*) = f(\beta^*) \quad (4.87)$$

для произвольных функций $f(x)$, представимых в виде степенных рядов по переменной x .

С помощью соотношений (4.86), (4.87) нетрудно показать, что

$$\langle\beta|f\rangle = \exp(-|\beta|^2/2) f(\beta^*),$$

где $\langle\beta|$ – бра-вектор когерентного состояния.

Таким образом, имеется взаимно однозначное соответствие между вектором состояния $|f\rangle$ и функциями $f(\alpha^*)$, которые играют роль коэффициентов разложения вектора $|f\rangle$ по базису из когерентных состояний $\{|\alpha\rangle\}$.

Разложение операторов наблюдаемых величин по когерентным состояниям осуществляется аналогично. И оно также оказывается однозначным.

Вычислим среднее число фотонов в когерентном состоянии $|\alpha\rangle$:

$$\begin{aligned}\langle n \rangle &\equiv \langle \alpha | \hat{n} | \alpha \rangle = \exp(-|\alpha|^2) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\alpha^* \alpha)^n}{n!} n = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\alpha^* \alpha)^{n+1}}{(n+1)!} = \\ &= \exp(-|\alpha|^2) |\alpha|^2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\alpha^* \alpha)^n}{n!} = |\alpha|^2 \underbrace{\exp(|\alpha|^2)}_{\exp(|\alpha|^2)}.\end{aligned}\quad (4.88)$$

Согласно (4.88), среднее число фотонов $\langle n \rangle$ тем больше, чем больше $|\alpha|$.

Аналогично находим

$$\begin{aligned}\langle n^2 \rangle &\equiv \langle \alpha | \hat{n}^2 | \alpha \rangle = \exp(-|\alpha|^2) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\alpha^* \alpha)^n}{n!} n^2 = \\ &= \exp(-|\alpha|^2) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha^{2n}}{n!} \{n(n-1) + n\} = |\alpha|^4 + |\alpha|^2.\end{aligned}\quad (4.89)$$

Используя формулы (4.88) и (4.89), вычисляем дисперсию Δn :

$$\Delta n = \sqrt{\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2} = |\alpha|. \quad (4.90)$$

Отсюда относительная неопределенность числа фотонов в когерентном состоянии

$$\Delta n / \langle n \rangle = |\alpha|^{-1} = \langle n \rangle^{-1/2} \quad (4.91)$$

будет много меньше единицы при $|\alpha| \gg 1$. Иными словами, относительная неопределенность числа фотонов в когерентном состоянии уменьшается с ростом числа фотонов, формирующих это состояние.

Можно показать, что при большом среднем числе фотонов в когерентном состоянии выполняются следующие приближенные равенства:

$$\langle \cos \varphi \rangle \approx \cos \theta, \quad \langle \sin \varphi \rangle \approx \sin \theta,$$

где $|\alpha| \gg 1$, $\alpha = |\alpha| \exp(i\theta)$.

Для большого среднего числа фотонов когерентное состояние $|\alpha\rangle$ имеет минимальное произведение неопределенностей, допускаемое квантовой механикой:

$$\Delta n \Delta \cos \varphi = (\sin \theta) / 2, \quad \Delta n \Delta \sin \varphi = (\cos \theta) / 2. \quad (4.92)$$

(Сравните формулы (4.87) и (4.92)).

Поскольку при $|\alpha| \gg 1$ относительные неопределенности числа фотонов и фазы

$$\frac{\Delta n}{\langle n \rangle} = \frac{1}{|\alpha|}, \quad \frac{\Delta \cos \varphi}{\langle \cos \varphi \rangle} = \frac{\operatorname{tg} \theta}{2|\alpha|} \quad (4.93)$$

пропорциональны $|\alpha|^{-1} = \langle n \rangle^{-1/2}$, то с увеличением среднего числа фотонов в когерентном состоянии повышается точность определения амплитуды и фазы электромагнитной волны. Сформулированное утверждение можно сделать более наглядным, если вычислить среднее значение напряженности электрического поля в когерентном состоянии:

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &\equiv \langle \alpha | \hat{E} | \alpha \rangle = \\ &= i \left(\frac{\hbar \omega}{2 \varepsilon_0 V} \right)^{1/2} \left\{ \langle \alpha | \hat{a} | \alpha \rangle \exp[-i\omega t + i\vec{k} \cdot \vec{r}] - \langle \alpha | \hat{a}^+ | \alpha \rangle \exp[i\omega t - i\vec{k} \cdot \vec{r}] \right\} = \\ &= i \left(\frac{\hbar \omega}{2 \varepsilon_0 V} \right)^{1/2} \{ \alpha \exp[-i\omega t + i\vec{k} \cdot \vec{r}] - \alpha^* \exp[i\omega t - i\vec{k} \cdot \vec{r}] \} = \\ &= -2 \left(\frac{\hbar \omega}{2 \varepsilon_0 V} \right)^{1/2} |\alpha| \sin(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \theta). \end{aligned} \quad (4.94)$$

При вычислении учли, что

$$\langle \alpha | \hat{a} | \alpha \rangle = \langle \alpha | (\hat{a} | \alpha \rangle) = \langle \alpha | \alpha | \alpha \rangle = \alpha \overbrace{\langle \alpha | \alpha \rangle} = \alpha, \quad \langle \alpha | \hat{a}^+ | \alpha \rangle = \langle \alpha | \hat{a} | \alpha \rangle^* = \alpha^*.$$

Согласно формуле (4.94), среднее значение напряженности электрического поля $\langle E \rangle$ в когерентном состоянии соответствует классической монохроматической бегущей волне с амплитудой

$$|E_0| = 2 \left(\frac{\hbar \omega}{2 \varepsilon_0 V} \right)^{1/2} |\alpha|$$

и фазой $(\theta + \pi)$:

$$\langle E \rangle = 2 \left(\frac{\hbar \omega}{2 \varepsilon_0 V} \right)^{1/2} |\alpha| \sin(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \theta + \pi). \quad (4.95)$$

Аналогично вычисляем средний квадрат напряженности электрического поля:

$$\langle E^2 \rangle = \frac{\hbar\omega}{2\varepsilon_0 V} \left\{ 1 + 4|\alpha|^2 \sin^2(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \theta) \right\}. \quad (4.96)$$

В результате дисперсия среднего значения величины электрического поля оказывается постоянной:

$$\Delta E \equiv \sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2} = \left(\frac{\hbar\omega}{2\varepsilon_0 V} \right)^{1/2} = \text{const.}$$

Относительная неопределенность среднего значения электрического поля $\Delta E / \langle E \rangle$ пропорциональна $|\alpha|^{-1}$ и потому будет малой при

$$|\alpha| = \langle n \rangle^{1/2} \gg 1.$$

Общие выводы.

1. В когерентном состоянии амплитуда и фаза электромагнитной волны точно не определены, но их неопределенности конечны, а произведение неопределенностей минимально.

2. Когерентное состояние $\langle \alpha \rangle$ является одним из видов квантово-механических состояний электромагнитного поля, которое прямо связано с классической электромагнитной волной. Эффекты квантово-механических неопределенностей становятся малозначительными, когда среднее число фотонов в когерентном состоянии становится много больше единицы.

3. Лазер, работающий в состояниях, значительно превышающих некоторое пороговое значение, генерирует излучение, находящееся в когерентном состоянии с очень большим средним числом фотонов.

4.6. РАВНОВЕСНОЕ ТЕПЛОВОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ И ЕГО СВОЙСТВА

Электромагнитное излучение – это единственный вид излучения, который может находиться в равновесии с веществом.

Равновесное электромагнитное излучение может наблюдаться в замкнутой полости объемом V при неизменной температуре T стенок полости. Наличие хотя бы небольшого количества вещества в полости или материальных стенок необходимо для установления теплового равновесия в излучении, поскольку сами фотоны мы считаем не взаимодействующими друг с другом. Механизм установления равновесия между излучением и веществом стенок является

поглощение и испускание фотонов (электромагнитных волн) атомами стенок полости. Вещество стенок и электромагнитное поле внутри полости обмениваются фотонами так, что при данной температуре устанавливается динамическое равновесие. Сколько энергии электромагнитного поля поглощается стенками, столько же в среднем возвращается обратно в полость в результате отражения прежних фотонов или излучения новых фотонов атомами вещества.

Тепловое излучение возможно при любых температурах. Все тела, температура которых отличается от абсолютного нуля, испускают тепловое излучение.

Свойства равновесного электромагнитного излучения.

1. Однородность (излучение не зависит от координат).
2. Изотропность (излучение не зависит от направления).
3. Неполаризованность.
4. Характеристики излучения не зависят от материала стенок полости, а определяются только температурой.

В 1913 г. Лоренц показал, что отказ хотя бы от одного из перечисленных свойств ведет к возможности построения вечного двигателя 2-го рода.

Фотоны являются бозонами (частицами с целым спином) и, следовательно, в идеальном газе фотонов в тепловом равновесии среднее число фотонов с энергией $\hbar\omega = h\nu$ определяется распределением Бозе – Эйнштейна:

$$f(\nu) = \frac{1}{\exp[(h\nu - \mu)/k_B T] - 1}, \quad (4.97)$$

где μ – химический потенциал.

Отметим следующее обстоятельство. В некотором отношении фотоны ведут себя не как обычные частицы, потому их и назвали квазичастицами. В частности, для настоящих частиц химический потенциал μ определяется из условия сохранения полного числа частиц в системе. В случае же электромагнитного излучения совершенно бессмысленно говорить о сохранении полного числа фотонов – число их не фиксировано и может изменяться. При взаимодействии с атомами стенок полости фотоны рождаются и исчезают. При заданных температуре T и объеме V замкнутой полости с излучением среднее число фотонов N в полости определяется законами термодинамики. Условие термодинамического равновесия соответствует минимуму свободной энергии F электромагнитного поля:

$$\left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T, V = \text{const}} = 0.$$

Вместе с тем по законам той же термодинамики химический потенциал фотонов

$$\mu = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T, V = \text{const}}.$$

Таким образом, тепловому равновесию фотонов отвечает равенство нулю химического потенциала μ . В идеальном Бозе-газе свободных частиц это не так.

В результате, для системы фотонов распределение Бозе – Эйнштейна принимает вид (рис. 4.5)

$$f(v) = \frac{1}{\exp(hv/k_B T) - 1}. \quad (4.98)$$

В единице объема электромагнитного поля в интервале частот $(v, v + dv)$ число разрешенных состояний для фотонов равно

$$D(v)dv = 8\pi v^2 dv / c^3. \quad (4.99)$$

Поскольку $f(v)$ – это среднее число фотонов с энергией $\varepsilon = hv$ при заданной температуре T , то полное число фотонов в единице объема при заданной температуре T в интервале частот электромагнитного излучения от v до $(v + dv)$ будет иметь вид

$$\frac{dN}{V} = f(v) 8\pi v^2 dv / c^3. \quad (4.100)$$

Для получения соотношения (4.100) мы перемножили выражения (4.98) и (4.99).

Полное число фотонов в полости получим интегрированием соотношения (4.100) по всем частотам:

$$\frac{N}{V} = \frac{8\pi}{c^3} \int_0^\infty \frac{v^2 dv}{\exp(hv/k_B T) - 1} = \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3 \underbrace{\frac{1}{\pi^2} \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{\exp(x) - 1}}_{0,244}.$$

Таким образом, полное число фотонов в полости объемом V определяется соотношением

$$N = 0,244 V (k_B T / \hbar c)^3.$$

Если равенство (4.100) умножить на энергию одного фотона hv , то получим

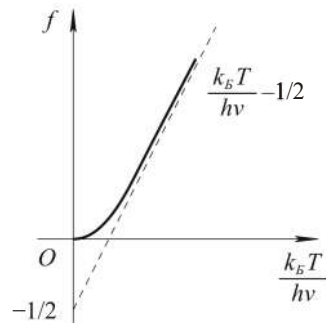


Рис. 4.5. Зависимость распределения Бозе – Эйнштейна фотонов от параметра $k_B T / \hbar c$

энергию теплового излучения в единице объема полости в интервале частот $(\nu, \nu + d\nu)$:

$$\rho(\nu)d\nu = \frac{8\pi h\nu^3 d\nu}{c^3 [\exp(h\nu / k_B T) - 1]}. \quad (4.101)$$

Функцию $\rho(\nu)$ называют *спектральной плотностью* энергии теплового электромагнитного излучения.

Поместим внутрь полости с равновесным электромагнитным излучением небольшое тело. От этого скорость распространения электромагнитных волн вне тела не изменится. Тело будет отражать и поглощать падающие на него фотоны, а также само излучать новые. В конце концов, оно придет в равновесие с излучением. Благодаря изотропии теплового излучения, из каждого элемента объема вещества излучение будет исходить равномерно во все стороны.

Примем дополнительную идеализацию. Будем считать, что тело является абсолютно черным, т. е. совсем не отражает фотоны, а все падающие на него фотоны полностью поглощает (рис. 4.6). Тогда (для установления динамического равновесия в системе) абсолютно черное тело должно излучать столько же фотонов, сколько поглотило. Рассмотрим маленькую площадку dS на поверхности тела с внешней нормалью $\vec{n}$. Подсчитаем число фотонов, излучаемых за время dt площадкой обратно в полость в направлении, образующим угол θ с нормалью. Нас интересует излучение фотонов в полость, а не внутрь вещества, поэтому угол θ изменяется в пределах $0 \leq \theta \leq \pi/2$.

Поскольку фотоны движутся вне тела со скоростью c , за время dt они окажутся в пределах наклонного цилиндра, изображенного на рис. 4.7. Объем цилиндра $V_{\text{ц}} = dSh = dScdt \cos\theta$.

Плотность фотонов с частотами из интервала $(\nu, \nu + d\nu)$ определяется формулой (4.100). Поэтому число фотонов с такими частотами, излученное площадкой в указанном направлении за время dt , будет

$$d\tilde{N} = V_{\text{ц}} \frac{dN}{V} = dScdt \cos\theta [8\pi\nu^2/c^3] f(\nu) d\nu.$$

Число фотонов, излучаемых единицей поверхности тела за единицу времени в направлении, соответствующем углу θ , равно

$$\frac{d\tilde{N}}{dt dS} = \cos\theta [8\pi\nu^2/c^2] f(\nu) d\nu. \quad (4.102)$$

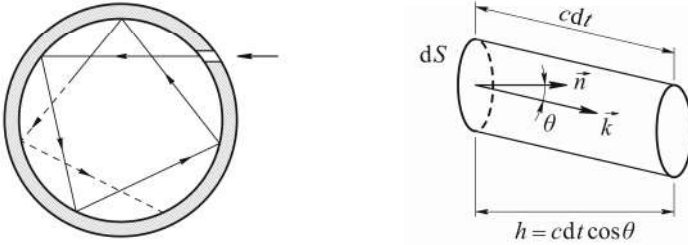


Рис. 4.6. Модель абсолютно черного тела

Рис. 4.7. Площадка dS на поверхности абсолютно черного тела, излучающая фотоны: $\vec{n}$ – внешняя нормаль к площадке, $\vec{k}$ – волновой вектор фотона, θ – угол между векторами $\vec{n}$ и $\vec{k}$, $h = cd t \cos \theta$ – высота цилиндра

Излучаемая в этом направлении энергия получится домножением формулы (4.102) на энергию одного фотона $h\nu$:

$$[8\pi/c^2] \cos\theta h\nu^3 f(\nu) d\nu. \quad (4.103)$$

Для расчета энергии, излучаемой площадкой по всем направлениям, усредним выражение (4.103) по возможным значениям угла θ . Для этого заметим, что волновой вектор $\vec{k}$ фотона, соответствующий углу θ , лежит в пределах узкого телесного угла $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$, где угол φ определяет положение проекции волнового вектора фотона $\vec{k}$ на площадке dS . Углы θ и φ изменяются в следующих пределах:

$$0 \leq \varphi \leq 2\pi, \quad 0 \leq \theta \leq \pi/2.$$

Полный телесный угол, окружающий площадку dS , – это 4π . Вероятность того, что волновой вектор фотона окажется в пределах угла $d\Omega$, равна $d\Omega/4\pi$ (рис. 4.8). Отсюда можно получить среднее значение величины $\cos\theta$:

$$\langle \cos\theta \rangle = \int \cos\theta \frac{d\Omega}{4\pi} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} \cos\theta \sin\theta d\theta = \frac{1}{4}. \quad (4.104)$$

После усреднения выражения (4.103) по возможным значениям угла θ получаем окончательную формулу для энергии, излучаемой единицей поверхности абсолютно черного тела за 1 с в интервале частот $(\nu, \nu + d\nu)$:

$$I(\nu) d\nu = \frac{2\pi h\nu^3 d\nu}{c^2 [\exp(h\nu / k_B T) - 1]}. \quad (4.105)$$

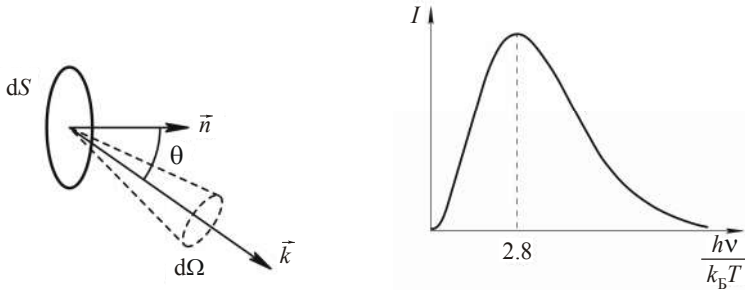


Рис. 4.8. Волновой вектор $\vec{k}$ фотона, лежащий в пределах телесного угла $d\Omega$

Рис. 4.9. Спектральная интенсивность теплового излучения I как функция параметра $h\nu/k_B T$

Функцию $I(\nu)$ называют *спектральной интенсивностью* теплового излучения. Формула (4.105) – это знаменитая формула Планка.

Классическая физика столкнулась с непреодолимыми трудностями при попытках теоретического объяснения экспериментально полученной кривой спектральной интенсивности теплового излучения. График функции $I(\nu)$ (рис. 4.9) имеет две характерные черты: $I(\nu) \rightarrow 0$ при $\nu \rightarrow 0$ и $I(\nu) \rightarrow 0$ при $\nu \rightarrow \infty$.

Причина того, что $I(\nu)$ падает при $\nu \rightarrow 0$, проста и может быть понята без обращения к квантовой теории. Длина волны излучения связана с частотой соотношением $\lambda = c/\nu$. При $\nu \rightarrow 0$ длина электромагнитной волны $\lambda \rightarrow \infty$, поэтому излучение трудно «загнать» в объем, размеры которого меньше, чем длина волны. В то же время тот факт, что в соответствии с экспериментом $I(\nu) \rightarrow 0$ при $\nu \rightarrow \infty$, был непонятен для классической физики. В теории не было никаких ограничений на излучение в области больших частот (малых длин волн), и она давала катастрофически неверный результат $I(\nu) \rightarrow \infty$ при $\nu \rightarrow \infty$. Эта проблема получила название «ультрафиолетовой катастрофы».

Согласно квантовой теории, при любой заданной температуре излучение содержит мало фотонов со слишком большой энергией (4.98). В конечном счете это и является причиной того, что $I(\nu) \rightarrow 0$ при $\nu \rightarrow \infty$.

Частота $\nu_{\max}$, при которой функция $I(\nu)$ имеет максимум, связана с температурой соотношением

$$h\nu_{\max} / k_B T = 2,82. \quad (4.106)$$

Выражение (4.106) представляет собой один из способов записи *закона смещения Вина* (1893 г.).

Полную энергию, излученную абсолютно черным телом за 1 с во всем диапазоне частот, дает следующий интеграл:

$$I_0 = \int_0^{\infty} I(\nu) d\nu = \frac{2\pi(k_B T)^4}{c^2 h^3} \underbrace{\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{\exp(x) - 1}}_{\pi^4/15} = \frac{\pi^2 k_B^4}{60 \hbar^3 c^2} T^4 \equiv \sigma T^4. \quad (4.107)$$

Величину I_0 называют *полной интенсивностью испускания* абсолютно черного тела. Пропорциональность I_0 четвертой степени температуры – это *закон Стефана – Больцмана* для излучения (1879 г.).

Теоретически вычисленное значение постоянной σ равно

$$\sigma \equiv \frac{\pi^2 k_B^4}{60 \hbar^3 c^2} = 5,67 \cdot 10^{-5} \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{К}^4}$$

и хорошо согласуется с экспериментальными данными.

4.7. КОЭФФИЦИЕНТЫ ЭЙНШТЕЙНА. СПОНТАННЫЕ И ИНДУЦИРОВАННЫЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПЕРЕХОДЫ АТОМНОЙ СИСТЕМЫ В ПРИСУТСТВИИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ

Размышляя над формулой Планка, Эйнштейн пришел к любопытному выводу. Для этого ему почти не потребовался аппарат квантовой механики. Воспроизведем схему его рассуждений.

Допустим, что в полости находится газ, состоящий из одинаковых атомов, причем у каждого атома существуют лишь два квантово-механических состояния с энергиями ε_1 и ε_2 ($\varepsilon_1 < \varepsilon_2$). Пусть N_1 (N_2) – полное число атомов в единице объема с энергией ε_1 (ε_2). В тепловом равновесии атомы должны распределиться по энергетическим уровням ε_1 и ε_2 в соответствии с формулой Больцмана

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp \left[-\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{k_B T} \right]. \quad (4.108)$$

Если $\varepsilon_1 < \varepsilon_2$, то $N_1 > N_2$.

Вместе с тем полное число атомов, совершающих переходы с энергетического уровня 2 на уровень 1 за 1 с, при тепловом равновесии должно быть равно числу атомов, совершающих обратные переходы с уровня 1 на уровень 2 (рис. 4.10). Это следует из того, что при равновесии числа N_1 и N_2 не изменяются с течением времени. Указанное требование не будет противоречить неравенству $N_2 < N_1$ толь-

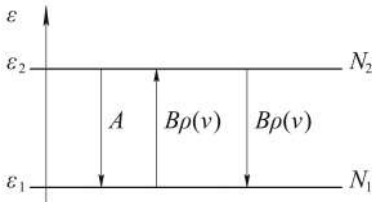


Рис. 4.10. Схема энергетических уровней атома и три возможности изменения состояний атома

ко в том случае, когда вероятность перехода за 1 с отдельного атома вниз ($2 \rightarrow 1$) больше, чем вероятность его перехода за 1 с вверх ($1 \rightarrow 2$). Далее, для простоты, вероятность перехода атома за 1 с будем называть скоростью перехода.

Эйнштейн догадался, что формулы для скоростей переходов атома имеют следующую алгебраическую структуру:

$$W_{2 \rightarrow 1} = B\rho(\nu) + A, \quad W_{1 \rightarrow 2} = B\rho(\nu). \quad (4.109)$$

При такой форме записи, как и положено, скорость перехода с уровня 2 на уровень 1 оказывается больше скорости перехода с 1-го на 2-й на некоторую положительную константу A . С физической точки зрения, Эйнштейн выявил два типа энергетических переходов у атома: *спонтанный* и *индуцированные* электромагнитным полем.

Если атом находится в возбужденном состоянии 2, то даже в отсутствие электромагнитного поля в полости имеется конечная вероятность A его спонтанного перехода за 1 с в основное состояние 1. Из-за флуктуаций вакуума атом перейдет из возбужденного состояния в основное с испусканием фотона с энергией $h\nu = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$.

При наличии в полости электромагнитного теплового излучения со спектральной плотностью $\rho(\nu)$ появляются дополнительные индуцированные полем энергетические переходы атома как сверху вниз, так и снизу вверх. Причем скорость перехода сверху вниз равна, по Эйнштейну, скорости перехода снизу вверх, и они обе пропорциональны характеристике поля $\rho(\nu)$ с коэффициентом пропорциональности B . Итак, скорости индуцированных полем переходов одинаковы и равны $B\rho(\nu)$.

Подчеркнем, что коэффициенты Эйнштейна A, B определены так, что они зависят не от функции $\rho(\nu)$, а только от свойств атомных состояний.

Попробуем с помощью соотношений (4.109) воспроизвести формулу Планка. При тепловом равновесии населенности уровней N_1 и N_2 постоянны. При этом скорость перехода всех N_1 атомов вверх $N_1 W_{1 \rightarrow 2} = N_1 B\rho(\nu)$ должна быть равна скорости перехода всех N_2 атомов вниз: $N_2 W_{2 \rightarrow 1} = N_2 [A + B\rho(\nu)]$. Отсюда следует равенство

$$N_1 B\rho(\nu) = N_2 [A + B\rho(\nu)]. \quad (4.110)$$

Поскольку $h\nu = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$, соотношение (4.108) перепишем в виде

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left[-\frac{h\nu}{k_B T}\right]. \quad (4.111)$$

Из формул (4.110) и (4.111) получаем

$$\rho(\nu) = \frac{A/B}{\exp(h\nu/k_B T) - 1}. \quad (4.112)$$

Этот результат должен согласовываться с формулой Планка для спектральной плотности энергии теплового электромагнитного излучения (4.101). Выражения (4.112) и (4.101) совпадут при всех температурах T , если отношение коэффициентов Эйнштейна A и B удовлетворяет условию

$$\frac{A}{B} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}. \quad (4.113)$$

Схема рассуждений Эйнштейна ценна потому, что вскрывает существование двух типов энергетических переходов в системе фотонов и атомов вещества. В тепловом равновесии эти переходы сбалансированы. А что произойдет, если баланс нарушен? Пропустим, например, через вещество в полости пучок электромагнитных волн. Обсудим два возможных случая.

1. Пусть первоначально все атомы вещества находятся в основном состоянии. После пропускания пучка электромагнитных волн через вещество часть атомов за счет индуцированных переходов поднимется вверх из основного состояния в возбужденное. Из такого состояния атомы среды за счет других индуцированных переходов могут снова перейти в основное и тем самым вернуть кванты энергии электромагнитной волне. Кроме того, атомы среды могут возвращаться из возбужденного состояния в основное посредством спонтанных переходов. Спонтанные энергетические переходы атома никак не связаны с пучком внешних электромагнитных волн. Поэтому фотоны, возникающие при спонтанном излучении, рассеиваются в произвольном направлении. В результате пучок электромагнитных волн выйдет из вещества, потеряв часть энергии. Это обычное поглощение энергии электромагнитной волны средой, и тут нет ничего неожиданного. Разве что не совсем удачно выбрано название – энергия электромагнитной волны не поглощается атомами среды, а рассеивается.

2. Интереснее другая возможность. Мы направляем пучок электромагнитного излучения на среду, все атомы которой предваритель-

но переведены в возбужденное состояние. Подберем частоту ν внешнего электромагнитного излучения так, чтобы выполнялось условие $h\nu = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$. Тогда даже слабое внешнее излучение вызовет индуцированные энергетические переходы атомов среды. Атомы начнут переходить в основное состояние и обогащать электромагнитную волну квантами энергии $h\nu = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$. Поскольку скорость индуцированных переходов $B\rho(\nu)$ пропорциональна энергии электромагнитного поля в веществе, с увеличением энергии пучка все большее число атомов среды будут передавать пучку свою энергию. В результате из вещества выйдет мощный электромагнитный импульс, даже если изначально на вход поступило слабое внешнее излучение. Это и есть общая идея лазера, которая принадлежит Эйнштейну.

Интересно и важно, что коэффициент Эйнштейна A легко измерить. Обсудим эту возможность.

Пусть в начальный момент времени все атомы вещества каким-то образом переведены в возбужденное состояние 2 и пусть внешнее электромагнитное поле отсутствует: $\rho(\nu) = 0$. Поскольку переход из состояния 2 в состояние 1 возможен только за счет спонтанных переходов атомов среды, средняя населенность возбужденных атомов должна убывать по закону

$$\frac{dN_2}{dt} = -N_2 A. \quad (4.114)$$

Решение этого дифференциального уравнения имеет вид

$$N_2(t) = N_2(0) \exp(-t/t_{\text{спонт}}), \quad (4.115)$$

где $t_{\text{спонт}} = 1/A$; $N_2(0)$ – средняя населенность атомов в начальный момент времени.

