

ТЕОРИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1980

В книге, состоящей из двух частей, с единой точки зрения рассмотрены электронные, фононные и оптические свойства твердых тел — металлов и полупроводников. Первая часть посвящена теории элементарных возбуждений в твердых телах: квазиэлектронах, плазмонах, фононах, магнонах и экситонах. Вторая часть посвящена взаимодействиям элементарных возбуждений: электрон-фононному, электрон-фотонному, фотон-фононному, электрон-электронному и фонон-фононному.

Для научных работников, студентов физических и физико-технических факультетов и инженеров.

ОГЛАВЛЕНИЕ

От редактора перевода	7
Из предисловий автора	9

ЧАСТЬ I

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ

Глава I. Основные положения	11
§ 1. Введение	11
§ 2. Уравнение Шредингера для многочастичных систем	17
§ 3. Приближение Хартри — Фока	22
Глава II. Электронный газ без взаимодействия. Свободные электроны	28
§ 4. Введение	28
§ 5. Энергетические состояния	29
§ 6. Распределение Ферми и плотность состояний	32
§ 7. Свободные электроны в электрическом поле	39
§ 8. Свободные электроны в магнитном поле	41
§ 9. Диа- и парамагнетизм свободных электронов. Эффект де Гааза — ван Альфена	45
Глава III. Электронный газ с взаимодействием. Квазиэлектроны и плазмоны	48
§ 10. Введение	48
§ 11. Электронный газ в приближении Хартри — Фока	50
§ 12. Экранирование. Плазмоны	57
§ 13. Диэлектрическая проницаемость электронного газа	65
Глава IV. Периодический потенциал. Электроны в кристалле	70
§ 14. Введение	70
§ 15. Симметрия кристаллических решеток	72
§ 16. Уравнение Шредингера для электронов в периодическом потенциале	76
§ 17. Свободные электроны в кристаллической решетке. Брэгговское отражение	77
§ 18. Следствия из трансляционной инвариантности	81
§ 19. Приближение почти свободных электронов	85
§ 20. Общие свойства функции $E_n(k)$	88

§ 21. Динамика электронов в кристалле	91
§ 22. Плотность состояний в зонной модели	99
§ 23. Зонная структура металлов. Поверхности Ферми	101
§ 24. Зонная структура полупроводников и изоляторов	109
§ 25. Следствия из инвариантности оператора Гамильтона по отношению к операциям симметрии пространственной группы	113
§ 26. Неприводимые представления пространственных групп	115
§ 27. Учет спина. Обращение времени	122
§ 28. Псевдопотенциал	124
Глава V. Колебания решетки. Фононы	129
§ 29. Введение	129
§ 30. Классические уравнения движения	131
§ 31. Нормальные координаты. Фононы	137
§ 32. Энергия колебаний решетки. Теплоемкость	141
§ 33. Расчет дисперсионных кривых	144
§ 34. Плотность состояний	149
§ 35. Граничный случай длинных волн — акустическая ветвь	151
§ 36. Граничный случай длинных волн — оптическая ветвь	154
Глава VI. Спин ионов решетки. Магноны	157
§ 37. Введение	157
§ 38. Спиновые волны в ферромагнетиках. Магноны	158
§ 39. Спиновые волны в решетках с базисом. Ферри- и антиферро-магнетизм	166
§ 40. Ферромагнетизм вблизи температуры Кюри	170
§ 41. Упорядоченный магнетизм при участии валентных электронов и электронов проводимости. Модель коллективных электронов	174
Глава VII. Элементарные возбуждения в полупроводниках и изоляторах. Экситоны	179
§ 42. Введение	179
§ 43. Основное состояние в изоляторах в представлениях Блоха и Ванье	180
§ 44. Возбужденные состояния. Представление экситонов	183
§ 45. Экситоны Ванье	186
§ 46. Экситоны Френкеля	189
§ 47. Экситоны как элементарные возбуждения	190
ЧАСТЬ II	
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ	
Глава VIII. Электрон-фононные взаимодействия. Явления переноса	192
А. ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ	192
§ 48. Введение	192
§ 49. Взаимодействие электронов с акустическими фононами	194
§ 50. Электрон-фононное взаимодействие в полярных кристаллах. Поляроны	200
Б. УРАВНЕНИЕ БОЛЬЦМАНА	207
§ 51. Введение	207