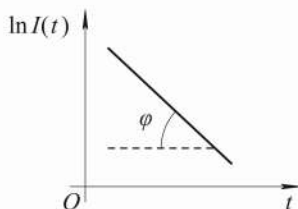
Таким образом, коэффициент Эйнштейна A равен обратному времени жизни $t_{\text{спонт}}$ возбужденного атома относительно спонтанного перехода. Поскольку каждый спонтанный переход сопровождается испусканием фотона с частотой $\nu = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/h$, можно проследить за изменением числа N_2 и, следовательно, измерить коэффициент A . Метод состоит в том, что большое число атомов переводят в возбужденное состояние, а затем определяют временную зависимость интенсивности спонтанного излучения:

$$I(t) = \text{const } N_2(t). \quad (4.116)$$

Из формул (4.115) и (4.116) получаем:

$$\ln I = -At + \text{const}. \quad (4.117)$$

Рис. 4.11. Зависимость натурального логарифма интенсивности спонтанного излучения $\ln I$ от времени



Коэффициент A находят по угловому коэффициенту линейной зависимости $\ln I$ от t : $\operatorname{tg} \varphi = A$ (рис. 4.11).

4.8. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КВАНТОВАННОГО ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ С ДВУХУРОВНЕВЫМ АТОМОМ – ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ДИПОЛЬНОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

Для выяснения условий работы квантового генератора излучения (лазера) необходимо ознакомиться с основами квантовой теории, описывающей взаимодействие фотонов с атомами вещества.

Рассмотрим модельную задачу о взаимодействии квантованного электромагнитного поля с отдельным атомом. Для простоты примем, что оператор Гамильтона атома $\hat{H}_{\text{ат}}$ имеет только два собственных вектора $|i\rangle$ ($i = 1, 2$), отвечающих двум квантово-механическим состояниям атома – основному с энергией ε_1 и возбужденному с энергией ε_2 ($\varepsilon_2 > \varepsilon_1$):

$$\hat{H}_{\text{ат}}|i\rangle = \varepsilon_i|i\rangle \quad (i=1,2).$$

Векторы состояний атома будем считать ортонормированными: $\langle i|j\rangle = \delta_{ij}$.

Использование условия полноты для собственных векторов гамильтониана атома

$$\sum_i |i\rangle\langle i| = |1\rangle\langle 1| + |2\rangle\langle 2| = \hat{I}$$

приводит к тождеству

$$\hat{H}_{\text{ат}} = \hat{I} \cdot \hat{H}_{\text{ат}} \cdot \hat{I} = \sum_{i=1,2} |i\rangle\langle i| \hat{H}_{\text{ат}} \sum_{j=1,2} |j\rangle\langle j| = \sum_{i,j=1,2} |i\rangle\langle i| \underbrace{\hat{H}_{\text{ат}}|j\rangle}_{\varepsilon_j \delta_{ij}} \langle j| = \sum_{i=1,2} \varepsilon_i |i\rangle\langle i|.$$

Рассмотрим действие оператора $|i\rangle\langle j|$ на некоторое состояние $|l\rangle$ атома. В силу ортонормированности собственных векторов имеем

$$|i\rangle\langle j|l\rangle = |i\rangle\delta_{jl}. \quad (4.118)$$

Следовательно, применение оператора $|i\rangle\langle j|$ к состоянию атома $|l\rangle$ дает состояние $|i\rangle$, если исходное состояние есть $|j\rangle$ и нуль во всех

остальных случаях. Можно сказать иначе: оператор $|i\rangle\langle j|$ рождает состояние $|i\rangle$ и уничтожает состояние $|j\rangle$. В соответствии с такой идеологией, оператор $|i\rangle\langle j|$ принято обозначать аналогично операторам рождения и уничтожения фотонов. Определим $\hat{b}_i^+$ и $\hat{b}_i$ как операторы рождения и уничтожения атомного состояния $|i\rangle$ и введем мультипликативную комбинацию $\hat{b}_i^+\hat{b}_j \equiv |i\rangle\langle j|$. Тогда уравнение (4.118) запишем в виде

$$|i\rangle\langle j|l\rangle \equiv \hat{b}_i^+\hat{b}_j|l\rangle = |i\rangle\delta_{jl}. \quad (4.119)$$

Отметим, что билинейные комбинации $\hat{b}_i^+\hat{b}_j$ при коммутировании друг с другом дают операторы того же типа, что легко показать цепочкой равенств:

$$\left[\hat{b}_i^+\hat{b}_j, \hat{b}_r^+\hat{b}_s \right] = |i\rangle\langle j|r\rangle\langle s|-|r\rangle\langle s|i\rangle\langle j| = |i\rangle\delta_{jr}\langle s|-|r\rangle\delta_{si}\langle j| = \hat{b}_i^+\hat{b}_s\delta_{jr} - \hat{b}_r^+\hat{b}_j\delta_{si}.$$

Поскольку при взаимодействии атома с фотонами видимого диапазона новые электроны не рождаются, а старые не уничтожаются, и возможен лишь переход электрона из одного состояния в другое, то любые атомные операторы всегда можно записать в терминах комбинаций типа $\hat{b}_i^+\hat{b}_j$. В частности

$$\hat{H}_{\text{ат}} = \sum_{i=1,2} \varepsilon_i |i\rangle\langle i| = \sum_{i=1,2} \varepsilon_i \hat{b}_i^+\hat{b}_i = \sum_{i=1,2} \varepsilon_i \hat{n}_i. \quad (4.120)$$

Согласно формуле (4.119), собственные значения оператора $\hat{n}_i = \hat{b}_i^+\hat{b}_i = |i\rangle\langle i|$ равны 0,1. Это дает основание трактовать оператор $\hat{n}_i$ как оператор числа квазичастиц – фермионов. Мы приходим к идее теоретического описания энергетических состояний системы изолированных атомов в терминах идеального газа фермионов.

Преобразование исходного гамильтониана к форме записи (4.120) называют вторичным квантованием гамильтониана. Название отражает тот факт, что для получения такого представления нужно сначала осуществить обычную квантово-механическую процедуру определения стационарных состояний системы и ее уровней энергии. Эта процедура рассматривается как первое квантование движения электронов в атоме. Во втором квантовании гамильтониан записывается через стационарные состояния, которые считаются уже известными. В результате появляются операторы рождения и уничтожения квазичастиц $\hat{b}_i^+$ и $\hat{b}_j$.

Гамильтониан атома в форме вторичного квантования удобен для расчета взаимодействия атома с любой другой физической системой,

например такой, как поле излучения. Напомним, что гамильтониан поля излучения имеет следующую форму записи:

$$\hat{H}_{\text{изл}} = \sum_{\lambda, k} \hbar \omega_k \hat{a}_{k\lambda}^+ \hat{a}_{k\lambda}. \quad (4.121)$$

Здесь мы опустили энергию нулевых колебаний вакуума, считая ее за уровень отсчета энергии поля фотонов.

Итак, в представлении вторичного квантования и фотоны, и состояния атома описываются в терминах операторов рождения и уничтожения некоторых квазичастиц. Поскольку это разные квазичастицы, группы операторов $\{\hat{a}_{k\lambda}^+, \hat{a}_{k\lambda}\}$ и $\{\hat{b}_i^+, \hat{b}_j\}$ коммутируют друг с другом.

Полный гамильтониан, описывающий систему «атом + излучение», должен иметь вид

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{ат}} + \hat{H}_{\text{изл}} + \hat{H}_{\text{вз}}.$$

Для записи гамильтониана взаимодействия атома с электромагнитным полем $\hat{H}_{\text{вз}}$ обратимся сначала к классической физике.

Рассмотрим атом, состоящий из ядра с положительным зарядом $Z|e|$, окруженного Z -электронами, каждый из которых имеет заряд $-|e|$. Типичные значения радиусов орбит атомных электронов определяются величиной боровского радиуса: $a_{\text{Б}} = 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / me^2 \approx 5 \cdot 10^{-11}$ м (в системе СИ), где m – масса электрона. Если частота внешней электромагнитной волны, падающей на атом, не превышает 10^{18} Гц, то ее длина волны много больше $a_{\text{Б}}$. Поэтому в пределах атома пространственным изменением электрического и магнитного полей можно пренебречь. Кроме того, основное взаимодействие электронов атома с электромагнитным излучением сводится к их взаимодействию с электрическим полем излучения. Воздействие магнитного поля волны на электроны атома мало: составляет $O(v/c)$ от взаимодействия с электрическим полем, где v – характерная скорость электрона в атоме, c – скорость света. Поэтому в главном приближении влиянием магнитного поля электромагнитной волны на атом можно пренебречь.

Приведем упрощенный вывод выражения для энергии взаимодействия излучения с атомом в рамках электрического дипольного приближения. Пусть ядро атома с зарядом $Z|e|$ расположено в начале декартовой системы координат, а электроны имеют радиусы-векторы $\vec{r}_i$ ($i = 1, 2, \dots, Z$). Согласно законам электростатики, потенциальную энергию взаимодействия электронов с внешним электрическим

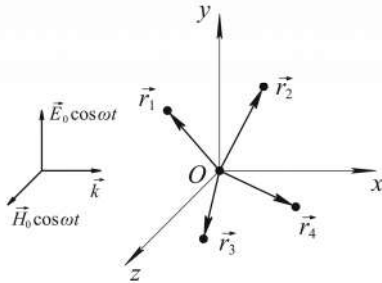


Рис. 4.12. Система координат, используемая для описания атома и электромагнитной волны

полем $\vec{E}(\vec{r}, t)$ можно вычислить как работу, совершаемую внешней силой при вытягивании каждого из Z отрицательных зарядов $-|e|$, первоначально расположенных в точке нахождения ядра, в их действительные положения, с радиусами-векторами $\vec{r}$ (рис. 4.12). Кулоновские взаимодействия между зарядами при вычислении, конечно, не учитываются, поскольку определяется только потенциальная энергия системы зарядов во внешнем поле $\vec{E}(\vec{r}, t)$:

$$H_{\text{вз}} = \sum_{i=1}^Z (\vec{r}_i \cdot \vec{F}) = |e| \sum_{i=1}^Z (\vec{r}_i \cdot \vec{E}(0, t)).$$

Заметим, что здесь мы использовали третий закон Ньютона. Чтобы сдвинуть i -й электрон, нужно приложить внешнюю силу $\vec{F} = |e| \vec{E}$, так как со стороны электромагнитного поля на электрон уже действует сила $-|e| \vec{E}$. При вычислении энергии $H_{\text{вз}}$ мы воспользовались тем обстоятельством, что электрическое поле $\vec{E}$ мало меняется в пределах атома, и с хорошей точностью можно считать, что оно вычислено в одной точке – в точке, соответствующей радиусу-вектору $\vec{r} = 0$ ядра атома. Величину $\vec{P} = -|e| \sum_{i=1}^Z \vec{r}_i$ называют дипольным моментом атома. Для дальнейшего анализа отделим зависимость от координат и запишем дипольный момент атома в виде

$$\vec{P} = -|e| \vec{D}, \quad \vec{D} = \sum_{i=1}^Z \vec{r}_i.$$

Итак, классическая физика дает следующий гамильтониан взаимодействия атома с электромагнитным полем:

$$H_{\text{вз}} = -(\vec{P} \cdot \vec{E}) \equiv |e| (\vec{D} \cdot \vec{E}). \quad (4.122)$$

При переходе к квантовой теории динамические переменные $\vec{D}$ и $\vec{E}$ следует заменить операторами $\hat{\vec{D}}$ и $\hat{\vec{E}}$. Причем нам хотелось бы выразить операторы $\hat{\vec{D}}$ и $\hat{\vec{E}}$ в терминах операторов рождения и

уничтожения $\{\hat{a}_{\vec{k}\lambda}^+, \hat{a}_{\vec{k}\lambda}\}$ и $\{\hat{b}_i^+, \hat{b}_j\}$. Для оператора $\hat{E}$ электрического поля, согласно ранее полученным результатам, имеем

$$\hat{E}(0, t) = i \sum_{\vec{k}, \lambda} \sqrt{\frac{\hbar \omega_{\vec{k}}}{2 \varepsilon_0 V}} \vec{e}_{\vec{k}\lambda} (\hat{a}_{\vec{k}\lambda} - \hat{a}_{\vec{k}\lambda}^+).$$

Суммирование ведется по всем волновым векторам с учетом двух возможных поляризаций каждой моды: $\lambda = 1, 2$.

Дважды применяя условие полноты для состояний атома, получаем следующее представление оператора $\hat{D}$:

$$\hat{D} = \hat{I} \hat{D} \hat{I} = \sum_{i=1,2} |i\rangle \langle i| \hat{D} \sum_{j=1,2} |j\rangle \langle j| = \sum_{i,j=1,2} \hat{D}_{ij} |i\rangle \langle j| = \sum_{i,j=1,2} \hat{D}_{ij} \hat{b}_i^+ \hat{b}_j,$$

где $\bar{D}_{ij} = \langle i | \hat{D} | j \rangle$.

Заметим, что при пространственной инверсии (при замене $\vec{r}_i \rightarrow -\vec{r}_i$, где $i = 1, 2, \dots, Z$) величина $\vec{D} = \sum_{i=1}^Z \vec{r}_i$ меняет знак. Пусть каждое из квантово-механических состояний атома обладает определенной четностью, т. е. при инверсии координат всех электронов либо меняет, либо не меняет знак, причем четности состояний $|1\rangle$ и $|2\rangle$ противоположны. Тогда справедливы равенства $\langle 1 | \hat{D} | 1 \rangle \equiv \bar{D}_{11} = 0$, $\langle 2 | \hat{D} | 2 \rangle \equiv \bar{D}_{22} = 0$. При этом недиагональные матричные элементы оператора $\hat{D}$ совсем необязательно должны быть нулевыми:

$$\begin{aligned} \langle 1 | \sum_{k=1}^Z \vec{r}_k | 2 \rangle &= \langle 2 | \sum_{k=1}^Z \vec{r}_k | 1 \rangle^* = \\ &= \int d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2, \dots, d^3 \vec{r}_Z \Psi_1^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z) \sum_{k=1}^Z \vec{r}_k \Psi_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z) = D_{12} = D_{21}^*. \end{aligned}$$

Здесь $\Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z) = \langle \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_Z | i \rangle$ ($i = 1, 2$) – волновые функции атомных состояний в координатном представлении, интегрирование производится по координатам всех электронов атома.

Далее, для упрощения анализа примем $\bar{D}_{12} = \bar{D}_{21}$. Это справедливо при вещественных волновых функциях Ψ_1, Ψ_2 , что не ограничивает общности рассмотрения.

После перечисленных упрощений оператор взаимодействия двухуровневого атома с электромагнитным полем примет вид

$$\hat{H}_{\text{вз}} = i|e| \sum_{k,\lambda} \sqrt{\frac{\hbar \omega_k}{2\varepsilon_0 V}} (\vec{e}_{\vec{k}\lambda} \cdot \vec{D}_{12}) (\hat{a}_{\vec{k}\lambda} - \hat{a}_{\vec{k}\lambda}^+) (\hat{b}_1^+ \hat{b}_2 + \hat{b}_2^+ \hat{b}_1). \quad (4.123)$$

В конечном счете мы нашли полный гамильтониан системы «атом + излучение»:

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{ат}} + \hat{H}_{\text{изл}} + \hat{H}_{\text{вз}} \equiv \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{вз}},$$

где $\hat{H}_0 = \hat{H}_{\text{ат}} + \hat{H}_{\text{изл}}$ – гамильтониан изолированного атома и свободного электромагнитного поля.

Замечания.

1. Альтернативное описание состояний двухуровневого атома можно осуществить путем введения вектор-оператора $\hat{\vec{R}}$ энергетического спина (псевдоспина), который определяется тремя компонентами $\hat{R}_1, \hat{R}_2, \hat{R}_3$:

$$\hat{R}_1 = |2\rangle\langle 1| + |1\rangle\langle 2|, \quad \hat{R}_2 = i(|2\rangle\langle 1| - |1\rangle\langle 2|), \quad \hat{R}_3 = |1\rangle\langle 1| - |2\rangle\langle 2|.$$

Нетрудно проверить, что данные операторы удовлетворяют алгебраическим и коммутационным соотношениям, характерным для оператора момента импульса при спине 1/2:

$$[\hat{R}_s, \hat{R}_p] = 2i\varepsilon_{spq} \hat{R}_q, \quad \hat{R}_1^2 = \hat{R}_2^2 = \hat{R}_3^2 = \hat{I}.$$

Здесь ε_{spq} – единичный абсолютно антисимметричный псевдотензор Леви – Чивиты, $\hat{I} = |1\rangle\langle 1| + |2\rangle\langle 2|$ – единичный оператор.

В терминах псевдоспина имеем

$$\hat{H}_{\text{ат}} = \sum_{i=1,2} \varepsilon_i |i\rangle\langle i| = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} \hat{I} + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{2} \hat{R}_3,$$

$$\hat{H}_{\text{вз}} = |e| (\vec{D}_{12} \cdot \hat{\vec{E}}) (|2\rangle\langle 1| + |1\rangle\langle 2|) = |e| (\vec{D}_{12} \cdot \hat{\vec{E}}) \hat{R}_1.$$

Отсюда следует, что, с математической точки зрения, описание взаимодействия двухуровневого атома с полем излучения эквивалентно описанию поведения частицы со спином 1/2 во внешнем магнитном поле. Подчеркнем, что при этом физический смысл оператора $\hat{\vec{R}}$ совершенно иной. Вектор-оператор $\hat{\vec{R}}$ действует не в обычном коор-

динатном пространстве и не в пространстве спиновых состояний, а в пространстве энергий атома.

2. При анализе взаимодействия атома с электромагнитным полем поле можно описывать в рамках классической физики лишь тогда, когда изменение энергии системы в результате взаимодействия велико по сравнению с энергией каждого испущенного или поглощенного фотона. Дискретный характер энергообмена между атомом и излучением можно не учитывать при больших интенсивностях и малых частотах, когда присутствует много фотонов. Например, статическое электромагнитное поле или поле радиоволнового диапазона можно описывать как заданное внешнее классическое поле.

4.9. СКОРОСТИ СПОНТАННЫХ И ИНДУЦИРОВАННЫХ ПЕРЕХОДОВ АТОМОВ ПРИ РАСПРОСТРАНЕНИИ ЧЕРЕЗ СРЕДУ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ВОЛНЫ И В УСЛОВИЯХ ТЕПЛОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

В качестве применения квантового гамильтониана взаимодействия вычислим скорости поглощения и испускания фотонов атомом, который может совершать переходы между состояниями $|1\rangle$ и $|2\rangle$.

Уравнение Шредингера, определяющее вектор состояния $|\chi\rangle$ системы «атом + излучение», имеет вид

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\chi\rangle = (\hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{вз}}) |\chi\rangle. \quad (4.124)$$

В отсутствие взаимодействия между атомом и электромагнитным полем уравнение (4.124) имеет стационарные состояния, являющиеся собственными векторами оператора $\hat{H}_0 = \hat{H}_{\text{ат}} + \hat{H}_{\text{изл}}$:

$$\hat{H}_0 |i, n_{\vec{k}\lambda}\rangle = (\epsilon_i + \hbar\omega_k n_{\vec{k}\lambda}) |i, n_{\vec{k}\lambda}\rangle, \quad |i, n_{\vec{k}\lambda}\rangle = |i\rangle |n_{\vec{k}\lambda}\rangle.$$

Поскольку векторы состояний изолированного атома $|i\rangle$ ($i = 1, 2$) и поля излучения $\{|n_{\vec{k}\lambda}\rangle\}$ выбраны ортонормированными

$$\langle i | j \rangle = \delta_{ij}, \quad \langle n_{\vec{k}\lambda} | n_{\vec{k}'\lambda'} \rangle = \delta_{\vec{k}\vec{k}', \lambda\lambda'},$$

векторы $\{|i, n_{\vec{k}\lambda}\rangle\}$ также оказываются ортонормированными:

$$\langle i, n_{\vec{k}\lambda} | j, n_{\vec{k}'\lambda'} \rangle = \delta_{\vec{k}\vec{k}', \lambda\lambda'} \delta_{ij}.$$

Далее, для простоты ограничимся рассмотрением взаимодействия атома всего с одной модой электромагнитного поля, которая характеризуется квантовыми числами $\vec{k}$ и λ (волновым вектором электромагнитной волны и ее поляризацией) и содержит фиксированное число $n_{\vec{k}\lambda}$ фотонов. Кроме того, допустим, что частота электромагнитной волны ν близка к частоте $(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/h$ перехода между двумя атомными состояниями. Такие переходы играют основную роль по энергетическим соображениям. При наличии взаимодействия между атомом и электромагнитной волной, из-за близости энергий $h\nu \approx \varepsilon_2 - \varepsilon_1$, решение уравнения (4.124) разумно искать в одной из двух форм.

Вариант 1:

$$|\chi(t)\rangle = c_1(t)|1, n_{\vec{k}\lambda}\rangle + c_2(t)|2, n_{\vec{k}\lambda} - 1\rangle, \quad (4.125)$$

где

$$c_1(0) = 1, \quad c_2(0) = 0.$$

Приближение (4.125) пригодно тогда, когда система «атом + излучение», первоначально (при $t = 0$) находившаяся в состоянии $|1, n_{\vec{k}\lambda}\rangle$, при $t > 0$ совершает индуцированный переход в состояние $|2, n_{\vec{k}\lambda} - 1\rangle$. Кет-векторы $|1, n_{\vec{k}\lambda}\rangle$ и $|2, n_{\vec{k}\lambda} - 1\rangle$ входят в суперпозицию (4.125) со своими весами $c_i(t)$ ($i = 1, 2$), которые позволяют найти вероятности нахождения атома и моды излучения в соответствующих квантовомеханических состояниях.

Вариант 2:

$$|\chi(t)\rangle = c_1(t)|1, n_{\vec{k}\lambda} + 1\rangle + c_2(t)|2, n_{\vec{k}\lambda}\rangle. \quad (4.126)$$

Приближение (4.126) предполагает начальное условие

$$c_2(t = 0) = 1, \quad c_1(t = 0) = 0.$$

Оно используется, когда при $t = 0$ атом находится в возбужденном состоянии $|2\rangle$, а электромагнитное поле содержит $n_{\vec{k}\lambda}$ фотонов. Затем при $t > 0$ атом перешел в основное состояние $|1\rangle$, а электромагнитное поле приобрело от этого дополнительный фотон.

В обоих случаях кет-векторы $|\chi(t)\rangle$ предполагаются нормированными:

$$\langle\chi(t)|\chi(t)\rangle = |c_2(t)|^2 + |c_1(t)|^2 = 1. \quad (4.127)$$

Формула (4.127) приводит к ограничениям на функции $c_i(t)$, за которыми проследим в процессе расчетов.

Поскольку мы описываем взаимодействия атома с одной модой электромагнитного поля, оператор $\hat{H}_{\text{вз}}$ имеет вид:

$$\hat{H}_{\text{вз}} = i|e|\sqrt{\frac{\hbar\omega_k}{2\varepsilon_0 V}}(\vec{D}_{12} \cdot \vec{e}_{\vec{k}\lambda})(\hat{a}_{\vec{k}\lambda} - \hat{a}_{\vec{k}\lambda}^+)(\hat{b}_1^+ \hat{b}_2 + \hat{b}_2^+ \hat{b}_1),$$

где $\omega_k = kc$ не зависит от параметра λ . Обозначим для краткости

$$\hbar g_{\vec{k}} = |e|\sqrt{\frac{\hbar\omega_k}{2\varepsilon_0 V}}(\vec{D}_{12} \cdot \vec{e}_{\vec{k}\lambda}),$$

тогда

$$\hat{H}_{\text{вз}} = i\hbar g_{\vec{k}}(\hat{a}_{\vec{k}\lambda} - \hat{a}_{\vec{k}\lambda}^+)(\hat{b}_1^+ \hat{b}_2 + \hat{b}_2^+ \hat{b}_1). \quad (4.128)$$

Для дальнейшего анализа потребуются матричные элементы оператора $\hat{H}_{\text{вз}}$ на состояниях $|i, n_{\vec{k}\lambda}\rangle$. Из них отличными от нуля оказываются только четыре:

$$\begin{aligned} &\langle 2, n_{\vec{k}\lambda} - 1 | \hat{H}_{\text{вз}} | 1, n_{\vec{k}\lambda} \rangle, \quad \langle 1, n_{\vec{k}\lambda} | \hat{H}_{\text{вз}} | 2, n_{\vec{k}\lambda} - 1 \rangle, \quad \langle 2, n_{\vec{k}\lambda} | \hat{H}_{\text{вз}} | 1, n_{\vec{k}\lambda} + 1 \rangle, \\ &\langle 1, n_{\vec{k}\lambda} + 1 | \hat{H}_{\text{вз}} | 2, n_{\vec{k}\lambda} \rangle. \end{aligned}$$

Вычислим, для примера, первый из перечисленных матричных элементов:

$$\begin{aligned} &\langle 2, n_{\vec{k}\lambda} - 1 | \hat{H}_{\text{вз}} | 1, n_{\vec{k}\lambda} \rangle = i\hbar g_{\vec{k}} \langle 2, n_{\vec{k}\lambda} - 1 | (\hat{a}_{\vec{k}\lambda} - \hat{a}_{\vec{k}\lambda}^+) | 1, n_{\vec{k}\lambda} \rangle = \\ &= i\hbar g_{\vec{k}} \langle 2, n_{\vec{k}\lambda} - 1 | \hat{a}_{\vec{k}\lambda} | 1, n_{\vec{k}\lambda} \rangle = i\hbar g_{\vec{k}} \sqrt{n_{\vec{k}\lambda}} \langle 2, n_{\vec{k}\lambda} - 1 | 2, n_{\vec{k}\lambda} - 1 \rangle = i\hbar g_{\vec{k}} \sqrt{n_{\vec{k}\lambda}}. \end{aligned} \quad (4.129)$$

Для остальных аналогичным образом легко получить следующие значения:

$$\begin{aligned} &\langle 2, n_{\vec{k}\lambda} | \hat{H}_{\text{вз}} | 1, n_{\vec{k}\lambda} + 1 \rangle = i\hbar g_{\vec{k}} \sqrt{n_{\vec{k}\lambda} + 1} = -\langle 1, n_{\vec{k}\lambda} + 1 | \hat{H}_{\text{вз}} | 2, n_{\vec{k}\lambda} \rangle, \\ &\langle 1, n_{\vec{k}\lambda} | \hat{H}_{\text{вз}} | 2, n_{\vec{k}\lambda} - 1 \rangle = -i\hbar g_{\vec{k}} \sqrt{n_{\vec{k}\lambda}}. \end{aligned} \quad (4.130)$$

Далее рассмотрим поочередно четыре мыслимых случая, отвечающих взаимодействию атома в основном или возбужденном состояниях с электромагнитной волной или с тепловым излучением.

Взаимодействие атома в основном состоянии с электромагнитной волной

Подставив вектор состояния (4.125) в уравнение Шредингера (4.124), получим

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (c_1(t)|1, n_{\vec{k}\lambda}\rangle + c_2(t)|2, n_{\vec{k}\lambda} - 1\rangle) = \\ = (\hat{H}_0 + \hat{H}_{вз}) (c_1(t)|1, n_{\vec{k}\lambda}\rangle + c_2(t)|2, n_{\vec{k}\lambda} - 1\rangle). \end{aligned} \quad (4.131)$$

Скалярно умножим уравнение (4.131) на бра-векторы $\langle 1, n_{\vec{k}\lambda} |$ и $\langle 2, n_{\vec{k}\lambda} - 1 |$. При учете формул (4.129) и (4.130) это дает систему дифференциальных уравнений для определения функций $c_i(t)$:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_1(t) &= (\varepsilon_1 + \hbar\omega_k n_{\vec{k}\lambda}) c_1(t) - i\hbar g_{\vec{k}} \sqrt{n_{\vec{k}\lambda}} c_2(t), \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_2(t) &= [\varepsilon_2 + \hbar\omega_k (n_{\vec{k}\lambda} - 1)] c_2(t) + i\hbar g_{\vec{k}} \sqrt{n_{\vec{k}\lambda}} c_1(t), \end{aligned} \quad (4.132)$$

которую следует решать при начальном условии $c_1(0) = 1, c_2(0) = 0$.

Систему (4.132) можно упростить подстановкой

$$c_1(t) = \exp\left\{-\frac{i}{\hbar} [\varepsilon_1 + \hbar\omega_k n_{\vec{k}\lambda}] t\right\} s_1(t), \quad c_2(t) = \exp\left\{-\frac{i}{\hbar} [\varepsilon_2 + \hbar\omega_k (n_{\vec{k}\lambda} - 1)] t\right\} s_2(t),$$

после которой она примет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} s_1(t) &= -g_{\vec{k}} \sqrt{n_{\vec{k}\lambda}} \exp\{-i(\omega_{21} - \omega_k)t\} s_2(t), \\ \frac{\partial}{\partial t} s_2(t) &= g_{\vec{k}} \sqrt{n_{\vec{k}\lambda}} \exp\{i(\omega_{21} - \omega_k)t\} s_1(t), \end{aligned} \quad (4.133)$$

где $\omega_{21} = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/\hbar$. Начальное условие для новой системы совпадает с прежним:

$$s_1(0) = 1, \quad s_2(0) = 0. \quad (4.134)$$

С помощью первого уравнения (4.133) найдем производную $\partial s_2/\partial t$ и подставим ее во второе уравнение. Это дает замкнутое уравнение для расчета $s_1(t)$:

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} s_1(t) + g_{\vec{k}}^2 n_{\vec{k}\lambda} s_1(t) + i\gamma \frac{\partial}{\partial t} s_1(t) = 0, \quad (4.135)$$

где $\gamma = \omega_{21} - \omega_k$. Решение уравнения (4.135) имеет вид

$$s_1(t) = a_1 \exp(k_1 t) + a_2 \exp(k_2 t),$$

где $k_{1,2} = -\frac{i}{2}[\gamma \mp \beta]$, $\beta = \sqrt{\gamma^2 + 4g_k^2 n_{\vec{k}\lambda}}$. Функцию $s_2(t)$ выразим через $s_1(t)$ из первого уравнения (4.133). Мультипликативные константы a_1 и a_2 определим из начальных условий (4.134):

$$a_1 = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\gamma}{\beta} \right), \quad a_2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\gamma}{\beta} \right).$$

В результате получим

$$s_1(t) = \exp\left(-\frac{i\gamma}{2}t\right) \left[\cos \frac{\beta t}{2} + \frac{i\gamma}{\beta} \sin \frac{\beta t}{2} \right], \quad s_2(t) = \frac{2g_k \sqrt{n_{\vec{k}\lambda}}}{\beta} \exp\left(\frac{i\gamma}{2}t\right) \sin \frac{\beta t}{2}. \quad (4.136)$$

С помощью формул (4.136) вычислим вероятность перехода системы «атом + излучение» из состояния $|1, n_{\vec{k}\lambda}\rangle$ в состояние $|2, n_{\vec{k}\lambda} - 1\rangle$:

$$|c_2(t)|^2 = |s_2(t)|^2 = \frac{4g_k^2 n_{\vec{k}\lambda}}{\beta^2} \sin^2 \frac{\beta t}{2} = \left(1 - \frac{\gamma^2}{\beta^2} \right) \sin^2 \frac{\beta t}{2},$$

а также вероятность обратного перехода:

$$|c_1(t)|^2 = |s_1(t)|^2 = \cos^2 \frac{\beta t}{2} + \frac{\gamma^2}{\beta^2} \sin^2 \frac{\beta t}{2}.$$

Вероятность обнаружения системы в каком-либо из состояний $|1, n_{\vec{k}\lambda}\rangle$ или $|2, n_{\vec{k}\lambda} - 1\rangle$ соответствует достоверному событию и равна единице, что находится в полном соответствии с условием нормировки (4.127) функций $c_i(t)$.

Инверсия заполнения уровней атома в результате его взаимодействия с электромагнитной волной описывается периодической функцией времени:

$$|c_1(t)|^2 - |c_2(t)|^2 = \beta^{-2} [\gamma^2 + 4g_k^2 n_{\vec{k}\lambda} \cos(\beta t)], \quad (4.137)$$

т. е. имеют место так называемые *осцилляции Раби*. При осцилляциях Раби атом под действием электромагнитной волны совершает периодические переходы между основным $|1\rangle$ и возбужденным $|2\rangle$ состояниями. Иными словами, атом периодически поглощает и излучает фотон с энергией $h\nu = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$.

Специально подчеркнем, что «осцилляторное» поведение атома (4.137) можно наблюдать лишь при весьма специфических условиях. Дело в том, что расчет, который привел к формуле (4.137), является, вообще говоря, непоследовательным. Он основывался на предположении, что взаимодействие между отдельным атомом и полем излучения никогда не прерывается и всегда описывается гамильтонианом взаимодействия атома с одной модой излучения (4.128). В действительности, атом взаимодействует со всеми модами электромагнитного поля. Более того, он оказывает обратное влияние на поле излучения, изменяет его. Даже в вакууме атом взаимодействует с нулевыми флуктуациями электромагнитного поля. В результате каждый его энергетический уровень расщепляется в узкую полосу шириной $\Delta\varepsilon_0$, которая соотношением неопределенности связана со временем жизни атома τ_0 в возбужденном состоянии:

$$\Delta\varepsilon_0\tau_0 \geq \hbar.$$

Уширение линий спектра атома, обусловленное флуктуациями вакуума, называют *естественным уширением*.

Осцилляции Раби прерываются не только по указанной чисто квантово-механической причине, но и по другим более серьезным причинам: из-за теплового движения атомов, из-за их столкновения друг с другом. Осцилляции Раби можно наблюдать лишь тогда, когда атом успевает совершить много энергетических переходов между состояниями $|1\rangle$ и $|2\rangle$, прежде чем его «осцилляторное» поведение будет прервано перечисленными процессами, не учтенными при выводе формул (4.136), (4.137). Далее промежуток времени $\tau_{\text{столкн}}$ в течение которого справедлив наш расчет, будем для определенности называть временем между столкновениями атома.

Таким образом, осцилляции Раби можно наблюдать лишь в бесстолкновительном режиме, когда частота осцилляций много больше частоты столкновений:

$$\beta = \sqrt{\gamma^2 + 4g_k^2 n_{\vec{k}\lambda}} \gg \tau_{\text{столкн}}^{-1}. \quad (4.138)$$

Для более точной формулировки условий, необходимых для наблюдения осцилляций Раби, приведем оценку параметра

$$4g_k^2 n_{\vec{k}\lambda} = \frac{2e^2 \omega_k}{\varepsilon_0 V \hbar} (\vec{D}_{12} \cdot \vec{e}_{\vec{k}\lambda})^2 n_{\vec{k}\lambda}$$

в формуле (4.138). Учитывая, что при большом числе фотонов средний квадрат амплитуды электрического поля волны удовлетворяет соотношению

$$\langle n | \hat{E}^2 | n \rangle \approx \frac{2\hbar\omega_k}{\varepsilon_0 V} n_{\vec{k}\lambda},$$

а матричный элемент $|\bar{D}_{12}|$ порядка радиуса боровской орбиты атома a_B , получаем

$$4g_k^2 n_{\vec{k}\lambda} \sim e^2 a_B^2 \hbar^{-2} \langle n | \hat{E}^2 | n \rangle. \quad (4.139)$$

Отсюда следует, что неравенство (4.138) будет выполнено при больших интенсивностях поля излучения:

$$\frac{|e|}{\hbar} a_B \sqrt{\langle n | \hat{E}^2 | n \rangle} \gg \tau_{\text{столкн}}^{-1}. \quad (4.140)$$

Благодаря появлению лазеров, генерирующих электромагнитное излучение высокой интенсивности с большими значениями величины $\langle n | \hat{E}^2 | n \rangle$, в настоящее время можно экспериментально наблюдать осцилляции Раби в лабораторных условиях.

В то же время в подавляющем большинстве приборов и устройств современной оптоэлектроники, в том числе в резонаторах лазеров, реализуется столкновительный режим, при котором разность уровней энергии атома ($\varepsilon_2 - \varepsilon_1$) точно не определена и настолько велика, что в формуле для вероятности перехода системы «атом + излучение» из состояния $|1, n_{\vec{k}\lambda}\rangle$ в состояние $|2, n_{\vec{k}\lambda} - 1\rangle$ можно положить

$$\beta = \sqrt{\gamma^2 + 4g_k^2 n_{\vec{k}\lambda}} \approx \gamma = \omega_{21} - \omega_k.$$

В результате она упрощается:

$$|c_2(t)|^2 = g_k^2 n_{\vec{k}\lambda} \frac{\sin^2(\omega_{21} - \omega_k)t/2}{[(\omega_{21} - \omega_k)/2]^2}, \quad \omega_{21} = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\hbar}. \quad (4.141)$$

Подчеркнем, что формулой (4.141) можно пользоваться лишь на промежутках времени t , меньших времени между столкновениями: $t < \tau_{\text{столкн}}$. Поэтому осцилляции Раби в реальных условиях не наблюдаются.

Когда неопределенность в разности энергий атома $\varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$ сравнительно велика и точно не известна, оказывается полезной *функция формы линии*, которую определяют следующим образом. Вводят величину $g(\varepsilon)d\varepsilon$, которая дает вероятность найти значение ε в интер-

вале между ε и $\varepsilon + d\varepsilon$. Поскольку вероятность найти ε на всей оси энергий соответствует достоверному событию, имеем

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g(\varepsilon) d\varepsilon = 1.$$

Использование функции формы линии $g(\varepsilon)$ не более чем удачный трюк, позволяющий математически учесть неточность в значениях разности энергий атома. Вместо того чтобы рассматривать атомные переходы из строго определённого состояния $|1\rangle$ в соответствующее разрешенное состояние $|2\rangle$, будем рассматривать атомные переходы в группу состояний с близкими значениями разности $\varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$. Математически это сводится к интегрированию равенства (4.141) по всем возможным значениям ε с весовой функцией $g(\varepsilon)$:

$$\langle |c_2(t)|^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} |c_2(t)|^2 g(\varepsilon) d\varepsilon = 2\pi t g_k^2 n_{\vec{k}\lambda} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \delta\left(\frac{\varepsilon}{\hbar} - \omega_k, t\right) g(\varepsilon), \quad (4.142)$$

где

$$\delta(\omega, t) = \frac{1}{2\pi} \frac{\sin^2 \omega t/2}{\omega^2 t/4}. \quad (4.143)$$

Графики функций $\delta\left(\frac{\varepsilon}{\hbar} - \omega_k, t\right)$ и $g(\varepsilon)$ (рис. 4.13) имеют куполообразную форму, но «ширина» $\Delta\varepsilon$ функции $g(\varepsilon)$ много больше «ширины» $\hbar/t$ функции $\delta\left(\frac{\varepsilon}{\hbar} - \omega_k, t\right)$ при реальных временах $t \sim \tau_{\text{столкн}}$:

$$\hbar/t \ll \Delta\varepsilon. \quad (4.144)$$

Это обстоятельство позволяет произвести приближенное вычисление интеграла в формуле (4.142).

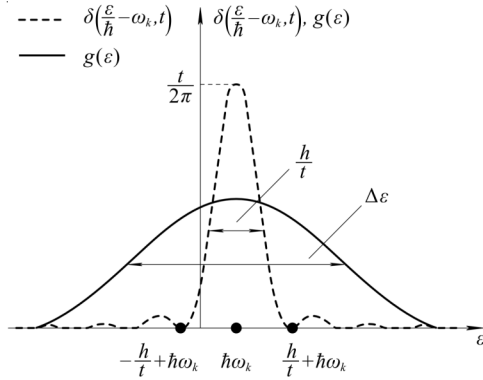
Предполагая, что $g(\varepsilon)$ – гладкая функция, разложим ее в ряд Тейлора вблизи максимума «острой» функции $\delta\left(\frac{\varepsilon}{\hbar} - \omega_k, t\right)$:

$$g(\varepsilon) = g(\hbar\omega_k) + (\varepsilon - \hbar\omega_k) \left. \frac{dg(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right|_{\varepsilon=\hbar\omega_k} + \dots$$

Ограничиваясь первым членом разложения и учитывая, что:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta\left(\frac{\varepsilon}{\hbar} - \omega_k, t\right) d\varepsilon = \underbrace{\frac{\hbar}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 \xi}{\xi^2} d\xi}_{\pi} = \hbar, \quad (4.145)$$

Рис. 4.13. Графики функций $\delta\left(\frac{\varepsilon}{\hbar} - \omega_k, t\right)$ (штриховая линия) и $g(\varepsilon)$ (сплошная линия)



получаем

$$\langle |c_2(t)|^2 \rangle = 2\pi t \hbar g_k^2 n_{\bar{k}\lambda} g(\hbar\omega_k). \quad (4.146)$$

В результате имеем линейную зависимость по времени, которая справедлива лишь при временах t , удовлетворяющих ограничению

$$\langle |c_2(t)|^2 \rangle \ll 1, \quad (4.147)$$

так как $|c_1(t)|^2 \approx 1$, а $|c_2(t)|^2 + |c_1(t)|^2 = 1$.

Итак, условия применимости расчетов по теории возмущений в столкновительном режиме предполагают ограничения сверху и снизу на время t :

$$2\pi \hbar g_k^2 n_{\bar{k}\lambda} g(\hbar\omega_k) \ll 1/t \ll \Delta\varepsilon/\hbar. \quad (4.148)$$

Используя оценку (4.139) параметра g_k и учитывая, что значение $g(\hbar\omega_k) \sim 1/\Delta\varepsilon$ (для оценок заменяем функцию $g(\varepsilon)$ прямоугольной ступенькой шириной $\Delta\varepsilon$ и высотой $1/\Delta\varepsilon$), преобразуем неравенство (4.148):

$$\pi e^2 \langle n | \hat{E}^2 | n \rangle a_B / (2\hbar\Delta\varepsilon) \ll 1/t \ll \Delta\varepsilon/\hbar.$$

Отсюда заключаем, что приведенный расчет справедлив при сравнительно малых интенсивностях поля излучения.

Интересно, что формулу (4.146) для вероятности перехода $\langle |c_2(t)|^2 \rangle$ часто получают с помощью перехода к пределу $t \rightarrow \infty$ в соотношении (4.142). При этом функция $\delta(\varepsilon/\hbar - \omega_k, t)$, имеющая узкий и очень высокий максимум (см. рис. 4.13), переходит в дельта-функцию Дирака:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \delta\left(\frac{\varepsilon}{\hbar} - \omega_k, t\right) = \delta\left(\frac{\varepsilon}{\hbar} - \omega_k\right). \quad (4.149)$$

Благодаря наличию дельта-функции, интеграл по переменной ε в правой части равенства (4.142) легко вычисляется, и в результате получается верное выражение (4.146) для вероятности перехода.

Следует особо подчеркнуть, что в данной задаче переход к пределу $t \rightarrow \infty$ невозможен, поскольку все формулы справедливы только на промежутках времени $0 < t < \tau_{\text{столкн}}$. Замена функции классического математического анализа на обобщенную функцию (4.149) – лишь формальный прием, облегчающий вычисления. Проведенные нами более аккуратные вычисления служат его обоснованием. Формальный прием вычисления интегралов типа (4.142) основан на двух замечаниях:

1) «ширина» функции $g(\epsilon)$ больше «ширины» функции $\delta(\epsilon/\hbar - \omega_{k_2} t)$;

2) площадь под графиком «острой» функции $\delta(\epsilon/\hbar - \omega_{k_2} t)$ не зависит от времени.

Во всех задачах, которые рассмотрены далее, подобные условия выполнены. Поэтому для упрощения расчетов будем использовать формальный прием.

Далее нас интересует не сама вероятность перехода системы «атом + излучение» из состояния $|1, n_{\vec{k}\lambda}\rangle$ в состояние $|2, n_{\vec{k}\lambda} - 1\rangle$, а вероятность такого перехода в единицу времени:

$$\frac{d}{dt} \langle |c_2(t)|^2 \rangle = \frac{\langle |c_2(t)|^2 \rangle}{t} = 2\pi\hbar g_k^2 n_{\vec{k}\lambda} g(\hbar\omega_k) = \frac{\pi e^2 \omega_k}{\epsilon_0 V} n_{\vec{k}\lambda} g(\hbar\omega_k) (\vec{D}_{12} \cdot \vec{e}_{\vec{k}\lambda})^2. \quad (4.150)$$

Скорость перехода (4.150), к счастью, не зависит от времени, поэтому ее расчет по теории возмущений дает хорошие результаты.

Для завершения расчета усредним найденную скорость перехода (4.150) по случайным ориентациям атома. Пусть вектор дипольного момента атома $\vec{D}_{12}$ лежит в пределах телесного угла $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$, где θ – угол между вектором $\vec{D}_{12}$ и единичным вектором поляризации электромагнитной волны $\vec{e}_{\vec{k}\lambda}$, а угол φ задает положение проекции вектора $\vec{D}_{12}$ в плоскости, перпендикулярной вектору $\vec{e}_{\vec{k}\lambda}$ (рис. 4.14).

Поскольку полный телесный угол равен 4π , то среднее значение $\cos^2\theta$ при равновероятных ориентациях вектора $\vec{D}_{12}$ определяется формулой

$$\langle \cos^2\theta \rangle = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \cos^2\theta \sin\theta d\theta = \frac{1}{3}.$$

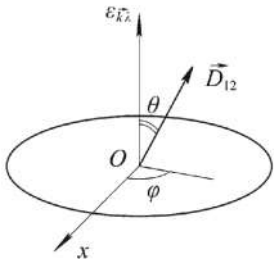


Рис. 4.14. Вектор $\vec{D}_{12}$ в сферической системе координат

Поэтому усредненная (по ориентациям вектора $\vec{D}_{12}$) скорость перехода атома из основного состояния в возбужденное за счет поглощения одного фотона из пучка, содержащего $n_{\vec{k}\lambda}$ фотонов, имеет вид

$$W_{1 \rightarrow 2} = \frac{\pi e^2 \omega_k}{\epsilon_0 V} |\vec{D}_{12}|^2 \langle \cos^2 \theta \rangle n_{\vec{k}\lambda} g(\hbar \omega_k) = \frac{\pi e^2 \omega_k}{3 \epsilon_0 V} |\vec{D}_{12}|^2 n_{\vec{k}\lambda} g(\hbar \omega_k). \quad (4.151)$$

Результат (4.151) получен для пучка фотонов, начальное состояние которых есть $|1, n_{\vec{k}\lambda}\rangle$. В таком состоянии число фотонов точно задано. На самом деле можно показать, что для пучка фотонов в общем квантово-механическом состоянии результат также справедлив, только под величиной $n_{\vec{k}\lambda}$ следует понимать среднее число фотонов.

В частности, при большом числе фотонов результат справедлив для когерентных состояний, которые соответствуют электромагнитной волне классической физики. Для когерентных состояний можно переписать результат в терминах классической теории Максвелла. Более того, можно обобщить его на случай, когда электромагнитная волна распространяется через среду, содержащую много атомов в основном состоянии.

Величине $\hbar n_{\vec{k}\lambda} \omega_k / V$ в теории Максвелла соответствует средняя энергия электромагнитной волны в единице объема среды. Если эту энергию умножить на скорость света в среде $\tilde{c}$, получим интенсивность излучения I (средний поток энергии через единичную площадку, перпендикулярную направлению распространения волны):

$$I = \hbar \omega_k n_{\vec{k}\lambda} \tilde{c} / V.$$

В изотропных средах для сравнительно слабых электромагнитных полей, медленно изменяющихся во времени и пространстве, справедливы простейшие материальные уравнения:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon \vec{E}, \quad \vec{B} = \mu_0 \mu \vec{H},$$

где $\epsilon, \mu = \text{const}$ – относительные диэлектрическая и магнитная проницаемости среды. В этом случае скорость света в среде определяется формулой $\tilde{c} = c / \sqrt{\epsilon \mu}$, где $c = (\epsilon_0 \mu_0)^{-1/2}$ – скорость света в вакууме. Величину $n = \sqrt{\epsilon \mu}$ называют показателем преломления среды. В немагнитных средах, которые мы далее только и рассматриваем, $\mu = 1$, $n = \sqrt{\epsilon} > 1$.

Кроме того, чтобы учесть влияние среды, в формуле (4.151) для скорости перехода $W_{1 \rightarrow 2}$ следует заменить фундаментальную постоянную вакуума ϵ_0 на диэлектрическую проницаемость среды $\epsilon_0 \epsilon$.

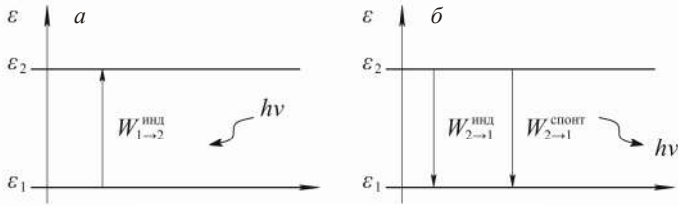


Рис. 4.15. Индуцированный полем электромагнитной волны переход атома из основного состояния в возбужденное (а), индуцированный и спонтанный переходы атома из возбужденного состояния в основное (б)

В результате скорость перехода одного из атомов среды из основного состояния в возбужденное в результате его взаимодействия с электромагнитной волной, распространяющейся через среду, примет вид (рис. 4.15,а)

$$W_{1 \rightarrow 2} = \frac{\pi e^2 |\bar{D}_{12}|^2}{3\epsilon_0 \epsilon \hbar \tilde{c}} I g(\hbar\omega_k). \quad (4.152)$$

Далее классическую теорию распространения электромагнитных волн в среде обсудим подробнее и покажем, как обобщить приведенные в этом разделе формулы на случай учета временной дисперсии среды, которая играет важную роль в лазерах.

Взаимодействие атома в основном состоянии с тепловым излучением

Напомним, что Эйнштейн постулировал следующие формулы для вероятностей переходов за одну секунду отдельного атома, находящегося в равновесии с тепловым излучением:

$$W_{2 \rightarrow 1} = B\rho(\nu) + A, \quad W_{1 \rightarrow 2} = B\rho(\nu).$$

Рассмотрим двухуровневый атом, взаимодействующий со всеми модами квазинепрерывного спектра теплового излучения, и найдем выражение для коэффициента Эйнштейна B . Для этого следует вернуться к исходной формуле (4.141) для вероятности перехода атома из состояния $|1\rangle$ в состояние $|2\rangle$, которую для дальнейшего анализа запишем в виде

$$\frac{|c_2(t)|^2}{t} = \frac{\pi e^2 \omega_k n_{\vec{k}\lambda}}{\epsilon_0 V \hbar} (\bar{D}_{12} \cdot \vec{e}_{\vec{k}\lambda})^2 \delta\left(\frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\hbar} - \omega_k, t\right). \quad (4.153)$$

Для получения необходимого результата сделаем следующее.

А. Как и ранее, усредним величину $(\vec{D}_{12} \cdot \vec{e}_{\vec{k}\lambda})^2$ по различным положениям вектора $\vec{D}_{12}$ относительно вектора поляризации $\vec{e}_{\vec{k}\lambda}$ отдельной моды излучения. Это приводит к замене

$$(\vec{D}_{12} \cdot \vec{e}_{\vec{k}\lambda})^2 \rightarrow \frac{|\vec{D}_{12}|^2}{3}.$$

Б. Напомним, что $\rho(\nu)d\nu$ – это энергия единицы объема теплового излучения с частотами из интервала $(\nu, \nu + d\nu)$. Пусть V – объем полости с тепловым излучением. Тогда в полости в интервале частот $(\nu, \nu + d\nu)$ сосредоточена энергия излучения $V\rho(\nu)d\nu$. Поскольку рассматриваемый нами атом взаимодействует со всеми модами теплового излучения, в формуле (4.153) следует произвести замену: $\omega_k \rightarrow 2\pi\nu$, $\hbar\omega_k n_{\vec{k}\lambda} \rightarrow V\rho(\nu)d\nu$ и проинтегрировать результат по всем возможным частотам от 0 до ∞ . После перечисленных операций формула для скорости перехода атома из состояния $|1\rangle$ в состояние $|2\rangle$ примет вид

$$W_{1 \rightarrow 2} = \frac{|c_2(t)|^2}{t} = \frac{\pi e^2}{3\epsilon_0 \hbar^2} |\vec{D}_{12}|^2 \int_0^\infty d\nu \rho(\nu) \delta\left[\frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\hbar} - 2\pi\nu, t\right]. \quad (4.154)$$

В. Для приближенного вычисления интеграла формально аппроксимируем величину $\delta\left[\frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\hbar} - 2\pi\nu, t\right]$ не зависящей от времени дельта-функцией Дирака:

$$\delta\left[\frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\hbar} - 2\pi\nu, t\right] = \frac{1}{2\pi} \delta\left(\nu - \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{h}\right). \quad (4.155)$$

Обоснование такой процедуры остается прежним. При записи равенства (4.155) учли, что дельта-функция является четной функцией и удовлетворяет тождеству $\delta(ax) = \delta(x)/|a|$. После замены (4.155) интеграл легко вычисляется, и мы получаем окончательно

$$W_{1 \rightarrow 2} = \frac{e^2 |\vec{D}_{12}|^2}{6\epsilon_0 \hbar^2} \rho(\nu), \quad (4.156)$$

где $\nu = (\epsilon_2 - \epsilon_1)/h$.

Множитель, стоящий в правой части формулы (4.156) перед спектральной плотностью теплового излучения $\rho(\nu)$, – это искомый ко-

эффицент Эйнштейна, отвечающий за индуцированный переход атома из основного состояния в возбужденное:

$$B = \frac{e^2 |\bar{D}_{12}|^2}{6\hbar^2 \varepsilon_0}. \quad (4.157)$$

Взаимодействие атома в возбужденном состоянии с электромагнитной волной

Рассмотрим теперь энергетические переходы атома из возбужденного состояния в основное в результате его взаимодействия с одной электромагнитной модой, содержащей $n_{\vec{k}\lambda}$ фотонов.

Подставим приближение (4.126) в уравнение Шредингера (4.124):

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} (c_1(t) |1, n_{\vec{k}\lambda} + 1\rangle + c_2(t) |2, n_{\vec{k}\lambda}\rangle) (\hat{H}_0 + \hat{H}_{вз}) = \\ = (c_1(t) |1, n_{\vec{k}\lambda} + 1\rangle + c_2(t) |2, n_{\vec{k}\lambda}\rangle). \end{aligned} \quad (4.158)$$

Скалярно умножим уравнение (4.158) на $\langle 2, n_{\vec{k}\lambda} |$ и $\langle 1, n_{\vec{k}\lambda} + 1 |$. Используя формулы (4.125), (4.126), (4.127), получаем систему дифференциальных уравнений для расчета функций $c_{1,2}(t)$:

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_2(t) = (\varepsilon_2 + \hbar\omega_k n_{\vec{k}\lambda}) c_2(t) + i\hbar g_{\vec{k}} \sqrt{n_{\vec{k}\lambda} + 1} c_1(t), \\ i\hbar \frac{\partial}{\partial t} c_1(t) = [\varepsilon_1 + \hbar\omega_k (n_{\vec{k}\lambda} + 1)] c_1(t) - i\hbar g_{\vec{k}} \sqrt{n_{\vec{k}\lambda}} c_2(t), \end{aligned} \quad (4.159)$$

которую следует решать при начальном условии $c_2(0) = 1$, $c_1(0) = 0$.

Легко видеть, что систему (4.159), а значит, и ее решение, можно получить из системы (4.132) формальной заменой:

$$\begin{aligned} c_2(t) \rightarrow c_1(t), \quad c_1(t) \rightarrow c_2(t), \quad \varepsilon_1 + \hbar\omega_k n_{\vec{k}\lambda} \rightarrow \varepsilon_2 + \hbar\omega_k n_{\vec{k}\lambda}, \\ \varepsilon_2 + \hbar\omega_k (n_{\vec{k}\lambda} - 1) \rightarrow \varepsilon_1 + \hbar\omega_k (n_{\vec{k}\lambda} + 1), \quad g_{\vec{k}} \sqrt{n_{\vec{k}\lambda}} \rightarrow -g_{\vec{k}} \sqrt{n_{\vec{k}\lambda} + 1}. \end{aligned}$$

Поэтому формула для вероятности перехода атома из возбужденного состояния в основное должна иметь вид

$$|c_1(t)|^2 = 4g_{\vec{k}}^2 (n_{\vec{k}\lambda} + 1) \beta^{-2} \sin^2 \frac{\beta t}{2} \approx 2\pi t g_{\vec{k}}^2 (n_{\vec{k}\lambda} + 1) \delta\left(\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\hbar} - \omega_k, t\right). \quad (4.160)$$

Появление нового множителя $(n_{\bar{k}\bar{l}} + 1)$ в формуле (4.160) вместо прежнего $n_{\bar{k}\bar{l}}$ связано с некоммутативностью операторов $\hat{a}_{\bar{k}\bar{l}}^+$, $\hat{a}_{\bar{k}\bar{l}}$. Когда электромагнитное поле некантовано, дополнительная единица не появляется.