§ 52. Уравнения Больцмана для электронной и фононной систем	208
§ 53. Приближение времени релаксации	213
§ 54. Вариационный метод	216
В. ФОРМАЛЬНАЯ ТЕОРИЯ ЯВЛЕНИЙ ПЕРЕНОСА	217
§ 55. Введение	217
§ 56. Уравнения переноса (кинетические уравнения)	218
§ 57. Кинетические коэффициенты без магнитного поля	222
§ 58. Кинетические коэффициенты в присутствии магнитного поля	225
Г. ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА	230
§ 59. Введение	230
§ 60. Электропроводность	230
§ 61. Кинетические коэффициенты в приближении времени релаксации	239
§ 62. Пределы применимости и возможности расширения использованных приближений	243
Глава IX. Взаимодействие с фотонами. Оптика	249
А. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ	249
§ 63. Введение	249
§ 64. Фотоны	250
§ 65. Поляритоны	251
§ 66. Комплексная диэлектрическая проницаемость	257
Б. ЭЛЕКТРОН-ФОТОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ	260
§ 67. Введение	260
§ 68. Прямые переходы	264
§ 69. Непрямые переходы	269
§ 70. Двухфотонное поглощение	274
§ 71. Экситонное поглощение	276
§ 72. Сравнение с экспериментальными спектрами поглощения и отражения	281
§ 73. Поглощение свободными носителями заряда	286
§ 74. Поглощение и отражение в магнитном поле	290
§ 75. Магнетооптика свободных носителей заряда	296
В. ФОТОН-ФОНОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ	301
§ 76. Введение	301
§ 77. Однофононное поглощение	303
§ 78. Многофононное поглощение	307
§ 79. Рамановское и бриллюэновское рассеяние	311
Глава X. Электрон-электронное взаимодействие посредством обмена виртуальными фононами. Сверхпроводимость	315
§ 80. Введение	315
§ 81. Эффективное электрон-электронное взаимодействие	316
§ 82. Куперовские пары	319
§ 83. Основное состояние сверхпроводящего электронного газа	322
§ 84. Возбужденные состояния	327
§ 85. Сравнение с опытом	331
§ 86. Эффект Мейснера — Оксенфельда	336

§ 87. Дальнейшие теоретические предположения	340
Глава XI. Фонон-фононное взаимодействие. Тепловое расширение и теплопроводность кристаллической решетки	343
§ 88. Введение	343
§ 89. Смещение частоты и время жизни фононов	344
§ 90. Ангармоническая добавка к свободной энергии. Тепловое расширение	349
§ 91. Теплопроводность кристаллической решетки	352
Приложения	357
А. Представление чисел заполнения	357
Б. Методы теории групп в физике твердого тела	361
§ 1. Основные понятия теории конечных групп	362
§ 2. Представления	363
§ 3. Характеры	365
§ 4. Обсуждение решений уравнения Шредингера с точки зрения теории групп	369
§ 5. Свойства симметрии зонной структуры в простой кубической решетке	374
§ 6. Зонная структура свободных электронов в простом кубическом кристалле	378
§ 7. Учет спина. Двойные группы	380
§ 8. Колебания решетки	382
§ 9. Оптика твердого тела	383
Дополнения редактора	385
I. К §3	385
II. К § 11	387
III. К § 12	389
IV. К § 13	390
V. К § 20	391
VI. К § 21	392
VII. К § 31	393
VIII. к § 38	394
IX. К § 39	399
X. К § 65	400
XI. К § 75	402
Принятые обозначения	404
Литература	408
Предметный указатель	414

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Адиабатические эффекты	Алмаза дисперсионные кривые $\omega_j(q)$
гальваномагнитные 228	148
— — терромагнитные 228	Ангармоническая добавка к
Адиабатическое приближение 20	свободной энергии 349
Азбеля — Канера резонанс 299	Ангармоническое приближение 130,
Акустическая ветвь колебаний 136	344