Множитель $(n_{\bar{k}\bar{l}} + 1)$ дает два слагаемых в выражении для вероятности перехода атома из возбужденного состояния в основное. Слагаемое, линейное по $n_{\bar{k}\bar{l}}$, соответствует индуцированным переходам атома. Расчет скорости вынужденных переходов $W_{2 \rightarrow 1}^{\text{инд}}$ идентичен вычислению скорости $W_{1 \rightarrow 2}^{\text{инд}}$ которое приведено в предыдущем разделе. Мы получаем $W_{2 \rightarrow 1}^{\text{инд}} = W_{1 \rightarrow 2}^{\text{инд}}$.

В случае взаимодействия атома не с одной электромагнитной модой, а с тепловым излучением, этот результат подтверждает гипотезу Эйнштейна о том, что скорость индуцированных тепловым излучением переходов атома из основного состояния в возбужденное имеет такую же форму записи, что и скорость обратных вынужденных переходов атома.

Вернемся к взаимодействию атома с электромагнитной волной. Интересно, что фотон, родившийся при индуцированном излучении, имеет точно такие же значения частоты, волнового вектора, поляризации, как у имевшихся до излучения фотонов электромагнитной волны. Более того, новый фотон коррелирован по фазе с фотонами волны. Это важно, так как открывает принципиальную возможность генерирования мощных электромагнитных импульсов с одинаковыми поляризациями и волновыми векторами всех фотонов в импульсе. Для этого достаточно пропустить через среду, все атомы которой находятся в возбужденном состоянии $|2\rangle$, слабую линейно-поляризованную волну с частотой $\nu = (\epsilon_2 - \epsilon_1)/\hbar$. Под действием волны атомы среды лавинообразно перейдут в состояние $|1\rangle$ и обогатят исходный импульс фотонами одной энергии, одной поляризации и одного направления распространения.

Слагаемое в формуле (4.160), не зависящее от числа фотонов $n_{\bar{k}\bar{l}}$, соответствует спонтанному излучению. Такие переходы происходят даже при полном отсутствии какого-либо внешнего излучения. Они инициированы взаимодействием атома с нулевыми колебаниями электромагнитного вакуума. Только квантовая теория смогла теоретически описать спонтанное излучение. Спонтанно излученный фотон может иметь любую ориентацию волнового вектора, произвольную поляризацию и случайную фазу. В этом отношении он существенно отличается от фотонов вынужденного излучения.

Вычисление коэффициента Эйнштейна A

Вычислим коэффициент Эйнштейна A , определяющий вероятность спонтанного перехода атома за одну секунду из возбужденного состояния в основное в отсутствие фотонов в полости. Поскольку нас интересуют спонтанные переходы атома из возбужденного состояния в основное в отсутствие излучения, положим в формуле (4.160) $n_{\vec{k}\lambda} = 0$ и перепишем ее в форме, удобной для дальнейшего анализа:

$$\frac{|c_1(t)|^2}{t} = \frac{\pi e^2 \omega_k}{\epsilon_0 V \hbar} (\vec{D}_{12} \cdot \vec{e}_{\vec{k}\lambda})^2 \delta\left(\frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\hbar} - \omega_k, t\right). \quad (4.161)$$

Электромагнитные моды, появляющиеся в полости в результате спонтанного излучения атома, могут занимать только разрешенные энергетические состояния. Число их для мод с частотами из интервала $(\nu, \nu + d\nu)$ определяется формулой

$$VD(\nu)d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} V d\nu, \quad (4.162)$$

где V – объем полости. Для вычисления скорости спонтанного перехода $W_{2 \rightarrow 1}^{\text{спонт}}$ следует проделать следующие преобразования формулы (4.161).

1. Как и ранее, усреднить величину $(\vec{D}_{12} \cdot \vec{e}_{\vec{k}\lambda})^2$ по различным ориентациям вектора $\vec{D}_{12}$ относительно вектора поляризации $\vec{e}_{\vec{k}\lambda}$ отдельной моды излучения. Это приводит к замене

$$(\vec{D}_{12} \cdot \vec{e}_{\vec{k}\lambda})^2 \rightarrow \frac{|\vec{D}_{12}|^2}{3}.$$

2. Для получения полной скорости спонтанных переходов $W_{2 \rightarrow 1}^{\text{спонт}}$ необходимо заменить ω_k на $2\pi\nu$, умножить формулу (4.161) на число разрешённых фотонных состояний (4.162), содержащихся в интервале частот $(\nu, \nu + d\nu)$, и проинтегрировать по частотам в пределах от 0 до ∞ . В результате получим

$$W_{2 \rightarrow 1}^{\text{спонт}} = \frac{\langle |c_1(t)|^2 \rangle}{t} = \frac{16\pi^3 e^2}{3\epsilon_0 \hbar c^3} |\vec{D}_{12}|^2 \int_0^\infty d\nu \nu^3 \delta\left[\frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\hbar} - 2\pi\nu, t\right].$$

3. Для приближенного вычисления интеграла формально аппроксимируем величину $\delta\left[\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\hbar} - 2\pi\nu, t\right]$ не зависящей от времени дельта-функцией:

$$\delta\left[\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\hbar} - 2\pi\nu, t\right] = \frac{1}{2\pi} \delta\left(\nu - \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{h}\right).$$

В результате формула для скорости спонтанного перехода имеет вид

$$W_{2 \rightarrow 1}^{\text{спонт}} = \frac{8(\pi e)^2 \nu^3}{3\varepsilon_0 \hbar c^3} |\bar{D}_{12}|^2, \quad (4.163)$$

где $\nu = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/h$. Это и есть эйнштейновский коэффициент:

$$A = 1/t_{\text{спонт}} = W_{2 \rightarrow 1}^{\text{спонт}}.$$

Для теплового излучения в полости найдем отношение теоретически вычисленных коэффициентов A, B :

$$\frac{A}{B} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3}.$$

Результат в точности совпал с отношением феноменологических коэффициентов A, B , которое постулировано Эйнштейном для получения формулы Планка.

4.10. ПОГЛОЩЕНИЕ И УСИЛЕНИЕ НАПРАВЛЕННОГО ПЛОСКОПАРАЛЛЕЛЬНОГО ПОТОКА ИЗЛУЧЕНИЯ ВЕЩЕСТВОМ

Выше показано, что отдельный двухуровневый атом среды под действием внешнего электромагнитного поля вынужден совершать переходы между своими состояниями, и скорости индуцированных переходов одинаковы:

$$W_{1 \rightarrow 2} = W_{2 \rightarrow 1} = \frac{\pi e^2 |\bar{D}_{12}|^2}{3\tilde{\varepsilon} \varepsilon_0 \hbar} I g(\hbar\omega_k) \equiv W^{\text{инд}}. \quad (4.164)$$

В такой форме записи экспериментально проверить соотношение (4.164) крайне трудно, так как для вычисления квадрата модуля матричного элемента $|\bar{D}_{12}|^2$ необходимо знать волновую функцию многоэлектронного атома. Вместе с тем скорость спонтанного перехода

связана со временем жизни возбужденного атома относительно спонтанного перехода: $W_{2 \rightarrow 1}^{\text{спонт}} = A = 1/t_{\text{спонт}}$, которое легко измерить экспериментально.

Мы теоретически вычислили коэффициент Эйнштейна A (4.163), и, следовательно, время жизни атома $t_{\text{спонт}}$ в вакууме. Время жизни атома в изотропной среде без дисперсии получится из времени жизни атома в вакууме формальной заменой: $c \rightarrow \tilde{c}$, $\varepsilon_0 \rightarrow \varepsilon\varepsilon_0$. В результате приходим к выражению, определяющему время жизни возбуждённого атома $t_{\text{спонт}}$ в среде,

$$t_{\text{спонт}}^{-1} = \frac{8\pi^2 e^2 v^3 |\bar{D}_{12}|^2}{3\tilde{c}^3 \varepsilon \varepsilon_0 \hbar}. \quad (4.165)$$

Комбинируя соотношения (4.164) и (4.165), получаем удобную для экспериментальной проверки формулу для скоростей индуцированных полем переходов атома среды:

$$W_{\text{инд}} = \frac{\tilde{\lambda}^3 g(\hbar\omega_k)}{8\pi \tilde{c} t_{\text{спонт}}} I, \quad (4.166)$$

где $\tilde{\lambda} = \tilde{c}/v$ – длина волны излучения в среде. Далее покажем, как обобщить соотношение (4.166) на случай изотропных немагнитных сред с временной дисперсией.

В формуле (4.166) функция формы линии $g(\varepsilon)$ моделирует процессы, делающие разность энергий $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$ атома неопределенной. При конкретных расчетах в качестве функции формы линии выбирают либо лоренцеву, либо гауссову кривую.

Наиболее распространенные механизмы, определяющие форму линии, – это столкновения атомов среды друг с другом или же спонтанные переходы атома в другие, не учтенные в нашем расчете состояния (квантово-механических состояний у атома не обязательно два). Такие процессы хорошо моделируются лоренцевой линией (рис. 4.16):

$$g(\varepsilon) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{\Delta\varepsilon}{2} \right) \frac{1}{(\varepsilon - \varepsilon_0)^2 + (\Delta\varepsilon/2)^2}. \quad (4.167)$$

Величина $\Delta\varepsilon$, называемая условной шириной кривой, зависит от концентрации сталкивающихся атомов.

Кроме указанных процессов, возможно еще доплеровское уширение линий, обусловленное тепловым движением атомов. Это уши-

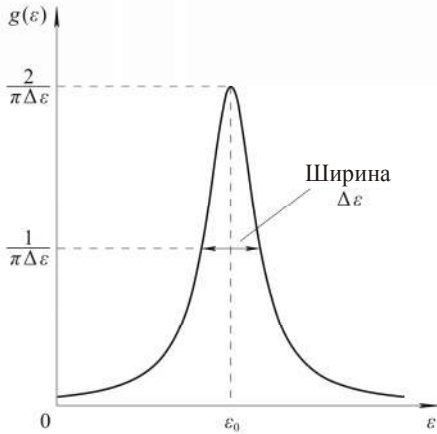


Рис. 4.16. Лоренцева функция формы линии

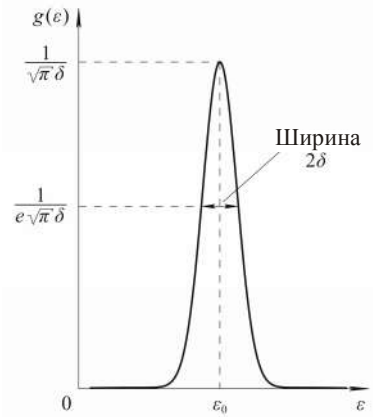


Рис. 4.17. Гауссова функция формы линии

рение лучше моделируется гауссовой функцией, не зависящей от концентрации сталкивающихся атомов (рис. 4.17):

$$g(\varepsilon) = \frac{1}{\delta\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{(\varepsilon - \varepsilon_0)^2}{\delta^2}\right). \quad (4.168)$$

Площади под обеими кривыми (4.167), (4.168) равны единице, поэтому высота их максимумов тем больше, чем меньше ширина линии. Гауссова линия более острая по сравнению с лоренцевой и быстрее спадает при $|\varepsilon| \rightarrow \infty$. При любых механизмах ширина линии пропорциональна $\sqrt{T}$.

Пусть действуют два статистически независимых механизма уширения линий, приводящих по отдельности к формам линий $\varphi_1(\varepsilon)$ и $\varphi_2(\varepsilon)$. Тогда за функцию формы результирующей линии принимают свертку

$$\varphi(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{+\infty} dx \varphi_1(x) \varphi_2(\varepsilon + \varepsilon_0 - x). \quad (4.169)$$

Здесь $\omega_0 = \varepsilon_0 / \hbar$ – общая центральная частота для двух распределений.

Обсудим теперь, что произойдет, когда плоская электромагнитная волна с интенсивностью I и частотой ν проходит через среду, атомы которой распределены по уровням энергий ε_1 и ε_2 ($\varepsilon_2 > \varepsilon_1$, $\nu \approx$

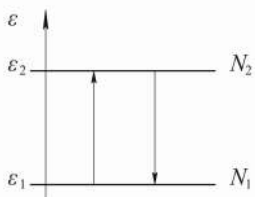


Рис. 4.18. Двухуровневая система энергетических переходов

$\approx \varepsilon_2 - \varepsilon_1$). Пусть в единице объема N_1 атомов находятся в состоянии с энергией ε_1 , а N_2 имеют энергию ε_2 , среда не обязательно равновесная (рис. 4.18).

Число переходов типа $|2\rangle \rightarrow |1\rangle$, совершаемых атомами в единицу времени под действием электромагнитной волны, равно

$$N_{2 \rightarrow 1} = N_2 W^{\text{инд}}.$$

Число противоположных переходов ($|1\rangle \rightarrow |2\rangle$) определится выражением

$$N_{1 \rightarrow 2} = N_1 W^{\text{инд}}.$$

Разность $(N_1 - N_2)W^{\text{инд}}$ дает избыток числа переходов вверх над числом переходов вниз (см. рис. 4.18). При каждом переходе вверх электромагнитная волна теряет фотон с энергией $\hbar\nu = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$, а при каждом переходе вниз – приобретает один фотон. Полная энергия, приобретаемая электромагнитной волной в единицу времени, равна

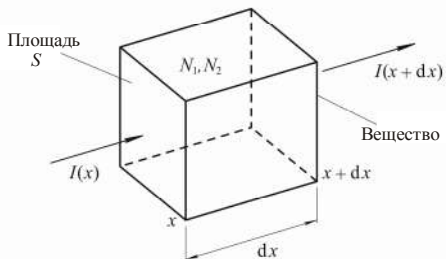
$$-\hbar\nu(N_1 - N_2)W^{\text{инд}}. \quad (4.170)$$

Подсчитаем то же самое иначе. Рассмотрим малый объем вещества в форме кубика, изображенного на рис. 4.19. Пусть электромагнитная волна с интенсивностью $I(x)$ падает нормально на грань кубика (с координатой x) и выходит через противоположную грань (с координатой $x + dx$), имея интенсивность $I(x + dx)$. В стационарных условиях прирост мощности электромагнитной волны в объеме кубика равен

$$S[I(x + dx) - I(x)] = \frac{dI}{dx} S dx,$$

Рис. 4.19. Баланс мощности излучения для бесконечно малого объема вещества.

Мощность $\hbar\nu(N_1 - N_2)W^{\text{инд}}Sdx$, передаваемая полем электромагнитного излучения атомам вещества, должна быть равна уменьшению мощности проходящей волны



где S – площадь боковой грани кубика. Вместе с тем этот прирост, согласно формуле (4.170), равен $-h\nu(N_1 - N_2)W^{\text{инд}}Sdx$. Таким образом, приходим к уравнению

$$\frac{dI}{dx} = -h\nu(N_1 - N_2)W^{\text{инд}}.$$

Подставляя в правую часть этого уравнения явное выражение для скорости индуцированных переходов (4.166), получаем

$$\frac{dI}{dx} = -(N_1 - N_2) \frac{(\tilde{\lambda})^2 h}{8\pi t_{\text{спонт}}} g(h\nu) I. \quad (4.171)$$

Обсудим два случая (рис. 4.20).

Случай 1. Среда находится в тепловом равновесии. До прохождения через среду электромагнитной волны отношение населенностей атомных уровней определяется больцмановским множителем:

$$\frac{N_2}{N_1} = \exp\left(-\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{k_B T}\right).$$

Отсюда следует, что $N_2 < N_1$. При прохождении волны изменения чисел N_2, N_1 настолько малы, что можно считать $N_1, N_2 \approx \text{const}$. Тогда уравнение (4.171) нетрудно проинтегрировать:

$$I(x) = I(0)\exp(-\alpha x),$$

где

$$\alpha = (N_1 - N_2) \frac{(\tilde{\lambda})^2 h}{8\pi t_{\text{спонт}}} g(h\nu) > 0. \quad (4.172)$$

Таким образом, все термодинамически равновесные среды поглощают энергию. С помощью квантовой теории мы вычислили коэффициент поглощения α (4.172).

Случай 2. Среда находится в неравновесном состоянии с инверсной населенностью: $N_2 > N_1$. Волна, проходящая через среду с инверсной населенностью, будет не ослабляться, а усиливаться. Поэтому вместо коэффициента поглощения α вводят коэффициент усиления γ :

$$\gamma = (N_2 - N_1) \frac{(\tilde{\lambda})^2 h}{8\pi t_{\text{спонт}}} g(h\nu) > 0. \quad (4.173)$$

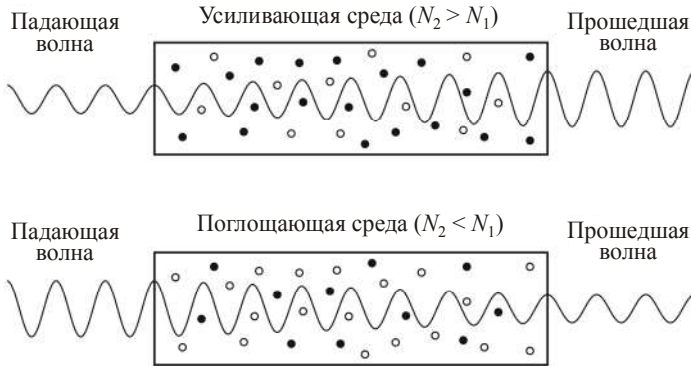


Рис. 4.20. Усиление распространяющейся электромагнитной волны в среде с инверсией населенности (а) и ее поглощение в среде с обычной (б) населенностью уровней. Черные кружки – атомы в возбужденном состоянии, светлые кружки – в основном состоянии

Числа N_1 , N_2 претерпевают значительные изменения при прохождении волны через среду, поэтому уравнение (4.171) нельзя проинтегрировать. Полная теория должна содержать дополнительные уравнения, учитывающие изменения населенностей N_1 , N_2 .

4.11. ПОНЯТИЕ О ВРЕМЕННОЙ И ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ДИСПЕРСИЯХ СРЕДЫ

Далее будем рассматривать немагнитные среды и предполагать, что внешние заряды и токи в среде отсутствуют, т. е. мы имеем дело с диэлектриками. Тогда система уравнений Максвелла для электромагнитного поля в среде упрощается и принимает вид

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \vec{B} &= 0, \quad \operatorname{div} \vec{D} = 0, \\ \vec{B} &= \mu_0 \vec{H}, \quad \vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}, \\ \operatorname{rot} \vec{E} &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad \operatorname{rot} \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}. \end{aligned} \quad (4.174)$$

В отличие от задачи о распространении электромагнитной волны в вакууме, теперь система (4.174) не является замкнутой и должна быть дополнена материальными уравнениями, связывающими вектор дипольного момента единицы объема среды $\vec{P}$ с напряженностью электрического поля $\vec{E}$. Установление такой связи – задача

микроскопической теории, однако некоторые выводы можно получить, не прибегая к микротeorии, а затем связать их с нею.

Если внешнее электрическое поле $\vec{E}$ мало по сравнению с внутренними околоатомными полями, то можно ограничиться линейным соотношением между полями $\vec{E}$ и $\vec{P}$, которое, в общем случае, должно иметь вид:

$$P_i = \int_{-\infty}^t dt' \int d^3\vec{r}' \alpha_{ij}(\vec{r}, \vec{r}', t, t') E_j(\vec{r}', t'). \quad (4.175)$$

Формула (4.175) учитывает то обстоятельство, что взаимосвязь между $\vec{E}$ и $\vec{P}$ нелокальна: дипольный момент в точке с радиус-вектором $\vec{r}$ в момент времени t определяется значениями координат из некоторой пространственной области около этой точки (*пространственная дисперсия*) и зависит от времен, предшествующих моменту t .

Расстановка пределов интегрирования по времени t' в формуле (4.175) учитывает принцип причинности: поле $\vec{P}(\vec{r}, t)$ в момент времени t подготовлено событиями, которые произошли либо ранее, либо в тот же момент. *Временная дисперсия среды* состоит в том, что в случае быстропротекающих процессов при вычислении дипольного момента несправедлива связь между полями $\vec{E}$ и $\vec{P}$ в один и тот же момент.

Пусть свойства среды неизменны во времени, тогда любой процесс в ней не должен зависеть от начала отсчета времени. Учитывая однородность времени, получаем

$$\alpha_{ij}(\vec{r}, \vec{r}', t, t') = \alpha_{ij}(\vec{r}, \vec{r}', t - t').$$

Если среда еще и пространственно однородна, то

$$\alpha_{ij}(\vec{r}, \vec{r}', t, t') = \alpha_{ij}(\vec{r} - \vec{r}', t - t').$$

Далее ограничимся рассмотрением локальной связи по пространственным координатам, когда $\alpha_{ij}(\vec{r} - \vec{r}', t - t') = \alpha_{ij}(t - t') \delta^3(\vec{r} - \vec{r}')$. Это справедливо для полей, медленно меняющихся в пространстве. Тогда связь дипольного момента с напряженностью электрического поля имеет вид

$$P_i(\vec{r}, t) = \int_{-\infty}^t dt' \alpha_{ij}(t - t') E_j(\vec{r}, t'). \quad (4.176)$$

В формуле (4.176) сохранена нелокальная (интегральная) связь по времени. Физический смысл такой связи – запаздывание откликов среды на внешнее поле, его последствие. Именно временная дисперсия среды играет основную роль при теоретическом описании лазеров. Проявление временной дисперсии среды в лазерах вызвано, в конечном счете, тем, что разность уровней энергии атомов среды связана с частотой электромагнитной волны, распространяющейся в среде, соотношением $\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \hbar\nu$. Это ведет к резонансному отклику среды на поле электромагнитной волны, при котором все эффекты последствия поля резко усиливаются.

Кроме того, для упрощения дальнейшего анализа предположим, что среда изотропна. Тогда $\alpha_{ij}(t-t') = \delta_{ij}\alpha(t-t')$ и материальное уравнение, связывающее поля $\vec{E}$ и $\vec{P}$, приобретает простой вид

$$P_i(\vec{r}, t) = \int_{-\infty}^t dt' \alpha(t-t') E_i(\vec{r}, t'). \quad (4.177)$$

Задача о распространении электромагнитного поля в среде сводится к задаче о распространении плоских монохроматических волн ввиду свойства полноты их набора. Для монохроматических волн зависимость поля $\vec{E}$ от времени имеет вид

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r}, \omega) \exp(-i\omega t) + \text{c.c.} \quad (4.178)$$

В формуле (4.178) пока не указываем явную зависимость поля электромагнитной волны от пространственных координат. Подставим (4.178) в формулу (4.177) и запишем результат в векторной форме:

$$\begin{aligned} \vec{P}(\vec{r}, t) &= \int_{-\infty}^t dt' \alpha(t-t') (\vec{E}(\vec{r}, \omega) \exp(-i\omega t') + \text{c.c.}) = \\ &= \exp(-i\omega t) \int_{-\infty}^t dt' \alpha(t-t') \exp[-i\omega(t'-t)] \vec{E}(\vec{r}, \omega) + \text{c.c.} \equiv \\ &\equiv \exp(-i\omega t) \vec{P}(\vec{r}, \omega) + \text{c.c.} \end{aligned} \quad (4.179)$$

Вычислим отдельно интеграл по времени:

$$\int_{-\infty}^t dt' \alpha(t-t') \exp\{-i\omega(t'-t)\} = \hat{\Downarrow} \tau = t - t' \hat{\Downarrow} = - \int_{+\infty}^0 d\tau \exp(i\omega\tau) \alpha(\tau) =$$

$$= \int_0^{\infty} d\tau \exp(i\omega\tau) \alpha(\tau).$$

Обозначим через $\alpha(\omega)$ Фурье-компоненту функции отклика $\alpha(t)$:

$$\alpha(\omega) = \int_0^{\infty} d\tau \exp(i\omega\tau) \alpha(\tau).$$

Заметим, что, в силу вещественности функции $\alpha(\tau)$, справедливо равенство

$$\alpha^*(\omega) = \alpha(-\omega).$$

Согласно приведенным выкладкам, имеем

$$\vec{P}(\vec{r}, \omega) = \alpha(\omega) \vec{E}(\vec{r}, \omega). \quad (4.180)$$

Поскольку $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$, то для поля $\vec{D}(\vec{r}, t)$ получаем разложение

$$\vec{D}(\vec{r}, t) = \vec{D}(\vec{r}, \omega) \exp(-i\omega t) + \text{c.c.},$$

где

$$\vec{D}(\vec{r}, \omega) = \epsilon_0 \vec{E}(\vec{r}, \omega) + \vec{P}(\vec{r}, \omega) = \epsilon_0 \vec{E}(\vec{r}, \omega) + \alpha(\omega) \vec{E}(\vec{r}, \omega),$$

или, что эквивалентно,

$$\vec{D}(\vec{r}, \omega) = \epsilon_0 \epsilon(\omega) \vec{E}(\vec{r}, \omega), \quad (4.181)$$

где $\epsilon_0 \epsilon(\omega) = \epsilon_0 + \alpha(\omega)$.

Таким образом, между Фурье-компонентами $\vec{D}(\vec{r}, \omega)$ и $\vec{E}(\vec{r}, \omega)$ связь (4.181) по-прежнему локальна, но $\epsilon(\omega)$ – функция комплексная. Обсудим, к каким последствиям это ведет.

Решение уравнений Максвелла

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \vec{B} &= 0, \quad \operatorname{div} \vec{D} = 0, \\ \vec{B} &= \mu_0 \vec{H}, \quad \vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \int_{-\infty}^t dt' \alpha(t-t') \vec{E}(\vec{r}, t'), \\ \operatorname{rot} \vec{E} &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad \operatorname{rot} \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \end{aligned} \quad (4.182)$$

будем искать в виде разложения по плоским монохроматическим волнам (уже явно выделяя зависимость от пространственных координат):

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0(\omega) \exp[-i\omega t + i\vec{k} \cdot \vec{r}] + \text{c.c.}, \quad (4.183)$$

$$\vec{H}(\vec{r}, t) = \vec{H}_0(\omega) \exp[-i\omega t + i\vec{k} \cdot \vec{r}] + \text{c.c.} \quad (4.184)$$

Подставляя выражения (4.183) и (4.184) в систему интегродифференциальных уравнений (4.182) и приравнявая коэффициенты при линейно-независимых гармониках (экспонентах), получаем систему алгебраических уравнений

$$(\vec{k} \cdot \vec{E}_0) = 0, \quad \uparrow \text{ от } \text{div} \vec{D} = 0 \quad \downarrow, \quad (4.185a)$$

$$(\vec{k} \cdot \vec{H}_0) = 0, \quad \uparrow \text{ от } \text{div} \vec{B} = 0 \quad \downarrow, \quad (4.185б)$$

$$[\vec{k} \times \vec{H}_0] = -\omega \varepsilon_0 \varepsilon(\omega) \vec{E}_0, \quad \uparrow \text{ от } \text{rot} \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad \downarrow, \quad (4.185в)$$

$$[\vec{k} \times \vec{E}_0] = \mu_0 \omega \vec{H}_0, \quad \uparrow \text{ от } \text{rot} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad \downarrow. \quad (4.185г)$$

При записи формул (4.185) мы учли соотношение (4.181).

Векторно умножим уравнение (4.185в) на вектор $\vec{k}$:

$$\begin{aligned} [\vec{k} \times [\vec{k} \times \vec{H}_0]] &= \vec{k} \underbrace{(\vec{k} \cdot \vec{H}_0)}_{=0} - \vec{H}_0 \cdot \vec{k}^2 = -\omega \varepsilon_0 \varepsilon(\omega) [\vec{k} \times \vec{E}_0] = \\ &= \downarrow [\vec{k} \times \vec{E}_0] = \mu_0 \omega \vec{H}_0 \quad \downarrow = -\omega^2 \varepsilon_0 \mu_0 \varepsilon(\omega) \vec{H}_0. \end{aligned}$$

После сокращения на общий множитель, учитывая связь $c^2 = 1/\varepsilon_0 \mu_0$, получаем

$$k^2 = \frac{\omega^2 \varepsilon(\omega)}{c^2}. \quad (4.186)$$

Процессы в лазерах протекают при заданной вещественной частоте электромагнитной волны ω . При этом волновой вектор волны определяется законами электромагнетизма и свойствами среды и, согласно соотношению (4.186), оказывается комплексным при комплексной функции $\varepsilon(\omega)$.

Запишем $\sqrt{\varepsilon(\omega)}$ как

$$\sqrt{\varepsilon(\omega)} = \eta(\omega) + i\kappa(\omega), \quad (4.187)$$

тогда $k = \frac{\omega}{c} (\eta(\omega) + i\kappa(\omega))$.

Удобно ввести вещественный единичный вектор $\vec{n}$, указывающий направление распространения электромагнитной волны. При этом выражение для волнового вектора примет вид

$$\vec{k} = \frac{\omega}{c}(\eta + i\kappa)\vec{n}. \quad (4.188)$$

Пусть вещественный единичный вектор $\vec{e}$ характеризует поляризацию поля $\vec{E}$:

$$\vec{E}_0 = E_0(\omega)\vec{e}. \quad (4.189)$$

В силу равенства (4.185а), векторы $\vec{e}$ и $\vec{n}$ ортогональны.

Вектор $\vec{H}_0$ выразим через $\vec{E}_0$ из уравнения (4.185г):

$$\vec{H}_0 = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}}(\eta + i\kappa)[\vec{n} \times \vec{e}]E_0$$

или

$$\vec{H}_0 = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}}(\eta + i\kappa)[\vec{n} \times \vec{E}_0]. \quad (4.190)$$

Векторы $\vec{e}$, $[\vec{n} \times \vec{e}]$, $\vec{n}$ образуют правую тройку векторов (рис. 4.21).

Для пояснения полученного результата рассмотрим электромагнитную волну, распространяющуюся вдоль оси Ox ($\vec{n} = (1, 0, 0)$):

$$\begin{aligned} \vec{E}(\vec{r}, t) &= \vec{E}_0(\omega) \exp[-i\omega t + ikx] + \text{c.c.} = \\ &= \vec{E}_0(\omega) \exp\left[-i\omega t + \frac{i\omega\eta}{c}x - \frac{\omega\kappa}{c}x\right] + \text{c.c.} = \\ &= \vec{E}_0(\omega) \exp\left[-\frac{\alpha x}{2}\right] \exp[-i\omega t + ik_0 x] + \text{c.c.} \end{aligned}$$

В приведенной формуле величина $k_0 = \omega\eta/c = \omega/\tilde{c}$ имеет смысл вещественного волнового числа для электромагнитной волны в среде с дисперсией. Параметр $\tilde{c} = c/\eta$ описывает скорость волны, причем $\eta(\omega)$ – показатель прелом-

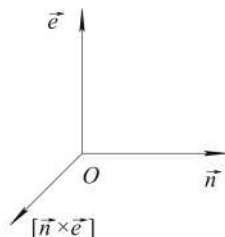


Рис. 4.21. Взаимная ориентация векторов $\vec{e}$, $[\vec{n} \times \vec{e}]$, $\vec{n}$. Векторы $\vec{e}$, $[\vec{n} \times \vec{e}]$ описывают поляризации полей $\vec{E}$ и $\vec{H}$. Вектор $\vec{n}$ характеризует направление распространения электромагнитной волны

ления среды с дисперсией. Параметр $\alpha = 2\omega k(\omega)/c$ характеризует затухание (рост) амплитуды волны при ее распространении вдоль оси Ox .

В макроскопической электродинамике поток энергии электромагнитной волны определяется как энергия, проходящая за одну секунду через единичную площадку, перпендикулярную направлению распространению волны. Поток энергии – это векторная физическая величина (*вектор Умова – Пойтинга*):

$$\vec{S} = [\vec{E} \times \vec{H}]. \quad (4.191)$$

Скалярное произведение $\vec{S} \cdot \vec{n}$ называют мгновенной интенсивностью излучения. Здесь $\vec{n}$ – единичный вектор направления распространения волны. Мгновенная плотность энергии электромагнитной волны определяется формулой

$$w = \frac{1}{2} [\vec{E} \cdot \vec{D} + \vec{B} \cdot \vec{H}]. \quad (4.192)$$

Приборы и глаз человека устроены так, что не успевают регистрировать быстро изменяющиеся во времени мгновенную интенсивность излучения и мгновенную плотность энергии электромагнитной волны. Регистрируются только средние по времени значения данных величин:

$$I \equiv \langle \vec{S} \cdot \vec{n} \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T dt \vec{S} \cdot \vec{n}, \quad (4.193)$$

$$W \equiv \langle w \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T w dt, \quad (4.194)$$

где $T = 2\pi/\omega$ – период колебаний. Среднюю по времени мгновенную интенсивность излучения называют просто *интенсивностью излучения* и обозначают буквой I .

Учитывая поляризации полей (4.183), (4.184) и соотношение $[\vec{e} \times (\vec{n} \times \vec{e})] = \vec{n}$, формулу (4.191) для потока энергии электромагнитной волны запишем в виде

$$\vec{S} = \vec{n} E(\vec{r}, t) H(\vec{r}, t), \quad (4.195)$$

где

$$E(\vec{r}, t) = E(\vec{r}, \omega) \exp(-i\omega t) + \text{с.с.}, \quad E(\vec{r}, \omega) = E_0(\omega) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}), \quad (4.196)$$

$$H(\vec{r}, t) = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} (\eta + i\kappa) E(\vec{r}, \omega) \exp(-i\omega t) + \text{c.c.}$$

Нетрудно показать, что среднее по времени значение от произведения двух функций вида

$$A(t) = A(\omega) \exp(i\omega t) + \text{c.c.},$$

$$B(t) = B(\omega) \exp(-i\omega t) + \text{c.c.}$$

вычисляется по формуле

$$\langle A(t) B(t) \rangle = 2 \operatorname{Re} [A(\omega) B^*(\omega)].$$

Используя этот результат и соотношения (4.195), (4.196), находим интенсивность излучения

$$\begin{aligned} I \equiv \langle \vec{S} \cdot \vec{n} \rangle &= 2 \operatorname{Re} [E(\vec{r}, \omega) H^*(\vec{r}, \omega)] = 2 |E(\vec{r}, \omega)|^2 \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} \eta = \\ &= 2 |E_0(\omega)|^2 \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} \eta \exp \left[-\frac{2\omega}{c} \kappa (\vec{n} \cdot \vec{r}) \right]. \end{aligned} \quad (4.197)$$

При расчете учли, что $i(\vec{k} \cdot \vec{r}) = \frac{\omega}{c} (i\eta - \kappa)(\vec{n} \cdot \vec{r})$.

В частности, когда волна распространяется вдоль оси Ox ($\vec{n} = (1, 0, 0)$), изменение интенсивности волны в зависимости от координаты x имеет вид

$$I(x) = I(0) \exp \left[-\frac{2\omega\kappa}{c} x \right] \equiv I(0) \exp(-\alpha x), \quad (4.198)$$

где $I(0)$ – значение интенсивности в точке с координатой $x = 0$,

$$\alpha = \frac{2\omega\kappa(\omega)}{c}. \quad (4.199)$$

Сравнивая формулу макроскопической электродинамики (4.199) с полученной ранее из микроскопических расчетов, находим

$$\alpha = \frac{2\omega\kappa(\omega)}{c} = (N_1 - N_2) \frac{\tilde{\lambda}^2 \hbar g(\hbar\nu)}{8\pi t_{\text{спонт}}}, \quad (4.200)$$

где $\tilde{\lambda}$ – длина электромагнитной волны в среде, $\tilde{\lambda} = \tilde{c}/\nu$, $\tilde{c} = c/\eta$ – скорость света в среде.

Таким образом, ранее мы уже вычислили параметр κ , используя квантовую теорию. Можно найти и показатель преломления η . Здесь мы не будем на этом останавливаться, но далее кратко обсудим схему квантово-механического расчета η .

Найдем среднюю плотность энергии электромагнитной волны:

$$W = \frac{1}{2} \left[\langle \vec{E} \cdot \vec{D} \rangle + \langle \vec{B} \cdot \vec{H} \rangle \right] = \text{Re} \left[E^*(\vec{r}, \omega) \epsilon_0 \epsilon(\omega) E(\vec{r}, \omega) \right] + \\ + \text{Re} \left[\epsilon_0 (\eta^2 + \kappa^2) E^*(\vec{r}, \omega) E(\vec{r}, \omega) \right] = 2 |E(\vec{r}, \omega)|^2 \epsilon_0 \eta^2.$$

При расчете учли, что $\epsilon(\omega) = \eta^2 - \kappa^2 + 2i\eta\kappa$, а множитель $(\eta^2 + \kappa^2)$ получили от произведения H^*H .

Если учесть, что $\tilde{c} = c\eta^{-1} = (\epsilon_0\mu_0)^{-1/2}\eta^{-1}$, и сравнить полученное выражение с формулой (4.198), то найдем

$$W = \frac{I}{\tilde{c}},$$

или, что равносильно,

$$I = \tilde{c}W. \quad (4.201)$$

Соотношение (4.201), связывающее интенсивность электромагнитной волны и среднюю плотность энергии, мы использовали ранее.

4.12. СОБСТВЕННЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ КОЛЕБАНИЯ ЛАЗЕРА

Слово лазер образовано из первых букв английской фразы “Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation” («усиление света методом стимулированного испускания электромагнитного излучения»).

Первый лазер был создан на кристалле рубина в 1960 г. За реализацию идеи лазера в 1964 г. Н.Г. Басов, Н.М. Прохоров, Ч. Таунс получили Нобелевскую премию. До появления лазеров в оптике не было источников монохроматического излучения. Благодаря исключительной монохроматичности излучения, лазеры незаменимы при проведении особенно тщательных измерений атомных и молекулярных спектров, а также для создания несущей волны в линиях оптико-волоконной связи.

Преимущества лазера перед источниками света, предшествующими ему, заключаются

– в высокой временной когерентности: корреляции между фазами лазерной волны, измеренные в разные моменты времени, сохраняются на промежутках времени до 10^{-1} с (у волны от обычных источников – 10^{-10} с);

– высокой пространственной когерентности: лазерная волна имеет почти идеальный плоский фронт. На фронте волны лазерного излучения сохраняются корреляции между фазами и поляризациями на расстояниях до $5 \cdot 10^{-2}$ см.

Поскольку луч лазера мало расходится при распространении, излучение лазера может быть сконцентрировано в малом объеме порядка куба волны излучения λ^3 при сохранении большой интенсивности. Интенсивность стандартного импульсного лазера $10^6 - 10^{10}$ Вт/см², а в случае современного сверхмощного лазера – 10^{20} Вт/см². При этом напряженность электрического поля достигает гигантской величины 10^{11} В/см, что на порядок величины превышает внутриатомные поля. В таких условиях кардинально меняется характер взаимодействия оптического излучения с веществом. Это широко используется в науке и технике. В частности, излучение лазера можно использовать для создания настолько горячей плазмы, что в ней может начаться термоядерная реакция. В поле лазерного излучения проявляются необычные нелинейные свойства среды, такие как генерация кратных гармоник, самофокусировка излучения, формирование частицеподобных сгустков энергии – солитонов.

Широкое применение лазеры находят в медицине: световой скальпель, избирательное разрушение клеток раковой опухоли, облучение плохо заживающих ран или крови человека и др.

Наконец, излучение лазера сохраняет свою поляризацию, и это важно для проведения всевозможных интерференционных экспериментов в оптических средах.

Принцип работы простейшего лазера

Рассмотрим работу устройства, схематически изображенного на рис. 4.22. Среда с инверсной населенностью помещена в оптический резонатор (эталон Фабри – Перо), образованный двумя параллельными полупрозрачными зеркалами.

Пусть из вакуума слева (точка 1) на резонатор падает линейно-поляризованная плоская электромагнитная волна с напряженностью электрического поля

$$\vec{E}_i = \vec{e} \{ E_i \exp[-i\omega t + i k x] + \text{с.с.} \}, \quad (4.202)$$

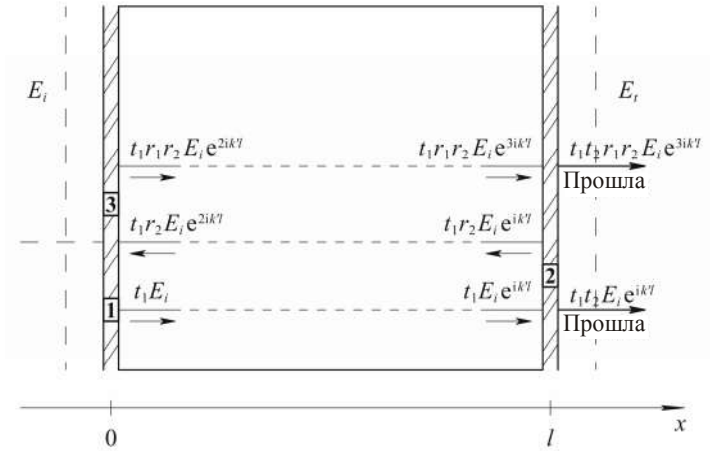


Рис. 4.22. Схема лазерного генератора.

В центре – оптический резонатор (два полупрозрачных зеркала и среда с инверсной населенностью между ними)

где $\vec{e}$ – единичный вектор поляризации. В среде вещественное волновое число $k = \omega/c$ изменится и станет комплексным:

$$k \rightarrow k' = \frac{\omega}{c}(\eta + i\kappa). \quad (4.203)$$

В итоге, через резонатор распространяется волна, пространственно-временное изменение которой характеризуется другим фазовым множителем:

$$\exp[-i\omega t + ik'x].$$

Запишем мнимую часть волнового числа k' в следующей форме:

$$\text{Im } k' \equiv \frac{\omega \kappa(\omega)}{c} = \frac{\alpha_0 - \gamma}{2}.$$

Слагаемое $-\gamma/2$ обусловлено энергетическими переходами $2 \leftrightarrow 1$ атомов среды:

$$\gamma = (N_2 - N_1) \frac{\tilde{\lambda}^2 h g(h\nu)}{8\pi t_{\text{спонт}}}, \quad (4.204)$$

где $\tilde{\lambda} = \tilde{c}/\nu$ – длина волны в среде, $\tilde{c} = c/\eta$ – скорость света в среде.

Феноменологический параметр $\alpha_0 > 0$ моделирует поглощение волны средой, обусловленное всеми другими механизмами потери энергии, кроме переходов $2 \leftrightarrow 1$.

Обозначим через t_1 отношение амплитуды прошедшего через левое зеркало электрического поля к амплитуде падающего электрического поля, а через t_2 – ту же величину для правого зеркала. Пусть $r_1(r_2)$ – отношение амплитуды отраженного внутри среды электрического поля к амплитуде падающего электрического поля для левого (правого) зеркала.

Обсудим прохождение волны (4.202) через резонатор. В точке 1 через зеркало слева в среду проходит волна с амплитудой $t_1 E_i$, которая при достижении второго зеркала приобретает дополнительный фазовый множитель $\exp(ik'l)$, где l – длина резонатора. Далее волна частично отражается зеркалом (точка 2), а частично проходит сквозь него (доли этих частей амплитуды волны учтены множителями r_2, t_2 соответственно). Отраженная волна вновь пересекает резонатор, приобретает множитель $\exp(2ik'l)$, после чего в точке 3 частично отражается зеркалом, а частично проходит сквозь него. В дальнейшем нас интересует лишь результирующая волна, вышедшая из резонатора справа. Результирующую волну на выходе из резонатора слева обсуждать не будем, поэтому она не изображена на рисунке. Амплитуда отраженной волны в точке 3 получается после умножения на коэффициент r_1 волны, пришедшей в точку 3. Затем волна доходит до правого зеркала с фазовым множителем $\exp(3ik'l)$, и ее часть t_2 покидает резонатор. Видно, что в сумме на выходе из резонатора (справа) получается геометрическая прогрессия из амплитуд: $t_1 t_2 E_i \exp(ik'l), t_1 t_2 r_1 r_2 E_i \exp(3ik'l), \dots$

Просуммируем геометрическую прогрессию для нахождения прошедшей волны:

$$\begin{aligned} \vec{E}_t(r, t) = \vec{e} \left\{ t_1 t_2 E_i \exp(-i\omega t + ik'l) \left[1 + r_1 r_2 \exp(2ik'l) + \right. \right. \\ \left. \left. + r_1^2 r_2^2 \exp(4ik'l) + \dots \right] + \text{c.c.} \right\} = \vec{e} \left\{ \frac{t_1 t_2 E_i \exp(-i\omega t + ik'l)}{1 - r_1 r_2 \exp(2ik'l)} + \text{c.c.} \right\}. \end{aligned}$$

Вообще говоря, в расчете следовало бы учесть, что при отражении от более плотной среды фаза электромагнитной волны изменяется на $\pm\pi$. Однако в данной задаче это несущественно, так как перед выходом из резонатора волна испытывает четное число отражений.

Когда знаменатель в формуле для прошедшей волны

$$\vec{E}_t(r, t) = \vec{e} \left\{ \frac{t_1 t_2 E_i \exp(-i\omega t + ik'l)}{1 - r_1 r_2 \exp(2ik'l)} + \text{c.c.} \right\} \quad (4.205)$$

обращается в нуль, даже ничтожно малая волна на входе в резонатор дает на выходе из него волну гигантской амплитуды. Мы получили условие, при котором внутри резонатора возбуждаются собственные колебания:

$$r_1 r_2 \exp(2ik'l) = 1, \quad (4.206)$$

где, согласно формуле (4.203), $k' = k_0 + i(\alpha_0 - \gamma)/2$, $k_0 = \omega\eta/c = \omega/\tilde{c}$. Разобьем комплексное соотношение (4.206) на два условия: фазовое и амплитудное.

Фазовое условие имеет вид $2k_0 l = 2m\pi$, где m – целое число. Это обычное условие интерференционного усиления многократно отраженных внутри зеркал волн

$$k_0 l = m\pi. \quad (4.207)$$

Учитывая, что $\omega = 2\pi\nu$, перепишем формулу (4.207) в виде

$$\frac{2\pi l}{\tilde{c}(\nu)} = m. \quad (4.208)$$

Частота ν в соотношении (4.208) не может быть произвольной, так как связана со значениями энергии атомов среды: $\nu = (\epsilon_2 - \epsilon_1)/h$. Тем не менее условию (4.207) легко удовлетворить, изменяя длину l резонатора.

Амплитудное условие $r_1 r_2 \exp[l(\gamma(\omega) - \alpha_0)] = 1$ можно переписать как формулу для порогового значения коэффициента усиления:

$$\gamma_{\text{порог}}(\omega) = \alpha_0 - \frac{1}{l} \ln(r_1 r_2). \quad (4.209)$$

Учитывая явный вид коэффициента $\gamma(\omega)$ (4.204), вычислим критическое значение плотности инверсной населенности атомных уровней, после превышения которой возможно возбуждение собственных колебаний в лазерном резонаторе:

$$N_{\text{порог}} = (N_2 - N_1)_{\text{порог}} = \frac{8t_{\text{спонт}}\pi}{hg(h\nu)\tilde{\lambda}^2} \left[\alpha_0 - \frac{1}{l} \ln(r_1 r_2) \right]. \quad (4.210)$$

При возбуждении собственных колебаний в резонаторе лазер отбирает энергию от среды с инверсной населенностью и излучает ее в оптическом диапазоне. Если не производить «накачку», т. е. не переводить новые атомы среды из основного состояния в возбужденные, то инверсная населенность будет уменьшаться и возникшие в лазере собственные колебания прекратятся. Это произойдет в тот момент, когда инверсная населенность атомных уровней упадет ниже

вычисленного нами критического значения $N_{\text{порог}}$. Если атомы среды в резонаторе все время «накачивать» на уровень 2, то можно добиться непрерывных собственных колебаний в резонаторе. Отсюда следует, что лазеры могут быть двух типов: с непрерывным режимом работы и импульсным.

4.13. ИМПУЛЬСНЫЙ РУБИНОВЫЙ ЛАЗЕР

В импульсном режиме работает, например, первый квантовый генератор света – рубиновый лазер, созданный в 1960 г.

В рубиновом лазере рабочим веществом является рубин, представляющий собой кристалл оксида алюминия Al_2O_3 (корунд), в который при выращивании введен в виде примеси оксид хрома Cr_2O_3 . Красный цвет рубина обусловлен положительными ионами Cr^{3+} . В решетке кристалла Al_2O_3 ион Cr^{3+} замещает ион Al^{3+} . Вследствие этого в кристалле возникают две полосы поглощения: одна – в зеленой части спектра, другая – в голубой (рис. 4.23). Густота красного цвета рубина зависит от концентрации ионов Cr^{3+} : чем больше концентрация, тем гуще красный цвет. В темно-красном рубине концентрация ионов Cr^{3+} достигает 1%.

В рубиновом лазере используются энергетические переходы ионов Cr^{3+} . Накачка совершается путем облучения кристалла рубина интенсивной вспышкой света с помощью мощной ксеноновой лампы, подобной той, что используется при фотографировании. Лампа дает вспышку света при прохождении через нее импульса тока. При протекании тока газ ксенон нагревается до нескольких тысяч градусов Кельвина. Непрерывная накачка невозможна, потому что лампа при столь высокой температуре не выдерживает непрерывного режима работы.

Свет лампы немонохроматичен, поэтому важно, что у ионов Cr^{3+} имеются полосы квазинепрерывного спектра 3 и 4 (см. рис. 4.24). Именно в эти энергетические состояния вначале переходят ионы Cr^{3+} , поглощая

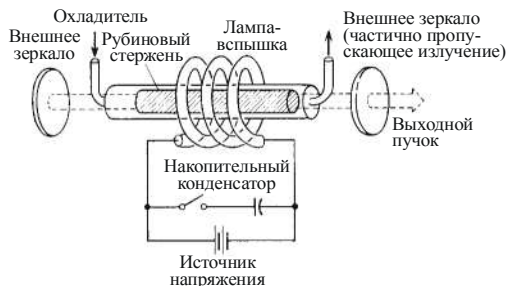


Рис. 4.23. Типичный импульсный рубиновый лазер с двумя внешними зеркалами, накачиваемый лампой-вспышкой

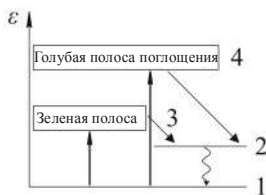


Рис. 4.24. Энергетические уровни, используемые в рубиновом лазере

кванты света ксеноновой лампы. На рис. 4.24 вертикальные линии отвечают за переходы, осуществляющие накачку. Волнистая линия – лазерный переход. Наклонные линии – это безызлучательные переходы, которые происходят очень быстро (за время порядка 10^{-7} с). При этом излишек энергии превращается в энергию колебаний решетки, что приводит к нагреву рубина. Поэтому рубиновый стержень необходимо непрерывно охлаждать.

Время жизни ионов Cr^{3+} на уровне 2 сравнительно велико (порядка $3 \cdot 10^{-3}$ с), поэтому после накачки большая часть их переходит с основного (1-го) уровня на верхний метастабильный уровень (2-й). Собственные колебания в рубиновом лазере возбуждаются, когда разность населенностей $N_2 - N_1 > N_{\text{порог}}$.

Поляризационные характеристики излучения лазеров на рубине прежде всего зависят от ориентации кристалла рубина. Рубин одноосный кристалл. Поэтому, когда геометрическая ось лазера перпендикулярна оптической оси кристалла рубина, получают линейно поляризованный свет. В случае, когда оптическая ось кристалла и геометрическая ось лазера параллельны, излучение неполяризовано.

В лазерах, где рабочее вещество изотропно (например представляет собой кубический кристалл), для получения поляризованного света используют отражения выходящего луча. Для этого на выходе из резонатора (справа от рабочего вещества) вместо полупрозрачного зеркала помещают бипризму с двумя зеркалами, нанесенными на её нижнюю и правую грани. Бипризма в сечении представляет собой равнобедренный треугольник, основание которого соответствует прозрачной левой грани бипризмы. Угол при основании треугольника и поворот бипризмы выбраны так, чтобы внутри нее световые лучи падали и отражались от зеркал под прямым углом. Такая система делит выходящий из рабочего вещества световой пучок на две части, одна из которых, после преломлений в бипризме и отражения от зеркал, как и положено, возвращается в резонатор. Вторая часть пучка образована излучением, которое по выходе из рабочего вещества (из бипризмы) в результате отражения (преломления) под углом Брюстера на левой грани бипризмы становится линейно поляризованным. Эта часть пучка покидает резонатор.

Общий принцип получения поляризованного излучения состоит в следующем. Необходимо каким-либо способом создать в рабочем теле лазера направление преимущественной ориентации. Например,

можно добавить красители, люминесцентное излучение которых поляризовано. Это приведет к резкому нарастанию степени поляризации генерируемого излучения со временем, даже при его незначительной начальной поляризации.

В процессе лазерного излучения разность населенностей уменьшается, и лазерное излучение прерывается, когда степень инверсии среды станет меньше порогового значения.

4.14. ГЕТЕРОЛАЗЕРЫ

10 октября 2000 г. Нобелевский комитет сообщил, что ежегодная премия в области физики присуждена Ж.И. Алферову (Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия), Герберту Кремеру (Калифорнийский университет в Санта-Барбаре, США) и Джеку С. Килби (фирма “Texas Instruments” в Далласе, США). Ученые удостоены награды за открытие и разработку опто- и микроэлектронных элементов на базе так называемых *гетеропереходов* и *гетероструктур*.

Гетеропереход – это контакт двух различных по химическому составу полупроводников. На границе раздела полупроводников обычно изменяются ширина запрещенной зоны, подвижность носителей заряда, их эффективные массы и другие важные физические характеристики материала. В «резком» гетеропереходе изменение свойств материала происходит на расстоянии, сравнимом или меньшем, чем ширина области объемного заряда. Комбинации различных гетеропереходов $p - n$ -, $n - n$ -, $p - p$ -типов образуют гетероструктуры.

Американец немецкого происхождения Г. Кремер в далеком 1957 г. разработал первый гетероструктурный транзистор с уникальными свойствами. Шестью годами позже он же и Ж.И. Алферов, независимо друг от друга, предложили принципы, которые были положены в основу конструкции принципиально новых гетероструктурных лазеров. В том же году Ж.И. Алферов запатентовал ставший впоследствии знаменитым оптический инжекционный квантовый генератор. Третий физик-лауреат внес огромный вклад в создание интегральных схем на гетероструктурах. Фундаментальные работы этих ученых сделали возможным создание сверхминиатюрных приборов и устройств современной опто- и микроэлектроники с фантастическими свойствами.

В 1962 г. Ж.И. Алферов с небольшой группой энтузиастов начинает исследования полупроводниковых гетероструктур. В то время

надо было обладать удивительной интуицией и научной смелостью, чтобы съехать с наезженной колеи физики полупроводниковых монопереходов на тропу исследования гетеропереходов, на которой еще никто ничего не нашел. Мало кто верил в возможность изготовления идеального гетероперехода. Дело в том, что создание гетероперехода с полезными свойствами возможно лишь при совпадении типов, ориентаций и периодов кристаллических решеток срачиваемых материалов. Кроме того, в идеальном гетеропереходе граница раздела должна быть свободна от структурных дефектов, а также от механических напряжений. Можно даже сказать, что техническим устройством является сама граница раздела полупроводников с разными типами проводимости.

Изготовление идеальных гетеропереходов и гетероструктур стало возможным благодаря развитию методов эпитаксиального выращивания полупроводниковых кристаллов. Ж.И. Алферов выдвинул и реализовал гениальную идею: выращивать на грани кристалла с определенными параметрами решетки другие кристаллы с теми же параметрами решетки, но с совершенно иным спектром энергии электронов и дырок.

Все материалы, из которых делают гетероструктуры, относятся к центральной части Периодической системы элементов (III–V-группы). В середине (в IV группе) находятся Ge и Si. Однако практическая разработка гетероструктуры на основе сплавов Ge – Si потребовала больших усилий из-за 4%-го различия постоянных решетки Si и Ge.

Кремний и германий играют такую же важную роль в технологии электронных приборов, как сталь в технологии конструкционных материалов. Однако подобно тому, как современная металлургия использует кроме стали и другие материалы, электроника, помимо кремния и германия, имеет дело, например, с полупроводниковыми твердыми растворами. Каждый элемент III группы может вступать в соединение с любым элементом V группы. При этом возникают соединения типа $A^{III}B^V$.