- Антиферромагнетик 167
Атомные силовые константы 132
Базисные векторы 72
Ближний порядок 11
Блоха — Грюнайзена соотношение 234
Блоха теорема 82
Елоховская функция электрона 83
Блоховский электрон 71
Боголоны 327
Боголюбова — Валатина преобразование 324
Бозе распределение 140
Бозоны 139, 357
Больцмана уравнение для электронов 208
— — для фононов 353
Еорна — Кармана циклические условия 30
Браве решетки 76
Бриджмена соотношение 230
Бриллюэна зоны 78, 80, 102, 134
— функция 172
Бриллюэновское рассеяние 302, 311
Брэгговское отражение 79
Валентная зона 100
Валентные электроны 17
Ванье представление 182
Вариационный метод 216, 236
Вейсса поле 171
Ветвь колебаний 136
Взаимодействие электронов с фононами 195, 199, 232
— — с фотонами 249
Вигнера — Зейтца ячейка 73
Видемана — Франца закон 231, 241
Виртуальные состояния 194
Внутренняя эмиссия в сильном поле 98
Волновой вектор электрона 39, 83
— — фонона 133 ид.
Время релаксации 213
Вторичного квантования метод 357
Вырожденный электронный газ 35
Гамильтона функция для твердого тела 18
Гармоническое приближение 130
Германий, структура зон 111
Гиббса распределение 37
Гинзбурга — Ландау теория сверхпроводимости 341
Группа вектора и 11 9
—, основные определения 75, 362
— пространственная 113
— уравнения Шредингера 369
Групповая скорость 40, 90
Дальний порядок 11
Двухжидкостная модель 329
Дебаевская температура 143
— частота 142
де-Гааза — ван Альфена эффект 47, 108
Деформационный потенциал 199
Джозефсона эффект 334
Диаграммы 55, 193, 262, 302, 346, 348
Дисперсионные соотношения для колебаний решетки 134, 144
— — — спиновых волн 163
Диэлектрик 100, 109
Диэлектрическая проницаемость ионного кристалла 155
— — комплексная 258
— — электронного газа 65
Друде — Лорентца — Зоммерфельда электронная теория металлов 232
Дырка 32, 97
Дюлонга — Пти закон 141
Жестких ионов гипотеза Нордгейма 195
Звезда волнового вектора k 114
Зеебека эффект 224
Зинера эффект 98
Зоны Бриллюэна 78
— проводимости 100
— энергетического спектра 70, 84, 87
Изменение сопротивления в магнитном поле 243

Изолятор 100, 109
Изотермические гальвано- и
 терромагнитные эффекты 228
Изотопический эффект в
 сверхпроводимости 332
Изотропия зонной структуры и
 вероятности рассеяния 244
Квазиимпульс 90
Квазичастица 14, 97
k- вектор 30, 39, 83
Класс 117
Коллективные колебания
 электронного
Комбинированная плотность
 состояния 267
Комбинационное (Рамановское)
 рассеяние 302, 311
Кона аномалия 206
Континуальная модель (Jellium) 19
Коши соотношения 153
Крамерса — Кронига соотношение
 259
Крамерса теорема 91
Кремний, структура зон 110
Кристаллические классы 76
Куперовские пары 315, 319
Купмана теорема 25
Кюри — Вейсса закон
Кюри соотношение 172
 — температура 173
Ландау теория квантовых жидкостей
 50
Лиддена — Закса — Теллера
 соотношение 156
Линдхарда уравнение 67
Линейная цепочка для магнонов (рис.
 50) 160
 — — — фононов 134
Лондона теория сверхпроводимости
 340
Лоренца число 241
Магнетоны, эффективное число 176
Магнито-плазменное отражение 299
Магнетосопротивление 243
 —, насыщение 244
Магноны 159
Матиссена правило 246
Матрица плотности 38
Мейснера — Оксенфельда эффект
 336
Металл 100
Миллеровские индексы 78
Многовалентные металлы 104
Молекулярного поля приближение
 170
Невырожденный электронный газ 35
Неприводимые представления 116,
 364
Непрямой переход при поглощении
 света 269 и д.
Нернста эффект 229
Нормальные координаты 137
 — процессы при столкновении
 электрона с фононом 197
 — — — — фонона с фононом 353
Обменная дырка 52
Обменное взаимодействие 26
Обмен косвенный 174
Обращение времени 122
Одновалентные щелочные металлы
 103
Одноэлектронное приближение 22,
 27
Ома закон 230
Онзагера соотношения 220
Оптическая ветвь колебаний 136
Ортогонализованная плоская волна
 125
Основная область 30
Отражения света коэффициент 260
 — — — в магнитном поле 293
Пельтье эффект 223
 — — в магнитном поле 228
Переброса процесс при столкновении
 — электрона с фононом 197
 — — — —фонона с фононом 353
Переноса теория явлений 208 в д.
Переноса теория явлений без