Галлий и алюминий принадлежат III группе Периодической системы, а мышьяк – V. Наиболее удачными для создания гетероструктур оказались полупроводник GaAs (арсенид галлия) и твердый раствор $Al_xGa_{1-x}As$ (арсенид алюминия-галлия), в котором часть атомов галлия замещена атомами алюминия. Величина x обычно изменяется от 0,15 до 0,35. Ширина запрещенной зоны в арсениде галлия составляет 1,5 эВ, а в твердом растворе $Al_xGa_{1-x}As$ она растет с увеличением x . Так, в соединении AlAs (этот случай соответствует значению $x = 1$) ширина запрещенной зоны составляет 2,2 эВ.

Для составляющих перечисленных систем с большой точностью совпадают периоды кристаллических решеток и коэффициенты теплового расширения. Это гарантирует фактическое отсутствие дефектов и напряжений и, следовательно, высокое качество поверхностей раздела в гетероструктурах.

Подвижность электрона или дырки – это величина, которая характеризует, насколько свободно носитель заряда движется через вещество. При низких температурах, когда рассеянием на фононах можно пренебречь, подвижность носителей заряда в современных гетероструктурах GaAs / Al_xGa_{1-x}As превышает таковую в кремнии почти в 1000 раз и равна по порядку величины 10^7 см²/(В·с). При этом длина свободного пробега электрона равна приблизительно 0,2 мм, т. е. электрон проходит мимо миллиона атомов без рассеяния.

Открытие Алферовым идеальных гетеропереходов, разработка технологий их получения повлекли за собой успешные исследования уникальных электрических и оптических свойств гетероструктур. В частности, были предсказаны и обнаружены следующие новые эффекты. Эффект сверхинжекции, состоящий в том, что плотность носителей, инжектированных в слой узкозонного полупроводника гетероструктуры, оказывается намного больше плотности в широкозонном слое, служащем эмиттером. Эффект электронного ограничения в гетероструктурах, обусловленный изменением ширины зоны запрещенных энергий и обеспечивающий локализацию носителей заряда в тонком слое узкозонного полупроводника. Оба эффекта чрезвычайно полезны, например, при создании инверсной населенности в активном слое полупроводникового лазера. Был также открыт эффект оптического ограничения, связанный с различием показателей преломления слоев и позволяющий создать пространственную локализацию для электромагнитных волн. Это важно, например, при выведении мощного электромагнитного импульса без потерь энергии из активного слоя лазера.

Обнаруженные эффекты открыли богатые возможности для управления движением носителей заряда и световыми потоками в гетероструктурах. Это позволило кардинально улучшить параметры большинства известных полупроводниковых приборов, создать принципиально новые приборы, особенно перспективные для применения в оптической и квантовой электронике. В очень короткое время (в конце 60-х – начале 70-х гг.) лаборатория Ж.И. Алферова создала первый гетеролазер с низким порогом генерации, работающий в непрерывном режиме при комнатной температуре, высокоэффективные светоизлучающие диоды, фотодиоды, фототранзисторы, солнеч-

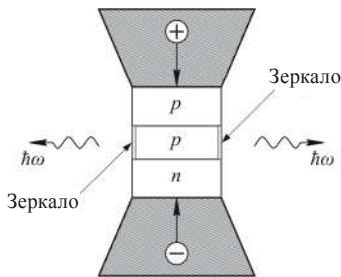


Рис. 4.25. Общая схема инжекционного гетеролазера

ные элементы. В производство также передали технологию изготовления новых типов силовых диодов, транзисторов и тиристоров на гетероструктурах.

Простейший инжекционный гетеролазер содержит два гетероперехода. Один из них $p-n$ -типа инжектирует

электроны. Фактически, это диод, включенный в прямом направлении. Второй гетеропереход $p-p$ -типа ограничивает растекание носителей заряда из области активного среднего слоя. Важно, что средним слоем является материал с меньшей шириной запрещенной зоны и большей диэлектрической постоянной, чем крайние слои. Две плоскостепенные параллельные грани сэндвича из полупроводниковых слоев, перпендикулярные плоскостям $p-p$ - и $p-n$ -переходов, служат зеркалами оптического резонатора (рис. 4.25).

Активными частицами в лазере являются свободные носители заряда – электроны и дырки. Инверсия заполнения достигается при большом прямом токе через $p-n$ -переход за счет инжекции избыточных носителей заряда в активный слой.

Благодаря потенциальным барьерам у границ активного слоя (рис. 4.26), электронно-дырочная плазма оказывается запертой в потенциальной яме среднего слоя, поэтому отсутствуют рекомбинационные потери энергии в крайних слоях.

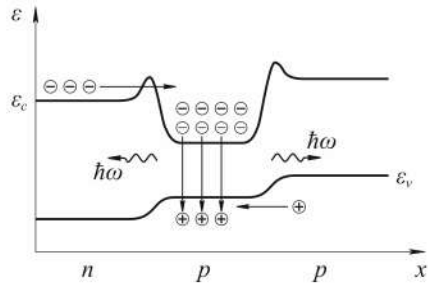
Генерация когерентного излучения осуществляется в результате квантовых переходов в среднем слое между разрешенными зонами, а не дискретными уровнями энергии, как это было в рубиновом лазере. Вследствие заметной разницы диэлектрических постоянных, средний слой играет роль высококачественного волновода, поэтому потери излучения в крайних слоях ничтожны (использовано явление полного внутреннего отражения электромагнитных волн).

Лазеры на квантовых ямах можно перестраивать по длине волны: с уменьшением длины ямы частота, генерируемая лазером, возрастает.

Ток, соответствующий началу генерации, называют пороговым. В гетеролазерах пороговый ток рекордно мал (в 20 раз ниже, чем в обычных полупроводниковых лазерах). Важным достижением является получение непрерывной генерации излучения без охлаждения гетеролазеров, что невозможно в полупроводниковых лазерах на монопереходах, работающих по близкой схеме.

Рис. 4.26. Энергетическая диаграмма гетероструктуры лазера:

ε_c и ε_v – края зоны проводимости и валентной зоны



Другие привлекательные черты гетеролазеров: малые размеры активного элемента, малая инерционность, высокая эффективность преобразования электрической энергии в световую (по сравнению с 2–3% для полупроводниковых лазеров на монопереходе для гетеролазеров эффективность доходит до 60%).

В начале 1970-х гг. Ж.И. Алферовым с сотрудниками были сформулированы принципы создания идеальных гетероструктур с использованием многокомпонентных (четверных и более) твердых растворов (в частности InGaAsP-гетероструктур). В таких растворах при изменении состава период решетки изменяется незначительно, тогда как ширина запрещенной зоны варьируется в больших пределах. Это позволило расширить диапазон излучения гетеролазеров как в инфракрасную, так и видимую области спектра. Именно такие лазеры сегодня используются в качестве источников излучения в волоконно-оптических линиях связи повышенной дальности.

В 80–90-е гг. Ж.И. Алферовым и его сотрудниками были продолжены исследования солнечных элементов на основе гетероструктур, что привело к созданию фотоэлектрических преобразователей, работающих при концентрированном солнечном излучении. Коэффициент полезного действия нового поколения приборов приблизился к теоретическому и превысил 30% (для сравнения, кпд первых полупроводниковых фотоэлементов составлял лишь 1%). Подобные преобразователи создали хорошую базу для развития работ по космической и солнечной энергетике. Солнечные элементы этого типа оказались чрезвычайно эффективными и надежными – так, на протяжении многих лет (около 10 лет) они работали на космической станции «Мир» без заметного снижения мощности.

Хотя это и звучит фантастически, но гетероструктуры представляют собой способ создания человеком на межатомных расстояниях новых типов материалов с заданными свойствами. В будущем такие материалы приведут к значительному улучшению характеристик многих приборов и устройств, их сверхминиатюризации. Первые плоды новой электроники уже вошли в нашу жизнь. Лазерные диоды, основанные на гетероструктурах, можно обнаружить в проигры-

вателях CD-дисков. Создание волоконно-оптических коммуникаций, в том числе Интернета, оказалось возможным только благодаря новым материалам на основе гетероструктур. Быстродействующие транзисторы на гетероструктурах используются сегодня в спутниковой связи, мобильных телефонах и т. д.

4.15. ФОРМАЛИЗМ МАТРИЦЫ ПЛОТНОСТИ. ПОЛУКЛАССИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЛН В СРЕДЕ С ДВУХУРОВНЕВЫМИ АТОМАМИ

Формализм матрицы плотности широко используется при описании квантовых систем, состоящих из большого числа одинаковых частиц. С его помощью удобно производить усреднение по ансамблю частиц.

Поясним основы метода на конкретном примере. Рассмотрим взаимодействие N двухуровневых атомов с электромагнитной волной. Будем считать, что электромагнитная волна содержит много фотонов, поэтому ее можно описывать в терминах теории Максвелла. Ограничимся электрическим дипольным приближением, которое учитывает основное взаимодействие атома с полем электромагнитной волны.

Для немагнитной среды ($\vec{M} = \vec{0}$, $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$) уравнения Максвелла имеют вид

$$\begin{aligned}\operatorname{div} \vec{E} &= \frac{1}{\epsilon_0} \operatorname{div} \vec{P}, \\ \operatorname{div} \vec{H} &= 0, \\ \operatorname{rot} \vec{H} &= \vec{j}_{\text{внеш}} + \frac{\partial}{\partial t} (\epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}), \\ \operatorname{rot} \vec{E} &= -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t},\end{aligned}\tag{4.211}$$

где $\vec{P}$ – дипольный момент единицы объема среды. Плотность внешнего электрического тока

$$\vec{j}_{\text{внеш}} = \sigma \vec{E}\tag{4.212}$$

вводят при решении некоторых задач, чтобы учесть линейные потери энергии, обусловленные наличием какой-либо поглощающей фоновой среды, а также потери энергии в лазерах, связанные с дифракцией волн и пропусканием зеркал.

Из уравнений Максвелла нетрудно вывести уравнение, определяющее распределение электрического поля $\vec{E}$ в среде:

$$\text{rot rot } \vec{E} = -\Delta \vec{E} + \vec{\nabla}(\text{div } \vec{E}) = -\mu_0 \sigma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} - \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2}.$$

Заметим, что $\text{div } \vec{E}$, в общем случае, отлична от нуля. Перенесем в получившемся уравнении все слагаемые с $\vec{E}$ в левую часть и получим

$$-\Delta \vec{E} + \vec{\nabla}(\text{div } \vec{E}) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \mu_0 \sigma \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2}. \quad (4.213)$$

Рассмотрим для определенности поперечные электромагнитные волны, распространяющиеся вдоль оси Ox . Пусть они линейно поляризованы вдоль оси Oz (рис. 4.27).

Тогда $\vec{E} = (0, 0, E(x, t))$, $\vec{P} = (0, 0, P(x, t))$ и уравнение (4.213) упрощается:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} E - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} - \mu_0 \sigma \frac{\partial E}{\partial t} = \mu_0 \frac{\partial^2 P}{\partial t^2}. \quad (4.214)$$

Двухуровневый атом будем описывать как квантовую систему в терминах энергетического спина. Гамильтониан, характеризующий состояние атома и его взаимодействие с электрическим полем $\vec{E}$, имеет вид

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{ат}} + \hat{H}_{\text{вз}}, \quad (4.215)$$

$$\hat{H}_{\text{ат}} = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} \hat{I} + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{2} \hat{R}_3, \quad (4.216)$$

$$\hat{H}_{\text{вз}} = -\hat{\vec{p}} \cdot \vec{E}, \quad (4.217)$$

где $\hat{\vec{p}} = -|e| \vec{D}_{12} \hat{R}_1$ – оператор дипольного момента атома.

Напомним, что

$$\begin{aligned} \hat{I} &= |1\rangle\langle 1| + |2\rangle\langle 2|, & \hat{R}_1 &= |2\rangle\langle 1| + |1\rangle\langle 2|, \\ \hat{R}_2 &= i(|2\rangle\langle 1| - |1\rangle\langle 2|), & \hat{R}_3 &= |1\rangle\langle 1| - |2\rangle\langle 2|, \end{aligned}$$

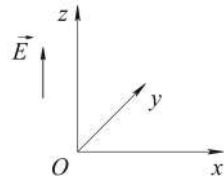


Рис. 4.27. Направление поляризации электрического поля, распространяющегося вдоль оси Ox

$$\hat{R}_s \hat{R}_p = i\epsilon_{spq} \hat{R}_q + \delta_{sp} \hat{I}, \quad (4.218)$$

где ϵ_{spq} – единичный абсолютно антисимметричный псевдотензор ($\epsilon_{123} = 1$), а по повторяющемуся индексу подразумевается суммирование.

Пусть $|\Psi\rangle$ – некоторое состояние изолированного атома. Вектор $|\Psi\rangle$ удовлетворяет уравнению Шрёдингера

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle = \hat{H} |\Psi\rangle \quad (4.219)$$

или

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle\Psi| = \hat{H} \langle\Psi| \quad (4.220)$$

в силу того, что оператор $\hat{H}$ – эрмитов, т. е. $\hat{H}^+ = \hat{H}$.

Кет-вектор $|\Psi\rangle$ можно разложить по произвольному полному набору векторов. В качестве таких векторов выберем ортонормированные собственные векторы оператора $\hat{H}_{\text{ат}}$:

$$\hat{H}_{\text{ат}} |i\rangle = \epsilon_i |i\rangle, \quad i = 1, 2, \quad (4.221)$$

$$\langle i | j \rangle = \delta_{ij}. \quad (4.222)$$

Тогда $|\Psi\rangle = c_1(t)|1\rangle + c_2(t)|2\rangle$, где $c_i = \langle i | \Psi \rangle = \langle \Psi | i \rangle^*$. Далее состояние $|\Psi\rangle$ считаем нормированным:

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = |c_1|^2 + |c_2|^2 = 1. \quad (4.223)$$

Из курса квантовой механики известно, что в состоянии $|\Psi\rangle$ среднее значение какой-либо наблюдаемой величины, соответствующей эрмитовому оператору $\hat{A}$, вычисляется по формуле

$$\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle = \sum_{i,j=1,2} \langle \Psi | i \rangle \langle i | \hat{A} | j \rangle \langle j | \Psi \rangle = \sum_{i,j=1,2} c_i^* c_j A_{ij}. \quad (4.224)$$

При получении этого равенства мы воспользовались условием полноты состояний $\{|i\rangle\}$:

$$\sum_i |i\rangle \langle i| = \hat{I}. \quad (4.225)$$

Вычисленное нами среднее (4.224) определяет наблюдаемую величину A для изолированного атома. На практике в большинстве задач мы имеем дело с системой, состоящей из большого числа одинако-

вых атомов. Реально мы измеряем не величину $\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle$, а ее значение, дополнительно усредненное по всем N атомам среды. Соответствующее среднее будем обозначать $\langle \langle \hat{A} \rangle \rangle$:

$$\begin{aligned} \langle \langle \hat{A} \rangle \rangle &= \frac{1}{N} \sum_k N_k \sum_{i,j=1,2} c_i^{(k)*} c_j^{(k)} A_{ij} = \sum_k w_k \sum_{i,j=1,2} \langle \Psi^{(k)} | i \rangle \langle i | \hat{A} | j \rangle \langle j | \Psi^{(k)} \rangle = \\ &= \sum_{j=1,2} \langle j | \left(\sum_k w_k | \Psi^{(k)} \rangle \langle \Psi^{(k)} | \sum_{i=1,2} | i \rangle \langle i | \hat{A} \right) | j \rangle = \sum_{j=1,2} \langle j | \hat{\rho} \hat{A} | j \rangle = \text{Sp}(\hat{\rho} \hat{A}). \end{aligned} \quad (4.226)$$

Здесь N_k – число атомов среды, находящихся в состоянии $|\Psi^{(k)}\rangle$, $\sum_k N_k = N$, $w_k = N_k / N$ – вероятность реализации в ансамбле из N атомов квантово-механического состояния $|\Psi^{(k)}\rangle$, а оператор плотности

$$\hat{\rho} = \sum_k w_k | \Psi^{(k)} \rangle \langle \Psi^{(k)} |. \quad (4.227)$$

Нетрудно убедиться, что $\hat{\rho}^+ = \hat{\rho}$ (оператор $\hat{\rho}$ эрмитов) и

$$\text{Sp} \hat{\rho} = \sum_k w_k = 1. \quad (4.228)$$

Найдем уравнения, решением которых является оператор плотности $\hat{\rho}$. Для этого найдем полную производную по времени от выражения (4.227):

$$\frac{d}{dt} \hat{\rho} = \sum_k w_k \left(\left(\frac{\partial}{\partial t} | \Psi^{(k)} \rangle \right) \langle \Psi^{(k)} | + | \Psi^{(k)} \rangle \left(\frac{\partial}{\partial t} \langle \Psi^{(k)} | \right) \right).$$

Заменяем по формулам (4.219) и (4.220) величины $\frac{\partial}{\partial t} | \Psi^{(k)} \rangle$ и $\frac{\partial}{\partial t} \langle \Psi^{(k)} |$ их значениями, и получаем окончательно

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}]. \quad (4.229)$$

Заметим, что $\hat{\rho}$ – это специфический оператор, он заменяет волновую функцию. Поэтому, в отличие от других операторов картины Шрёдингера, он изменяется с течением времени.

Введем представление наблюдаемых величин в базисе $\{|i\rangle\}$. В этом базисе операторам $\hat{H}$ и $\hat{\rho}$ соответствуют матрицы размерностью 2×2 .

Оператору $\hat{\rho}$ соответствует матрица плотности

$$\hat{\rho} = \begin{pmatrix} \rho_{11} & \rho_{12} \\ \rho_{21} & \rho_{22} \end{pmatrix}, \quad (4.230)$$

где $\rho_{ij} = \langle i | \hat{\rho} | j \rangle$ и, в силу эрмитовости $\hat{\rho}$,

$$\rho_{11} = \rho_{11}^*, \quad \rho_{22} = \rho_{22}^*, \quad \rho_{12} = \rho_{21}^*. \quad (4.231)$$

Гамильтониан (4.216) принимает вид

$$\hat{H} = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} \hat{I} + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{2} \hat{\sigma}_3 - \hat{\vec{p}} \cdot \vec{E}, \quad (4.232)$$

где $\hat{\vec{p}} = -|e| \vec{D}_{12} \hat{\sigma}_1$, а $\hat{\sigma}_i$ – матрицы Паули. Напомним вид и алгебру этих матриц:

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_1 &= \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma}_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \hat{I} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \\ \hat{\sigma}_s \hat{\sigma}_p &= i \varepsilon_{spk} \hat{\sigma}_k + \delta_{sp} \hat{I}. \end{aligned} \quad (4.233)$$

Здесь, как и ранее, ε_{spk} – символ Леви – Чивиты.

Запишем подробнее матрицу, соответствующую оператору Гамильтона (4.232), воспользовавшись тем, что в данной задаче $\vec{E} = (0, 0, E)$, $\vec{D}_{12} = (0, 0, D_{12})$:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & |e| D_{12} E \\ |e| D_{12} E & \varepsilon_2 \end{pmatrix}. \quad (4.234)$$

Выясним физический смысл элементов матрицы плотности $\hat{\rho}$. Величина

$$\rho_{11} = \sum_k w_k \left| \langle 1 | \Psi^{(k)} \rangle \right|^2 \quad (4.235)$$

характеризует вероятность обнаружения в системе из N атомов группы атомов с энергиями ε_1 , т. е. атомов в основном состоянии. Эта группа содержит $N_1 = N \rho_{11}$ атомов.

Аналогично, величина ρ_{22} позволяет вычислить число атомов N_2 , находящихся в возбужденном состоянии с энергиями $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$:

$$N_2 = N \rho_{22}.$$

Для выявления физического смысла недиагональных элементов матрицы $\hat{\rho}$, вычислим среднее значение дипольного момента отдельного атома в ансамбле из N атомов:

$$\begin{aligned} \langle\langle \hat{\vec{p}} \rangle\rangle &= \text{Sp}(\hat{\rho} \hat{\vec{p}}) = -|e| \bar{D}_{12} \text{Sp}(\rho \sigma_1) = -|e| \bar{D}_{12} (\rho_{12} + \rho_{21}) = \\ &= -|e| \bar{D}_{12} (\rho_{21} + \rho_{21}^*). \end{aligned} \quad (4.236)$$

Таким образом, недиагональные элементы матрицы плотности определяют средний дипольный момент отдельного атома среды. Поэтому интересующий нас дипольный момент единицы объема среды

$$\vec{P} = n \langle\langle \hat{\vec{p}} \rangle\rangle = -n|e| \bar{D}_{12} (\rho_{21} + \rho_{21}^*), \quad (4.237)$$

где $n = N/V$ – число атомов в единице объема среды.

В результате уравнение Максвелла (4.214), определяющее распространение электрического поля $\vec{E}$ в среде, принимает вид

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} E - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} E - \mu_0 \sigma \frac{\partial E}{\partial t} = \mu_0 n |e| D_{12} \frac{\partial^2}{\partial t^2} (\rho_{21} + \rho_{21}^*). \quad (4.238)$$

Здесь мы учли, что в рассматриваемой нами задаче $\vec{E} = (0, 0, E)$, $\vec{D}_{12} = (0, 0, D_{12})$.

В базисе $\{|i\rangle\}$ уравнения для оператора плотности $\hat{\rho}$ сводятся к уравнениям для элементов матрицы плотности $\hat{\rho}$. Эти уравнения называются уравнениями Блоха. Используя формулу

$$[\hat{H}, \hat{\rho}] = \begin{pmatrix} \gamma(\rho_{21} - \rho_{12}) & \gamma(\rho_{22} - \rho_{11}) + \rho_{12}(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \\ \gamma(\rho_{11} - \rho_{22}) + \rho_{21}(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) & \gamma(\rho_{12} - \rho_{21}) \end{pmatrix}, \quad (4.239)$$

где $\gamma = |e| D_{12} E$, $\rho_{21} = \rho_{12}^*$, нетрудно получить систему уравнений на элементы матрицы плотности (уравнения Блоха):

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \rho_{21} &= \frac{1}{i\hbar} ((\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \rho_{21} + |e| D_{12} E (\rho_{11} - \rho_{22})), \\ \frac{d}{dt} \rho_{11} &= \frac{1}{i\hbar} |e| D_{12} E (\rho_{21} - \rho_{21}^*), \\ \frac{d}{dt} \rho_{22} &= -\frac{1}{i\hbar} |e| D_{12} E (\rho_{21} - \rho_{21}^*). \end{aligned} \quad (4.240)$$

Из определения матричного элемента

$$\rho_{21} = \frac{1}{N} \sum_k N_k c_2^{(k)*} c_1^{(k)}$$

видим, что ρ_{21} представляет собой сумму комплексных чисел, фазы которых различаются от атома к атому и резко изменяются после каждого их столкновения. Отсюда можно заключить, что в отсутствие внешнего поля величина ρ_{21} должна обращаться в нуль уже после нескольких столкновений атомов друг с другом.

Кроме того, интуитивно ясно, что в отсутствие внешнего поля диагональные элементы матрицы $\hat{\rho}$ должны релаксировать с течением времени к своим равновесным значениям $\rho_{11}^{(0)}$ и $\rho_{22}^{(0)}$.

Приведенные качественные соображения можно облечь в математическую форму, если чисто формально ввести в уравнения Блоха (4.240) так называемые релаксационные члены:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \rho_{21} &= \frac{1}{i\hbar} ((\epsilon_2 - \epsilon_1) \rho_{21} + |e| D_{12} E (\rho_{11} - \rho_{22})) - \frac{\rho_{21}}{T_2}, \\ \frac{d}{dt} \rho_{11} &= \frac{1}{i\hbar} |e| D_{12} E (\rho_{21} - \rho_{21}^*) - \frac{(\rho_{22} - \rho_{11}^{(0)})}{T_1}, \\ \frac{d}{dt} \rho_{22} &= -\frac{1}{i\hbar} |e| D_{12} E (\rho_{21} - \rho_{21}^*) - \frac{(\rho_{22} - \rho_{11}^{(0)})}{T_1}. \end{aligned} \quad (4.241)$$

Время T_2 носит название времени поперечной релаксации. За это время индивидуальные атомы среды «забывают» свою фазовую когерентность, т. е. свою фазовую согласованность. За время T_1 в отсутствие поля диагональные элементы матрицы плотности восстанавливают свои равновесные значения.

Уравнения Максвелла (4.238) и уравнения Блоха с релаксационными членами (4.241) образуют замкнутую систему, пригодную для анализа многих, в том числе нелинейных, явлений, связанных с распространением электромагнитных волн через среду с активными атомами. При этом атомы среды описываются квантово-механически, а электромагнитная волна — классически (квазиклассическое приближение). Изложенный подход будет недостаточен только тогда, когда нас интересуют квантовые свойства электромагнитных волн в среде.

Заметим, что в рамках такого подхода нетрудно вычислить диэлектрическую восприимчивость среды, которая определяет связь между гармониками $\vec{P}(\omega)$ и $\vec{E}(\omega)$:

$$\vec{P}(\omega) = \alpha(\omega) \vec{E}(\omega),$$

а значит, полностью найти комплексный показатель преломления среды

$$\sqrt{\varepsilon(\omega)} = \eta + i\kappa = \sqrt{\alpha(\omega) + \varepsilon_0}.$$

Связь мнимой части κ этого показателя с микротеорией мы уже обсуждали.

Полуклассический подход не только воспроизводит все полученные нами формулы, но и автоматически вычисляет форму линии. Форма линии оказывается лоренцевой и задается параметрами T_1 и T_2 . Таким образом, запостулированная нами запись релаксационных членов в уравнениях Блоха соответствует учету вполне определенного физического механизма, ответственного за форму линии. А именно, учет столкновений атомов среды друг с другом.

4.16. САМОИНДУЦИРОВАННАЯ ПРОЗРАЧНОСТЬ. ПОНЯТИЕ О СИЛЬНО НЕЛИНЕЙНЫХ ЧАСТИЦЕПОДОБНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЯХ – СОЛИТОНАХ

В 1965–1970 гг. был теоретически предсказан, а затем экспериментально изучен интересный эффект. Оказалось, что при определенных условиях ультракороткие импульсы лазерного излучения проходят через оптическую среду без поглощения как сквозь полностью прозрачную систему. Этот эффект получил название *самоиндуцированной прозрачности*, он связан с формированием так называемых *оптических солитонов*. Поясним сказанное.

Пусть через среду, атомы которой находятся в основном состоянии с энергией ε_1 , пропускают короткие импульсы лазерного излучения с частотой $\nu = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/h$. Для простоты будем считать, что у каждого атома имеется только два уровня энергии: ε_2 и ε_1 ($\varepsilon_2 > \varepsilon_1$). Передний фронт импульса перебрасывает электроны на атомах среды с уровня ε_1 на более высокий уровень ε_2 . На это лазерный импульс расходует часть своей энергии и поэтому ослабляется.

Когда через среду с возбужденными атомами проходит задний фронт импульса, электроны атомов среды возвращаются с уровня ε_2 на уровень с меньшей энергией ε_1 . Возникающее при этом индуцированное электромагнитное излучение с частотой $\nu = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/h$

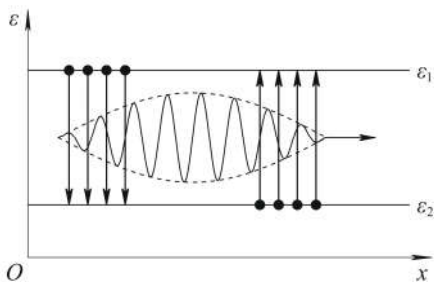


Рис. 4.28. Энергетическая диаграмма. Процесс обмена энергией атомов среды и лазерного импульса

возвращает назад лазерному импульсу всю потерянную им энергию (рис. 4.28).

Форма и скорость лазерного импульса перестраиваются так, чтобы процессы поглощения и излучения энергии происходили синхронно. В результате лазерный импульс приобретает форму частицеподобного «солитона огибающей». Такими солитонами энергия переносится через среду сгустками определенной формы и без потерь.

Явление самоиндуцированной прозрачности можно описать в рамках изложенной полуклассической теории. Остановимся на этом подробнее.

При возможностях современных технологий нетрудно создать устройство, генерирующее лазерные импульсы продолжительностью в наносекунду (10^{-9} с) или даже пикосекунду (10^{-10} с). При распространении наносекундных импульсов через среду, взятую в виде разреженного газа, продолжительность импульсов τ оказывается много меньше времен релаксации атомов среды:

$$\tau \ll T_1, T_2. \quad (4.242)$$

В этом случае можно пренебречь диссипативными членами в уравнениях Блоха и Максвелла. Релаксационные процессы, описываемые такими слагаемыми, оказываются слишком медленными, поэтому не оказывают заметного влияния на продвижение через среду и самолокализацию лазерного импульса.

Для дальнейшего анализа удобнее ввести обозначение

$$\rho_3 = \rho_{11} - \rho_{22} \quad (4.243)$$

для величины, характеризующей разность населенностей энергетических уровней атомов среды.

При $\rho_3 > 0$ на уровнях с энергией ε_1 находится больше атомов, чем на уровнях с энергией ε_2 . В частности, при $\rho_3 = 1$ имеем термодинамически равновесную среду в основном состоянии. Для среды с $\rho_3 < 0$ характерно инверсное заполнение уровней. При $\rho_3 = -1$ все атомы среды находятся в возбужденном состоянии с энергией $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$.

Кроме того, удобно отделить в комплексной функции ρ_{21} вещественную и мнимую части:

$$\rho_{21} = \frac{1}{2}[\rho_1 + i\rho_2]. \quad (4.244)$$

Учитывая, что дипольный момент атома $\vec{p} = -|e|\vec{D}_{12}$ сонаправлен вектору напряженности электрического поля $\vec{E}$, получаем следующую форму записи уравнений Максвелла – Блоха:

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_3 = -\frac{2|\vec{p}|E}{\hbar}\rho_2, \quad (4.245a)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_1 = \omega_{21}\rho_2, \quad (4.245б)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_2 = -\omega_{21}\rho_1 + \frac{2|\vec{p}|E}{\hbar}\rho_3, \quad (4.245в)$$

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right] E = \mu_0 n |\vec{p}| \frac{\partial^2}{\partial t^2} \rho_1, \quad (4.245г)$$

где $\omega_{21} = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/\hbar$.

Исключим параметр ρ_2 из уравнения (4.245б), воспользовавшись соотношением (4.245в):

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2}\rho_1 = -\omega_{21}^2 \left[\rho_1 - \frac{2|\vec{p}|E}{\hbar\omega_{21}}\rho_3 \right]. \quad (4.246)$$

Из (4.245а) исключим ρ_2 , применив (4.245б):

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_3 = -\frac{2|\vec{p}|E}{\hbar\omega_{21}} \frac{\partial}{\partial t}\rho_1. \quad (4.247)$$

Преобразуем также (4.245г), воспользовавшись вычисленной производной (4.246):

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right] E = -\mu_0 n |\vec{p}| \omega_{21}^2 \left[\rho_1 - \frac{2|\vec{p}|E}{\hbar\omega_{21}}\rho_3 \right]. \quad (4.248)$$

Перейдем в полученных уравнениях (4.246) – (4.248) к безразмерному полю $\tilde{E}$, выделив из E его характерную амплитуду A :

$$E = A\tilde{E}, \quad (4.249)$$

и введем безразмерный малый параметр

$$\varepsilon = \frac{A|\vec{p}|}{\hbar\omega_{21}} \ll 1. \quad (4.250)$$

Предположим, что плотность газа, через который распространяется лазерный импульс, настолько мала, что справедлива оценка:

$$\frac{c^2\mu_0 n|\vec{p}|}{2A} = \varepsilon\gamma, \quad (4.251)$$

где $\gamma = O(1)$. В новых обозначениях уравнения Максвелла – Блоха примут вид, удобный для построения их приближенного решения:

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial^2}{\partial t^2} + \omega_{21}^2 \right] \rho_1 &= 2\omega_{21}^2 \varepsilon \tilde{E} \rho_3, \\ \frac{\partial}{\partial t} \rho_3 &= -2\varepsilon \tilde{E} \frac{\partial}{\partial t} \rho_1, \\ \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right] \tilde{E} &= -\frac{2\varepsilon\gamma}{c^2} \omega_{21}^2 [\rho_1 - 2\varepsilon \tilde{E} \rho_3]. \end{aligned} \quad (4.252)$$

В ситуации, когда $\varepsilon \ll 1$, можно построить приближенное решение системы (4.252) так называемым методом многомасштабных разложений.

Нас интересуют решения уравнения Максвелла, напоминающие бегущую волну с быстрой пространственно-временной зависимостью типа

$$\tilde{E} \cong E_0 \cos \left(\omega_{21} \left(t - \frac{x}{c} \right) \right). \quad (4.253)$$

В этой записи учтены два факта.

1. Только волны с частотой $\omega_{21} = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/\hbar$ могут интенсивно взаимодействовать с двухуровневыми атомами среды.

2. В отсутствие среды выражение (4.253) является точным решением уравнения Максвелла.

По-видимому, наличие среды приведет лишь к сравнительно медленным пространственно-временным модуляциям амплитуды волны и к малым добавкам к (4.253).

Для математического оформления такой идеи введем медленные пространственную и временную переменные:

$$X = \frac{\varepsilon\omega_{21}}{c} x, \quad T = \varepsilon\omega_{21} \left(t - \frac{x}{c} \right), \quad (4.254)$$

и будем искать решение для поля $\tilde{E}$ в форме разложения

$$\tilde{E} = E_0(X, T) \cos\left(\omega_{21}\left(t - \frac{x}{c}\right)\right) + \varepsilon E_1(x, t, X, T) + \dots \quad (4.255)$$

Если внимательно проанализировать вид уравнений (4.252), то можно убедиться, что такая структура разложения для $\tilde{E}$ предполагает только следующие разложения для ρ_1 и ρ_3 :

$$\rho_1 = P_0(X, T) \sin\left(\omega_{21}\left(t - \frac{x}{c}\right)\right) + \varepsilon \rho_{11}(x, t, X, T) + \dots, \quad (4.256)$$

$$\rho_3 = \rho_{30}(X, T) + \varepsilon \rho_{31}(x, t, X, T) + \dots \quad (4.257)$$

Подставив разложения (4.255) – (4.257) в уравнения Максвелла – Блоха (4.252) и приравняв нулю коэффициенты при разных степенях ε , получим цепочку уравнений. Наш выбор начальных членов разложения оправдан потому, что первые уравнения цепочки, возникающие в порядке ε^0 , удовлетворяются автоматически. Для членов $O(\varepsilon)$ получаем

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial t^2} + \omega_{21}^2\right] \rho_{11} = 2\omega_{21}^2 \cos\theta \left[E_0 \rho_{30} - \frac{\partial}{\partial T} P_0\right], \quad (4.258a)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{31} = -\omega_{21} \left[\frac{\partial}{\partial T} \rho_{30} + 2E_0 P_0 \frac{\cos^2\theta}{(1+\cos 2\theta)/2}\right], \quad (4.258б)$$

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2}\right] E_1 = -\frac{2\omega_{21}^2}{c^2} \left[\frac{\partial}{\partial X} E_0 + \gamma P_0\right] \sin\theta. \quad (4.258в)$$

Здесь $\theta = \omega_{21}(t - x/c)$.

Нетрудно видеть, что при интегрировании уравнения (4.258б) по быстрой переменной t (при этом медленные переменные считаются постоянными параметрами) возникают растущие по t члены, если мы не потребуем выполнения условия

$$\frac{\partial}{\partial T} \rho_{30} = -E_0 P_0. \quad (4.259)$$

При выполнении условия (4.259) уравнение (4.258б) дает малую поправку ρ_{31} , которую мы не выписываем, так как она не нужна для дальнейшего анализа.

Нетрудно также проверить, что

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} + \omega_{21}^2 \right) \begin{pmatrix} \sin \theta \\ \cos \theta \end{pmatrix} &= 0, \\ \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \right) \begin{pmatrix} \sin \theta \\ \cos \theta \end{pmatrix} &= 0. \end{aligned} \quad (4.260)$$

В конечном счете, это ведет к тому, что, если в правых частях уравнений (4.258а) и (4.258б) оставить слагаемые, пропорциональные $\cos \theta$ и $\sin \theta$, то их решения будут содержать растущие при $x \rightarrow \infty$ и $t \rightarrow \infty$ члены типа $x \cos \theta$, $x \sin \theta$, $t \cos \theta$, $t \sin \theta$. Для самосогласования расчетов нужно потребовать, чтобы слагаемые $\sim \cos \theta$ и $\sin \theta$ отсутствовали в правых частях уравнений (4.258а) и (4.258б). Это дает следующие уравнения для расчета функций от медленных переменных:

$$\frac{\partial}{\partial T} P_0 = E_0 \rho_{30}, \quad \frac{\partial}{\partial X} E_0 = -\gamma P_0. \quad (4.261)$$

При ограничениях (4.261) зависящие от быстрых переменных поправки ρ_{11} и E_1 легко вычисляются и не содержат «неприятностей». Мы их не выписываем, потому что полученные уравнения для функций ρ_{30} , P_0 и E_0 уже образуют замкнутую систему, которая является упрощенной моделью, описывающей главный эффект взаимного влияния электромагнитного поля и атомов среды:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} P_0 &= E_0 \rho_{30}, \\ \frac{\partial}{\partial T} \rho_{30} &= -E_0 P_0, \\ \frac{\partial}{\partial X} E_0 &= -\gamma P_0. \end{aligned} \quad (4.262)$$

Подчеркнем, что «замыкание» теории возмущений в упрощенную модель (4.262) происходит не всегда, а только при верном выборе медленных переменных, отражающем характерные пространственно-временные процессы в системе.

Из первых двух уравнений системы (4.262) находим

$$\frac{\partial}{\partial T} (P_0^2 + \rho_{30}^2) = 0.$$

Не ограничивая общности, можно положить

$$P_0^2 + \rho_{30}^2 = 1.$$

Это позволяет параметризовать P_0 и ρ_{30} :

$$P_0 = \pm \sin \Phi, \quad \rho_{30} = \pm \cos \Phi. \quad (4.263)$$

Именно такое чередование знаков совместимо с первыми двумя уравнениями (4.262), из которых дополнительно вытекает, что

$$E_0 = \frac{\partial}{\partial T} \Phi. \quad (4.264)$$

Если подставить полученные результаты (4.263) и (4.264) в последнее уравнение системы (4.262), получим дифференциальное уравнение для расчета Φ :

$$\frac{\partial}{\partial X} \frac{\partial}{\partial T} \Phi = \mp \gamma \sin \Phi. \quad (4.265)$$

Анализ решений уравнения (4.265) с разными знаками показывает, что верхний знак описывает ситуацию, когда электромагнитная волна распространяется через равновесную среду. Нижний знак соответствует распространению электромагнитной волны через среду с инверсной населенностью. В среде с инверсной населенностью решения Φ являются неустойчивыми.

Далее ограничимся обсуждением решений уравнения

$$\frac{\partial}{\partial X} \frac{\partial}{\partial T} \Phi = -\gamma \sin \Phi, \quad (4.266)$$

которое описывает эффект самоиндуцированной прозрачности изначально равновесной среды.

Решения уравнения (4.266) определяют электрическое поле в среде $E_0 = \partial \Phi / \partial T$ и величину $\rho_3 = \cos \Phi$, характеризующую степень инверсности среды при прохождении через нее электромагнитного импульса. Нас интересуют сильные возмущения первоначально равновесной среды, для которой до прохождения через нее волны $\rho_3 = 1$ и, следовательно, $\Phi = 0$ или $\Phi = 2\pi n$, где n – целое число.

Ранее мы рассматривали случаи слабо возбужденных состояний среды, когда определяющие уравнения можно было линеаризовать вблизи положения устойчивого равновесия среды. В данной задаче линеаризация (4.265) бесполезна, так как приводит к уравнению

$$\frac{\partial}{\partial X} \frac{\partial}{\partial T} \Phi = -\gamma \Phi. \quad (4.267)$$

Никакой конечный порядок традиционной теории возмущений по степеням Φ для уравнения (4.266) (при разложении $\sin\Phi = \Phi - \Phi^3/3! + \dots$) не дает частицеподобных сгустков энергии – солитонов. Степенное разложение непригодно уже потому, что нарушает свойство периодичности функции $\sin\Phi$. Обсудим эту проблему подробнее.

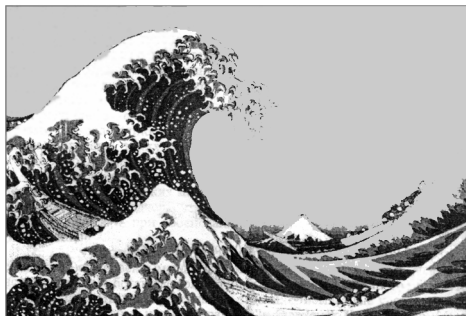
В этой книге нами рассмотрены разные конденсированные среды. На конкретных примерах мы убедились, что реальные среды всегда описываются нелинейными дифференциальными уравнениями в частных производных. Вообще говоря, многие из конденсированных сред имеют весьма нетривиальное сильно нелинейное основное состояние (например доменную структуру). Однако мы ограничились обсуждением сравнительно простых сред с пространственно-однородным устойчивым основным состоянием. При малых внешних воздействиях на такую среду ее поведение всегда можно описать путем линеаризации исходных нелинейных уравнений около однородного основного состояния среды. После линеаризации физические свойства среды теоретически описываются линейными дифференциальными уравнениями в частных производных, которые, как правило, имеют полный набор решений в форме малоамплитудных волн. В средах без потерь энергии малоамплитудным волнам сопоставляются квазичастицы. Например, тепловые колебания кристалла описываются фононами.

Важно, что линейные дифференциальные уравнения удовлетворяют принципу суперпозиции. Он чрезвычайно облегчает описание линейных волновых процессов. Сколь угодно сложное волновое поле с помощью преобразования Фурье можно представить как сумму простейших нормальных мод. Это мощный математический прием: любое изменение формы произвольного волнового пакета при его движении легко описать, находя изменение характеристик отдельных гармоник, формирующих пакет.

Волны, которые образуются при больших внешних воздействиях на среду, описываются нелинейными дифференциальными уравнениями, для которых принцип суперпозиции не выполняется. Отличительной чертой нелинейных волн являются процессы их взаимодействия. При взаимодействии нелинейные волны могут трансформироваться до неузнаваемости.

Например, две нелинейные волны, встретившись, могут исчезнуть, дав начало третьей волне, частота которой равна сумме или разности частот исходных волн. Встреча волн с близкими частотами приводит к тому, что одна из них может «затянуть», подчинить себе другую, заставить ее изменить свою частоту (явление самосинхронизации волн).

Рис. 4.29. Нелинейный мир



Уместно привести слова известного специалиста по нелинейной оптике И.Р. Шена: «Физика была бы скучна, а жизнь совершенно невозможна, если бы все физические явления вокруг нас были бы линейными. К счастью, мы живем в нелинейном мире, и если линеаризация украшает физику, то нелинейность делает ее захватывающей».

В отличие от случая линейных волн, параметры даже простейших периодических нелинейных волн (их частота и скорость) оказываются зависящими от амплитуды волн. Это ведет, в частности, к сжатию нелинейных волн. Хорошо известно, что нелинейные периодические волны на воде при большой амплитуде становятся более крутыми, их гребни загибаются и опрокидываются (рис. 4.29).

Оказалось, что при сильных внешних воздействиях в конденсированных средах, в которых есть дисперсия, но малы потери на трение, полный набор нелинейных нормальных мод включает не только волны, аналогичные возникающим при слабых воздействиях, но и совершенно новые частицеподобные волны – солитоны. Более того, именно солитоны определяют основные физические свойства конденсированных сред при сильных внешних воздействиях.

На первый взгляд, солитон похож на волновой пакет линейной теории, но это не так. Чтобы пояснить механизм образования солитонов, напомним, что в средах с дисперсией волны с различными волновыми числами распространяются с разными фазовыми скоростями. Поэтому в линейной теории любой волновой пакет, составленный из разных гармоник, по истечении некоторого времени всегда распадается на составляющие его волны. Подчеркнем, что при этом энергия волнового пакета, конечно, сохраняется, хотя сам пакет расплывается. Амплитуда волнового пакета уменьшается, и он становится малозаметным. Не случайно слово «дисперсия» в переводе с латинского означает рассеяние, разброс. Однако при наличии даже слабой нелинейности среды между гармоническими волнами, составляющими волновой пакет, возникают взаимодействия, стремящиеся сжать пакет или же увеличить крутизну фронта результирующей волны. В методе многомасштабных разложений эти взаи-

модействия описываются медленными переменными. Происходит нелинейная перекачка энергии от одних гармоник к другим, чего никогда не бывает в линейных теориях.

В результате баланса двух конкурирующих эффектов – сжатия пакета вследствие нелинейных взаимодействий гармоник и распыливания пакета из-за дисперсии – формируются особые частицеподобные волны – солитоны.

Как и частицы, солитоны локализованы в пространстве и сохраняют свою форму и скорость не только при собственном движении, но даже после столкновений с себе подобными уединенными волнами. Солитоны представляют собой устойчивые образования. После столкновения друг с другом они разлетаются подобно бильярдным шарам, восстанавливая свою форму и скорость, которые имели до соударения.

Интересно и важно, что произвольный волновой импульс достаточно большой амплитуды с течением времени распадается на некоторое число стабильных солитонов. В этом отношении происхождение слова «солитон», такое же, как и «солист» – это солирующие состояния. Именно поэтому они и определяют все основные физические свойства конденсированных сред при экстремальных внешних воздействиях. В то же время начальные волновые импульсы малой амплитуды, для которых малы эффекты нелинейности среды, не образуют солитоны, а распыляются из-за дисперсии.

Общие выводы.

1. При наличии дисперсии, но в отсутствие нелинейности возникновение солитонов невозможно, в силу расползания волн.

2. При наличии нелинейности без дисперсии возможность образования солитонов также исключена из-за непрерывной перекачки энергии от одних гармоник к другим. Эта особенность в большинстве случаев проявляется как увеличение крутизны фронта результирующей волны или в сжатии волновых импульсов.

3. Образование солитонов определяется общими свойствами любых конденсированных сред, где малы потери энергии на трение и возможен баланс эффектов дисперсии и нелинейности.

4. По этой причине оказалось возможным теоретическое описание многих нелинейных систем различной физической природы в рамках универсальных теоретических моделей. Для интегрирования этих нелинейных моделей удалось найти мощные аналитические методы, обобщающие преобразования Фурье для линейных систем. Конечно, эти методы неприменимы ко всем нелинейным уравнениям в частных производных, также как и метод Фурье не позволяет проинтегрировать все линейные дифференциальные уравнения.

В основе новой математики лежат различные варианты так называемого метода обратной задачи рассеяния. С его помощью впервые удалось детально теоретически описать многие сильно нелинейные состояния среды. Свойства таких состояний необычны и не могут быть объяснены в рамках линейной теории. Для систем, близких к интегрируемым методом обратной задачи рассеяния, развиты специальные варианты солитонной теории возмущений, результаты которой также не могут быть воспроизведены ни в каком конечном порядке традиционной теории возмущений.

5. В аналитической механике известна теорема Лиувилля – Арнольда, согласно которой уравнения движения динамической системы $\dot{q} = \partial H / \partial p$, $\dot{p} = -\partial H / \partial q$ с N степенями свободы могут быть проинтегрированы в квадратурах только при наличии у системы N так называемых первых интегралов движения. С этой точки зрения нелинейные дифференциальные уравнения в частных производных, например уравнение (4.266), имеют бесконечное число степеней свободы. Оказалось, что полная интегрируемость некоторых из них методом обратной задачи рассеяния связана с наличием бесконечного числа законов сохранения. Удивительная динамическая стабильность каждого солитона гарантирована бесконечной серией законов сохранения.

6. Замечательно, что среди многообразия солитонов существуют такие, динамическая стабильность которых усилена топологическими причинами. Простым и наглядным примером подобных солитонов могут служить петли на проволоке или рыболовной леске (рис. 4.30).

Нетрудно проверить, что петли на проволоке могут не только двигаться, но и покоиться. Приведенный пример иллюстрирует возможность существования статических солитонов или солитоноподобных топологических дефектов. На бесконечной проволоке, которая остается в одной плоскости, невозможно создать петлю-солитон и нельзя его уничтожить, если он уже имеется. Это дает право назвать такой солитон топологическим. Напомним, что топология изучает свойства фигур, сохраняющихся при их непрерывных деформациях. Петлю на бесконечной проволоке нельзя устранить непрерывными деформациями проволоки, когда проволока лежит в одной плоскости. Петли на проволоке – пример топологически устойчивых солитонов, самых нелинейных и самых стабильных из уже обсуждавшихся.

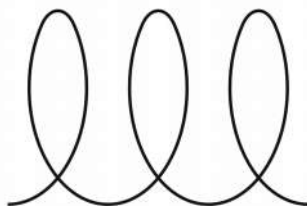


Рис. 4.30. Пример топологически устойчивых солитонов на проволоке

Сегодня изучают солитоны в кристаллах, сверхпроводниках, в атмосфере Земли и других планет. По-видимому, солитоны играли и продолжают играть важную роль в эволюции Вселенной. Современные теории элементарных частиц пытаются трактовать элементарные частицы как солитоны. Здесь уместно привести высказывание одного из основоположников квантовой механики Луи де Бройля: «В моих нынешних представлениях я пришел к мысли, что для учета дуализма «волна – частица» необходимо развивать волновую механику, основанную на нелинейных уравнениях, по отношению к которым линейные уравнения были всего лишь приближенными формами, имеющими силу в определенных условиях».

Интересно, что магнитные материалы богаты разнообразными по своей внутренней структуре и свойствам магнитными солитонами. Сначала никто даже просто не заметил, что движение хорошо известных доменных стенок в ферромагнетиках похоже на движение частиц. Сегодня мы знаем, что доменная стенка – это топологически устойчивый солитон. Исследование нелинейных свойств магнитных материалов испытало значительный прогресс благодаря привлечению методов теории солитонов. Любопытно, что даже особенности внутренней структуры доменных стенок и доменов в настоящее время могут быть наиболее адекватно описаны в терминах солитоноподобных топологических дефектов – магнитных вихрей и спиралей. Вихревые и спиралевидные структуры – это ближайшие родственники солитонов.

Без анализа солитоноподобных состояний невозможна полная интерпретация экспериментальных данных в условиях экстремального внешнего воздействия на среду.

Вернемся к уравнению:

$$\frac{\partial}{\partial X} \frac{\partial}{\partial T} \Phi = -\gamma \sin \Phi,$$

которое описывает эффект самоиндуцированной прозрачности. Это уравнение детальнейшим образом исследовано методом обратной задачи рассеяния. Все его солитонные решения найдены в явном виде. Традиционными методами интегрирования, конечно, можно найти простейшие солитонные решения. Но явные аналитические формулы, описывающие движение ансамбля из N солитонов, можно получить только методами, родственными методу обратной задачи рассеяния. Чтобы убедиться в этом, приведем аналитическую формулу, описывающую парные столкновения N солитонов, их движение меж-

ду столкновениями и восстановление своей формы каждым солитоном после очередного столкновения:

$$\Phi = -4 \operatorname{argdet} \|I + v\|, \quad (4.268)$$

$$v_{nm}(X, T) = \frac{c_m}{\lambda_n + \lambda_m} \exp \sqrt{\gamma} \left[2i\lambda_m X + \frac{i}{2\lambda_m} T \right]. \quad (4.269)$$

Существуют два типа солитонов:

- 1) кинки и антикинки (перегибы);
- 2) бризеры (пульсирующие солитоны).

Каждый солитон первого типа (перегиб) описывается вещественным числом c_m и чисто мнимым числом $\lambda_m = i\kappa_m$, причем $\kappa_m > 0$.

Каждый солитон второго типа (бризер) параметризуется парой симметрично расположенных относительно мнимой оси чисел λ_s и $-\lambda_s^*$, где $\operatorname{Im} \lambda_s > 0$, и парой соответствующих им комплексно сопряженных чисел c_s и c_s^* .

Таким образом, система, содержащая K кинков и антикинков и L бризеров ($N = K + L$), характеризуется матрицей v с размерностью $(K + 2L) \times (K + 2L)$.

Рассмотрим простейшие из решений.

Пусть имеется только один перегиб. Тогда v – это число, равное

$$v = \frac{c}{2i\kappa} \exp \varphi, \quad (4.270)$$

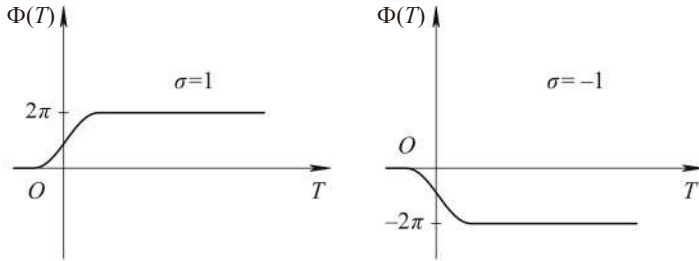
$$\Phi = -4 \operatorname{arg}(1 + v) = 4\sigma \operatorname{arctg} \exp(\varphi + \delta), \quad (4.271)$$

где $\varphi = \sqrt{\gamma}(-2\kappa X + T/2\kappa)$, $\sigma = \operatorname{sign} c$, $\delta = \ln|c/2\kappa|$. Параметр δ может быть устранен выбором начала отсчета системы координат, поэтому далее полагаем $\delta = 0$. В справедливости результата (4.271) легко убедиться простой проверкой.

Из формы графиков функции $\Phi(T)$ при $X = \text{const}$ (рис. 4.31) следует название решений – перегибы (при $\sigma = 1$ имеем кинк, а при $\sigma = -1$ – антикинк).

Перегибам функции Φ соответствуют локализованные в пространстве сгустки электрического поля:

$$\tilde{E} = \frac{\partial}{\partial T} \Phi = \sigma \frac{\sqrt{\gamma}}{\kappa} \frac{1}{\operatorname{ch} \varphi}. \quad (4.272)$$

Рис. 4.31. Зависимости $\Phi(T)$ при $X = \text{const}$

Переходя от медленных переменных X и T к исходным переменным x и t , находим:

$$\Phi = 4\sigma \arctg \exp\left(\frac{\varepsilon\omega_{21}\alpha}{2}\left(t - \frac{x}{v}\right)\right), \quad (4.273)$$

$$\tilde{E} = \frac{\sigma\alpha}{\text{ch}\left[\frac{\varepsilon\omega_{21}\alpha}{2}\left(t - \frac{x}{v}\right)\right]}. \quad (4.274)$$

Здесь $\alpha = \sqrt{\gamma}/\kappa$ – параметр, характеризующий амплитуду солитона. Скорость движения солитона как целого оказывается меньше скорости света:

$$v = \frac{c}{1 + 4\kappa^2} < c. \quad (4.275)$$

Решение Φ при $x \rightarrow \pm\infty$ стремится к 0 и $2\pi\sigma$, что соответствует основному состоянию среды в областях, где нет электромагнитных импульсов: $\rho_3 = \cos\Phi \rightarrow 1$ при $|x| \rightarrow \infty$.

Другим элементарным образованием является бризер (пульсирующий солитон). В общей формуле для Φ он определяется двумя параметрами λ , связанными редукцией

$$\lambda_1 = r + i\kappa, \quad \lambda_2 = -r + i\kappa, \quad (4.276)$$

где $\kappa > 0$, и двумя параметрами c :

$$c_1 = a, \quad c_2 = a^*, \quad (4.277)$$

где a – произвольное комплексное число. Бризер имеет вид

$$\Phi = -4 \operatorname{arctg} \left(\frac{\kappa}{r} \frac{\sin \left[r \sqrt{\gamma} \left(2X + T / (r^2 + \kappa^2) \right) + \varphi_0 \right]}{\operatorname{ch} \left[\kappa \sqrt{\gamma} \left\{ 2(X - X_0) - T / (r^2 + \kappa^2) \right\} \right]} \right), \quad (4.278)$$

где $\varphi_0 = \arg \frac{a}{\kappa}$, $X_0 = \frac{1}{2\kappa\sqrt{\gamma}} \ln \left| \frac{ra}{2\kappa(r + i\kappa)} \right|$.

Решение (4.278) описывает локализованный сгусток электрического поля $\tilde{E} = \partial\Phi/\partial T$, который движется как целое. При этом сгусток еще и пульсирует. Отсюда название – бризер («дышащий» солитон).

Естественно использовать такие солитоны для передачи информации по оптическим волокнам. Выгоды очевидны:

- большая скорость передачи огромного количества информации из-за малой длительности импульса;
- малый расход энергии;
- высокая надежность.

Впечатляющие результаты достигнуты в этой области в 1991 г. Накадзавой с сотрудниками: по оптическому волокну была осуществлена передача информации на 10^6 км со скоростью 10 Гбит в секунду.

В общем случае, сохранение солитонами их формы и скорости, стабильность и пространственная локализация солитонов – весьма ценные свойства при передаче любой дискретной информации. Это одно из наиболее перспективных направлений прикладной науки о солитонах. В будущем поколении компьютеров на сверхпроводниках предполагается использовать устройства логики и памяти, в которых роль солитона играет флюксон – квант магнитного потока. Можно показать, что в узких сверхпроводящих (джозефсоновских) контактах движение флюксонов также теоретически описывается уравнением (4.266).

ЗАДАЧИ

ЭЛЕКТРОНЫ И ДЫРКИ В МЕТАЛЛАХ И ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Задача № 1.

Показать, что $V_b = (2\pi)^3/V_a$.

Задача № 2.

Построить первую, вторую и третью зоны Бриллюэна для плоской квадратной решетки с постоянной решетки a . Рассмотреть случаи, когда на элементарную ячейку приходится $p = 1, 2, 3, 4$ электрона. Изобразить форму поверхности Ферми для каждого случая в схеме приведенных зон. Изобразите 4-ю зону Бриллюэна.

Задача № 3.

1. Подставив

$$\Psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$$

в уравнение Шредингера

$$\hat{H}\Psi_{n\vec{k}} = \varepsilon_n(k)\Psi_{n\vec{k}},$$

показать, что

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta u_{n\vec{k}} + V(\vec{r})u_{n\vec{k}} - \frac{i\hbar^2}{m}(\vec{k} \cdot \nabla)u_{n\vec{k}} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m}u_{n\vec{k}} = \varepsilon_n(\vec{k})u_{n\vec{k}}.$$

2. Рассматривая оператор

$$\hat{H}' = -\frac{i\hbar^2}{m}(\vec{k} \cdot \nabla) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

как оператор возмущения ($|\vec{k}| \ll \pi/a$), вычислить поправки $O(k)$ и $O(k^2)$ к энергии электрона $\varepsilon_n(\vec{k}=0)$. Используя этот результат, найти в терминах $u_{n\vec{0}}$ выражение для средней скорости электрона

$\vec{V} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_n}{\partial \vec{k}} \Big|_{\vec{k}=0}$, а также тензор его обратной эффективной массы

$$M_{ij}^{-1} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon_n}{\partial k_i \partial k_j} \Big|_{\vec{k}=0}.$$

Задача № 4.

Показать, что при отражении электронов от брэгговских плоскостей для кристаллов с центром инверсии волновые функции электронов представляют собой стоячие волны:

$$\Psi_- = \sqrt{\frac{2}{V}} \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \varepsilon \left(\frac{\vec{K}}{2} \right) t \right\} \sin \frac{1}{2} \vec{K} \cdot \vec{r},$$

$$\Psi_+ = \sqrt{\frac{2}{V}} \exp \left\{ -\frac{i}{\hbar} \varepsilon \left(\frac{\vec{K}}{2} \right) t \right\} \cos \frac{1}{2} \vec{K} \cdot \vec{r},$$

где V – объем кристалла.

Задача № 5.

Показать, что для свободных электронов:

$$\frac{\partial f}{\partial T} = -\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \left[\frac{\varepsilon - \mu}{T} + \frac{d\mu}{dT} \right],$$

$$\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} = -\frac{1}{4k_B T} \operatorname{ch}^{-2} \left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T} \right),$$

где f – функция распределения Ферми – Дирака.

Задача № 6.

Считая серебро одновалентным металлом со сферической поверхностью Ферми, вычислить:

- 1) энергию Ферми (в эВ) и температуру Ферми;
- 2) радиус сферы Ферми в k -пространстве;
- 3) скорость Ферми;
- 4) площадь поперечного сечения поверхности Ферми;
- 5) циклотронную частоту (в Гц) в магнитном поле с напряженностью $H = 5000$ Э;
- 6) среднюю длину свободного пробега электронов при комнатной температуре (295 К) и вблизи абсолютного нуля температур (20 К);
- 7) радиус циклотронной орбиты в поле $H = 5000$ Э;
- 8) длину ребра кубической элементарной ячейки;
- 9) длину векторов обратной решетки;
- 10) объем первой зоны Бриллюэна.

Табличные данные для Ag: плотность $d = 10,5$ г/см³, атомная масса $A = 107,87$, удельное сопротивление $\rho = 1,61 \cdot 10^{-6}$ Ом·см при $T = 295$ К, $\rho = 0,0038 \cdot 10^{-6}$ Ом·см при $T = 20$ К.

Задача № 7.

Показать, что выражение для плотности уровней электронов в кристалле можно записать в двух эквивалентных формах:

$$\nu(\varepsilon) = \frac{1}{4\pi^3} \int_{\varepsilon(\vec{k})=\varepsilon} \frac{dS}{|\nabla_{\vec{k}}\varepsilon|} = \frac{1}{4\pi^3} \int_{V_b} \delta(\varepsilon - \varepsilon(\vec{k})) d^3\vec{k}.$$

Задача № 8.

Непосредственной проверкой убедиться, что функция $\varphi = \frac{Q}{r} \exp(-\lambda r)$ является решением дифференциального уравнения

$$-\Delta\varphi = 4\pi Q\delta(\vec{r}) - \lambda^2\varphi.$$

Задача № 9.

Непосредственной проверкой убедиться, что полуклассические уравнения движения электрона

$$\dot{\vec{r}} = \vec{V} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon(\vec{k})}{\partial \vec{k}}, \quad \hbar \dot{\vec{k}} = -|e| \left\{ \vec{E}(\vec{r}, t) + \frac{1}{c} [\vec{V}(\vec{k}) \times \vec{B}(\vec{r}, t)] \right\},$$

можно записать в гамильтоновой форме:

$$\dot{\vec{r}} = \frac{\partial H}{\partial \vec{p}}, \quad \dot{\vec{p}} = -\frac{\partial H}{\partial \vec{r}},$$

где $H = \varepsilon \left(\frac{1}{\hbar} \left[\vec{p} + \frac{|e|}{c} \vec{A}(\vec{r}, t) \right] \right) - |e| \varphi(\vec{r}, t).$

При этом

$$\vec{B} = \text{rot} \vec{A}, \quad \vec{E} = -\nabla \varphi - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}, \quad \hbar \vec{k} = \vec{p} + \frac{|e|}{c} \vec{A}.$$

Задача № 10.

Показать, что при законе дисперсии

$$\varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{k_1^2}{m_1} + \frac{k_2^2}{m_2} + \frac{k_3^2}{m_3} \right],$$

где $\vec{k} = (k_1, k_2, k_3)$, период движения электрона по замкнутой орбите в магнитном поле $\vec{B} = (0, 0, B)$ определяется формулой $T = \frac{2\pi c}{|e|B} \sqrt{m_1 m_2}.$

Величина $m_c = \sqrt{m_1 m_2}$ называется циклотронной массой электрона. Как вы думаете, почему?

Задача № 11.

Показать, что в постоянном магнитном поле магнитный поток Φ , охватываемый замкнутой орбитой электрона, может изменяться только квантами:

$$\Delta\Phi = - \frac{hc}{|e|} \Delta n.$$

Здесь h – постоянная Планка; c – скорость света в вакууме; e – заряд электрона; Δn – целые числа.

Указание.

Воспользоваться формулой Бора – Зоммерфельда:

$$\oint \vec{p} \cdot d\vec{r} = (n + \gamma) 2\pi \hbar,$$

где n – целое число, γ – фазовая поправка (ее типичное значение $\gamma \approx 1/2$). В данной задаче $\vec{p} = \hbar \vec{k} - \frac{|e|\hbar}{c} \vec{A}$.

Задача № 12.

1. Найти концентрацию электронов и дырок, а также выражение для химического потенциала в сильнолегированном полупроводнике n -типа ($N_d \gg n_i$) при условии, что уровни донора полностью ионизированы.

2. Показать, что в полупроводнике n -типа в области сверхнизких температур химический потенциал $\mu(T)$ имеет локальный максимум, лежащий в интервале $\left(\frac{\epsilon_c + \epsilon_d}{2}, \epsilon_c\right)$. Найти величину максимума и соответствующую ему температуру.

КОЛЕБАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

Задача № 13.

Показать, что для одномерной двухатомной решетки

$$\lim_{q \rightarrow 0} \left(\frac{A_1}{A_2} \right) \Big|_{\text{акуст}} = 1, \quad \lim_{q \rightarrow 0} \left(\frac{A_1}{A_2} \right) \Big|_{\text{опт}} = -\frac{M_2}{M_1},$$

где A_1, A_2 – амплитуды колебаний атомов решетки с массами M_1, M_2 соответственно, q – волновое число.

Задача № 14.

Показать, что для одномерной двухатомной решетки частоты колебаний $\omega_i(q)$ ($i = 1, 2$) при $q \rightarrow 0$ удовлетворяют соотношениям

$$\omega_1(q) \approx c_1 q, \quad \omega_2(q) \approx \omega_0 \left(1 - \frac{\gamma^2 q^2 a^2}{8} \right),$$

где $c_1 = \sqrt{\frac{2\alpha}{M_1 + M_2}} a$; $\omega_0 = \sqrt{2\alpha} \sqrt{\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2}}$; $\gamma = \frac{2\sqrt{M_1 M_2}}{M_1 + M_2}$; a – расстояние между соседними атомами с массами M_1, M_2 ; α – постоянная квазиупругого взаимодействия атомов.

Из этих соотношений следует, что $\left. \frac{\partial \omega_2}{\partial q} \right|_{q=0} = 0$, т. е. кривая $\omega_2 = \omega_2(q)$ имеет горизонтальную касательную в точке $q = 0$.

Задача № 15.

Показать, что для двухатомной одномерной решетки

$$\Delta\omega = \sqrt{2\alpha} \left(\frac{1}{\sqrt{M_1}} - \frac{1}{\sqrt{M_2}} \right)$$

при $q = \pi/2a$ ($M_2 > M_1$),

$$\left. \frac{\partial \omega_1}{\partial q} \right|_{q=\pi/2a} = \left. \frac{\partial \omega_2}{\partial q} \right|_{q=\pi/2a} = 0.$$

Последние равенства означают, что кривые $\omega_i = \omega_i(q)$ ($i = 1, 2$) имеют горизонтальные касательные на границах первой зоны Бриллюэна при $q = \pi/2a$.

Задача № 16.

Показать, что в кристаллах с центром инверсии динамическая матрица кристалла вещественна

$$\Phi_{ss'}^*(\vec{q}) = \Phi_{ss'}(\vec{q}).$$

Задача № 17.

Показать, что уравнение динамики решетки можно переписать в форме

$$M_{\kappa} \ddot{U}_{\alpha} \left(\begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix} \right) = \sum_{l', \kappa', \alpha'} \Phi_{\alpha \alpha'} \left(\begin{smallmatrix} l & l' \\ \kappa & \kappa' \end{smallmatrix} \right) \left[U_{\alpha'} \left(\begin{smallmatrix} l \\ \kappa \end{smallmatrix} \right) - U_{\alpha'} \left(\begin{smallmatrix} l' \\ \kappa' \end{smallmatrix} \right) \right].$$

Задача № 18.

Показать, что при $R_m = ma$ ($1 \leq m \leq N$) и $k = 2\pi n/Na$ (m, n, N – целые числа) справедливо тождество:

$$\frac{1}{N} \sum_{m=1}^N \exp(ikR_m) = \begin{cases} 0, & \text{если } k \neq \frac{2\pi}{a}s \equiv K \quad (s - \text{целое}), \\ 1, & \text{если } k = \frac{2\pi}{a}s \equiv K. \end{cases}$$

КВАНТОВАЯ ОПТИКА. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ С ВЕЩЕСТВОМ

Задача № 19.

Показать, что энергию электромагнитного поля в полости можно записать в виде

$$W = \frac{1}{2} \int d^3\vec{r} \left[\varepsilon_0 \vec{E}^2 + \mu_0 \vec{H}^2 \right] = \sum_{\vec{k}, \lambda} \hbar \omega_{\vec{k}} a_{\vec{k}\lambda}^* (t) a_{\vec{k}\lambda} (t).$$

Задача № 20.

Показать, что собственные векторы, отвечающие заданному числу фотонов, можно записать в форме

$$|n_{\vec{k}\lambda}\rangle = \frac{(\hat{a}_{\vec{k}\lambda}^+)^{n_{\vec{k}\lambda}}}{\sqrt{n_{\vec{k}\lambda}}!} |0\rangle, \quad \langle n_{\vec{k}'\lambda'} | n_{\vec{k}\lambda} \rangle = \delta_{\vec{k}\vec{k}'} \delta_{\lambda\lambda'}.$$

Задача № 21.

Показать, что эволюция операторов рождения и уничтожения фотонов в картине Гейзенберга определяется уравнениями

$$\hat{a}_{\vec{k}\lambda}(t) = \hat{a}_{\vec{k}\lambda}(0) \exp(-i\omega_{\vec{k}}t), \quad \hat{a}_{\vec{k}\lambda}^+(t) = \hat{a}_{\vec{k}\lambda}^+(0) \exp(i\omega_{\vec{k}}t).$$

Задача № 22.

Показать, что

$$[\cos \hat{\varphi}, \sin \hat{\varphi}] = \frac{1}{2i} \{ \hat{a}^+ (\hat{n} + \hat{I})^{-1} \hat{a} - \hat{I} \}.$$

Используя результат, убедиться, что все диагональные элементы этого коммутатора равны нулю за исключением одного:

$$\langle 0 | [\cos \hat{\varphi}, \sin \hat{\varphi}] | 0 \rangle = -1/2i.$$

Задача № 23.

Показать, что

$$[\hat{n}, \cos \hat{\varphi}] = -i \sin \hat{\varphi}, \quad [\hat{n}, \sin \hat{\varphi}] = i \cos \hat{\varphi},$$

где

$$\hat{n} = \hat{a}^+ \hat{a}, \quad \exp(i\hat{\varphi}) = (\hat{n} + 1)^{-1/2} \hat{a}, \quad \exp(-i\hat{\varphi}) = \hat{a}^+ (\hat{n} + 1)^{-1/2}.$$

Задача № 24.

Показать, что

$$|\alpha\rangle = \exp(\alpha \hat{a}^+ - \frac{1}{2} |\alpha|^2) |0\rangle,$$

а также

$$|\alpha\rangle = \exp(\alpha \hat{a}^+ - \alpha^* \hat{a}) |0\rangle.$$

Указание.

Воспользоваться тождеством Бейкера – Хаусдорфа.

Если $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$, $[\hat{A}, [\hat{A}, \hat{B}]] = [\hat{B}^+, [\hat{A}, \hat{B}]] = 0$, то справедливо тождество

$$\exp(\hat{A} + \hat{B}) = \exp \hat{A} \exp \hat{B} \exp \left(-\frac{1}{2} [\hat{A}, \hat{B}] \right).$$

Положить $\hat{A} = \alpha \hat{a}^+$, $\hat{B} = -\alpha^* \hat{a}$.

Задача № 25.

Показать, что

$$\langle \alpha | \cos^2 \hat{\varphi} | \alpha \rangle = \frac{1}{2} - \frac{1}{4} \exp(-|\alpha|^2) + \frac{|\alpha|^2}{2} \cos 2\theta \exp(-|\alpha|^2) \sum_{k=0}^{\infty} \frac{|\alpha|^{2k}}{k! \sqrt{(k+1)(k+2)}},$$

где $\alpha = |\alpha| \exp i\theta$.

Задача № 26.

Показать, что

$$\langle \alpha | \hat{E}_z^2 | \alpha \rangle = \langle E_z^2 \rangle = \frac{\hbar \omega}{2\varepsilon_0 V} \left\{ 1 + 4|\alpha|^2 \sin^2(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \theta) \right\},$$

где $\alpha = |\alpha| \exp i\theta$.

Убедиться также, что

$$\langle \alpha | \hat{E}_z^2 | \alpha \rangle - \langle \alpha | \hat{E}_z | \alpha \rangle^2 = \frac{\hbar \omega_k}{2\varepsilon_0 V}.$$

Задача № 27.

Пусть существуют два статистически независимых механизма уширения линий:

$$\varphi_i(\varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{\pi \delta_i^2}} \exp \left[-\frac{(\varepsilon - \varepsilon_0)^2}{\delta_i^2} \right], \quad i = 1, 2.$$

Найти функцию формы составной линии.

Задача № 28.

Показать, что среднее за период $T = 2\pi/\omega$ от произведения любых двух функций типа

$$A(t) = A(\omega) \exp(-i\omega t) + \text{с. с.}, \quad B(t) = B(\omega) \exp(-i\omega t) + \text{с. с.},$$

определяется соотношением

$$\langle A(t) B(t) \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T A(t) B(t) dt = 2 \operatorname{Re} \{ A(\omega) B^*(\omega) \}.$$

Задача № 29.

Показать, что когерентные состояния $|\alpha\rangle$ удовлетворяют условию полноты

$$\frac{1}{\pi} \int |\alpha\rangle \langle \alpha| d^2\alpha = \hat{I},$$

где $d^2\alpha = d(\operatorname{Re}\alpha) d(\operatorname{Im}\alpha)$.

Указание.

Воспользоваться условием полноты для векторов $|n\rangle$:

$$\sum_n |n\rangle\langle n| = \hat{I},$$

а также значением интеграла

$$\int [\alpha^* \alpha^m \exp(-|\alpha|^2)] d^2\alpha = \pi n! \delta_{nm}.$$

Задача № 30.

Доказать тождество:

$$\frac{1}{\pi} \int \exp(\beta^* \alpha - |\alpha|^2) (\alpha^*)^n d^2\alpha = (\beta^*)^n.$$

С его помощью показать, что для любого состояния электромагнитного поля типа

$$|f\rangle = f(\hat{a}^+) |0\rangle \equiv \frac{1}{\pi} \int |\alpha\rangle f(\alpha^*) \exp\left(-\frac{|\alpha|^2}{2}\right) d^2\alpha,$$

где $f(x)$ – произвольная разложимая в степенной ряд функция, справедливо равенство

$$\langle\beta|f\rangle = \exp\left(-|\beta|^2/2\right) f(\beta^*).$$

Здесь $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$ – когерентные состояния.

Задача № 31.

Показать, что распределение Пуассона

$$p(n) = \frac{\langle n \rangle^n \exp(-\langle n \rangle)}{n!}$$

определяет вероятность того, что в когерентном состоянии $|\alpha\rangle$ находится n фотонов.

Задача № 32.

Показать, что любое когерентное состояние можно выразить через другие когерентные состояния:

$$|\alpha\rangle = \frac{1}{\pi} \int d^2\alpha' |\alpha'\rangle \exp\left[-\frac{1}{2}(|\alpha|^2 + |\alpha'|^2) + \alpha\alpha'^*\right].$$

Это является следствием не ортогональности и переполненности когерентных состояний.

Задача № 33.

Показать, что для величины $\hbar g_k^2 n_{\vec{k}\lambda}$, характеризующей вероятность перехода атома из основного состояния в возбужденное состояние под действием электромагнитной волны, справедлива оценка ($n_{\vec{k}\lambda} \gg 1$):

$$\hbar g_k^2 n_{\vec{k}\lambda} \approx |e|^2 \left\langle n_{\vec{k}\lambda} \left| \hat{E}^2 \right| n_{\vec{k}\lambda} \right\rangle a_B^2 \hbar^{-1}.$$

Указание.

Принять для матричного элемента $\left| \vec{D}_{12} \right|$ оценку $\left| \vec{D}_{12} \right| \approx a_B$, где a_B – боровский радиус атома.

Задача № 34.

Операторы $\exp(i\hat{\phi})$ и $\exp(-i\hat{\phi})$, введенные при рассмотрении когерентных состояний, не обладают свойствами экспонент от операторов $i\hat{\phi}$ и $-i\hat{\phi}$. Проверить, что

$$\exp(-i\hat{\phi}) \exp(i\hat{\phi}) \neq 1.$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Основная литература

1. *Яриш А.* Введение в теорию и приложения квантовой механики. М.: Мир, 1984. 360 с.
2. *Ашкрофт Н.А., Мермин Н.* Физика твердого тела. Т. 1. М.: Мир, 1979. 399 с.
3. *Ашкрофт Н.А., Мермин Н.* Физика твердого тела. Т. 2. М.: Мир, 1979. 422 с.
4. *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 792 с.
5. *Абрикосов А.А.* Основы теории металлов. М.: Наука, 1987. 520 с.
6. *Марадудин А., Монтрол Э., Вейс Дж.* Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении. М.: Мир, 1965. 383 с.
7. *Лоундон Р.* Квантовая теория света. М.: Мир, 1976. 488 с.
8. Физика на пороге новых открытий: Сб. под ред. Л.Н. Лобзовского. Л.: Изд-во ЛГУ, 1990. 320 с.
9. *Займан Дж.* Принципы теории твердого тела. М.: Мир, 1974. 472 с.

Дополнительная литература

1. *Марч Н., Паринелло М.* Коллективные эффекты в твердых телах. М.: Мир, 1986. 320 с.
2. *Шриффер Дж.* Теория сверхпроводимости. М.: Наука, 1970. 311 с.
3. Открытие высокотемпературной сверхпроводимости (актуальные проблемы физики). М.: Знание, 1989 (Новое в жизни, науке, технике. Сер. «Физика», № 1). 62 с.
4. *Скалли М.О., Зубайри М.С.* Квантовая оптика. М.: Физматлит, 2003. 512 с.
5. *Воронов В.К., Подоптелов А.В.* Современная физика: Учебное пособие. М.: Ком-Книга, 2005. 512 с.
6. *Воронов В.К., Подоптелов А.В.* Современная физика: Конденсированное состояние: Учебное пособие. М.: Изд-во ЛКИ, 2008. 336 с.
7. *Лифшиц И.М., Азбель М.Я., Каганов М.И.* Электронная теория металлов. М.: Наука, 1971. 415 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение в квантовую макрофизику	5
1. Понятие о коллективных возбуждениях среды – квазичастицах	5
2. Распределение частиц по энергиям: идеальные Ферми- и Бозе-газы ..	7
Глава 1. Электроны и дырки в металлах и полупроводниках	13
1.1. Электроны в кристаллических твердых телах: формулировка упрощенной одночастичной модели	13
1.2. Теоретическое описание периодической структуры кристаллов	15
1.3. Обратная решетка. Первая зона Бриллюэна. Атомные плоскости	21
1.4. Уровни энергии электрона в периодическом потенциале. Теорема Блоха	25
1.5. Электроны в слабом периодическом поле	38
1.6. Энергия Ферми, поверхность Ферми, температура Ферми, тепловой слой Ферми для газа свободных электронов	54
1.7. Метод построения поверхности Ферми при наличии слабого потенциала: вторая и последующие зоны Бриллюэна	59
1.8. Электронная теплоемкость нормальных металлов	64
1.9. Экранирование кулоновского поля внешних электрических зарядов в металлах (модель Томаса – Ферми) и полупроводниках	75
1.10. Плазмоны и динамическое экранирование электрон-электронных взаимодействий в металлах	80
1.11. Принцип Паули и подавление электрон-электронных столкновений в металлах	84
1.12. Концепция длины свободного пробега электронов. Проводимость и теплопроводность металлов. Закон Видемана – Франца	87
1.13. Полуклассическая динамика электронов в кристалле	96
1.14. Обоснование полуклассических уравнений движения. Гамильтонова формулировка. Теорема Лиувилля	100
1.15. Отсутствие вклада в электрический ток и поток тепла от электронов из полностью заполненных зон	103
1.16. Дырки	105
1.17. Полуклассическое движение электронов кристалла в постоянных электрическом и магнитном полях	111
1.18. Общие свойства полупроводников. Концентрация электронов и дырок. Закон действующих масс	119
1.19. Собственные полупроводники	125
1.20. Примесные уровни	127
1.21. Концентрации носителей заряда и химический потенциал примесных полупроводников	131
1.22. Электропроводность полупроводников	138
1.23. Выпрямляющее действие $p - n$ -перехода. Упрощенный расчет вольт-амперной характеристики диода	141
Глава 2. Колебания кристаллической решетки	150
2.1. Динамика кристаллической решетки в гармоническом приближении	150

2.2. Общие свойства силовых констант	155
2.3. Граничные условия Борна – Кармана и динамическая матрица кристалла	157
2.4. Свойства динамической матрицы	159
2.5. Нормальные моды колебаний кристаллической решетки	160
2.6. Теорема Голдстоуна. Акустические и оптические моды нормальных колебаний кристалла	166
2.7. Колебания решетки на примере линейной цепочки атомов	170
2.8. Двухатомная цепочка: одномерная решетка с базисом	175
2.9. Квантовая теория гармонического кристалла	180
2.10. Интерполяционная дебаевская теория теплоемкости кристалла	182
2.11. Роль ангармонических членов в энергии кристалла	185
2.12. Электрон-фононное взаимодействие	187
Глава 3. Сверхпроводимость	192
3.1. Основные физические свойства сверхпроводников	192
3.2. Качественные черты микротeorии	198
3.3. Поправка второго порядка к энергии системы двух электронов, обусловленная электрон-фононным взаимодействием	202
3.4. Куперовские пары	207
3.5. Теория Бардина – Купера – Шриффера (качественные результаты)	212
3.6. Теория Гинзбурга – Ландау. Лондоновская глубина проникновения внешнего магнитного поля в сверхпроводник	217
3.7. Квантование магнитного потока	220
3.8. Микроскопическая природа двух типов сверхпроводников. Вихревые решетки. Сверхпроводящие магниты	221
3.9. О возможных физических механизмах высокотемпературной проводимости	226
3.10. Высокотемпературные сверхпроводники	229
Глава 4. Квантовая когерентная оптика. Взаимодействие излучения с веществом	236
4.1. Уравнения Максвелла. Собственные колебания электромагнитного поля в замкнутой полости	236
4.2. Квантование свободного электромагнитного поля	244
4.3. Энергия нулевых колебаний	250
4.4. Операторы амплитуды и фазы для одномодовых квантовых состояний поля излучения	252
4.5. Когерентные фотонные состояния, их свойства и связь с классическими электромагнитными волнами	255
4.6. Равновесное тепловое излучение и его свойства	261
4.7. Коэффициенты Эйнштейна. Спонтанные и индуцированные энергетические переходы атомной системы в присутствии электромагнитного поля	267
4.8. Взаимодействие квантованного электромагнитного поля с двухуровневым атомом – электрическое дипольное приближение	271
4.9. Скорости спонтанных и индуцированных переходов атомов при распространении через среду электромагнитной волны и в условиях теплового излучения	277

4.10. Поглощение и усиление направленного плоскопараллельного потока излучения веществом	293
4.11. Понятие о временной и пространственной дисперсиях среды	298
4.12. Собственные оптические колебания лазера	306
4.13. Импульсный рубиновый лазер	311
4.14. Гетеролазеры	313
4.15. Формализм матрицы плотности. Полуклассическая теория распространения электромагнитных волн в среде с двухуровневыми атомами	318
4.16. Самоиндуцированная прозрачность. Понятие о сильно нелинейных частицеподобных возбуждениях – солитонах	325
Задачи	340
Список литературы	350

Научное издание

Владимир Валерьевич Киселев

КВАНТОВАЯ МАКРОФИЗИКА

Рекомендовано к изданию
ученым советом Института физики металлов
и НИСО УрО РАН

Редактор **Л.А. Урядова**
Технический редактор **Е.М. Бородулина**
Корректор **Н.В. Каткова**
Компьютерная верстка **Н.С. Глушковой**
Дизайн **Ю.В. Устиновой**

ISBN 978-5-7691-2156-2



9 785769 121562

НИСО УрО РАН № 35(10) – 40. Сдано в набор 29.10.10.
Подписано в печать 29.12.10. Формат 60×84 1/16.
Бумага типографская. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 22,25. Уч.-изд. л. 27. Тираж 150 экз. Заказ № 273.

Оригинал-макет изготовлен в РИО УрО РАН.
620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91.

Отпечатано в типографии
«Уральский центр академического обслуживания».
620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91.