магнитного поля 222
 — — — в магнитном поле 125 и д.
 — — — в приближении времени
 релаксации 239
 — — — формальная 217 и д.
 Переходные металлы 105
 Переходы разрешенные и
 запрещенные 268
 Плазменное отражение света 289
 Плазмоны 57
 Плотность состояний 34, 142
 — — для сверхпроводящего
 электронного газа 332
 — — комбинированная 267
 Повторяющаяся зонная схема 84
 Поглощение света в магнитном поле
 290 и д.
 — —, коэффициент 260
 — —, край 267
 — — свободными зарядами 286
 Подвижность электронов (дырок) 231
 Показатель преломления
 вещественный и комплексный
 260
 Полоса энергии в зонной модели 81
 Полупроводник 100, 109
 Поляритоны 251
 Поляроны 201
 Поперечные и продольные колебания
 136
 Почти свободные электроны 85
 Представление группы 82, 115 и д.,
 363 и д.
 — чисел заполнения 357
 Приведенная зонная схема 84
 Примитивная трансляция 72
 Проектирования оператор 371
 Пространственные группы 73
 — — магнитные 170
 Прямой переход при поглощении
 света 264 и д.
 Псевдоволновая функция 125
 Псевдопотенциал 125
 Рамановское (комбинационное)

рассеяние 302, 311
 Расширенная зонная схема 84
 Релаксации время, приближение 213
 Риги — Ледюка эффект 229
 Рождения и уничтожения операторы
 для бозонов и фермионов 358,
 359
 — — — — — поляритонов 254
 — — — — — фотонов 251
 — — — — — экситонов 190
 Рудермана — Киттеля
 взаимодействие 174
 Сверхпроводимость электронного
 газа, возбужденное состояние
 327
 — — —, основное состояние 322
 — — —, сравнение с опытом 331
 Свободные электроны в магнитном
 поле 41
 — — в электрическом поле 39
 — —, их диа- и парамагнетизм 45
 Симморфные пространственные
 группы /o
 Слэтера определитель 24
 Спин 122
 Спиновые волны 159
 Спиноры 123
 Статистический оператор 38
 Стокера модель коллективных
 электронов 176
 Тензор деформации 152
 — упругости 152
 — эффективной массы 90
 Тепловое расширение решетки 349
 Теплоемкость магномов 165
 — решетки 141
 — электронов 36
 — в сверхпроводнике 334
 Теплопроводность удельная решетки
 352
 — — электронов 224
 — — — в магнитном поле 228
 Термомагнитные эффекты 226
 Термоэлектрические эффекты 226

Термоэлектродвижущая сила 224
Томсона коэффициент 225
— соотношение 225
— теплота 225
Увлечение фононное 247
— электронное 248
Фарадея и
Фойгта эффект 300
Ферми-жидкость 49
— поверхность 101
— распределение 32
— сфера 30
Фермионы 139
Ферромагнетик 166
Ферромагнетик 158
Фононно-фононное взаимодействие
343 и д.
Фононы 130 и д., 139
—, время жизни 346
—, поглощение и испускание 198
—, продольные и поперечные 140
Фотоны 250
Функция распределения
 неравновесная для фононов 210
— — — — электронов 208
Характеров таблица 367, 368, 375
Характеры представлений 117, 365
Хартри — Фока приближение 22 и д.
Химический потенциал 33
Холла угол 227

— эффект 229
Циклотронная частота 43
Циклотронный резонанс 298
Экситон Ванье 186
— Френкеля 189
Электрон-электронное
 взаимодействие 22, 48 и д.
— — — — посредством обмена
 виртуальным фононом 316
Электрон-фононное взаимодействие
192
— — — — в полярных кристаллах 200 и
 д.
— — — — с акустическими фононами
 194 и д.
Электроны свободные в магнитном
 поле 41
— — — в электрическом поле 39
Электропроводность удельная 223 и
 д.
— — — в магнитном поле 228
Электрохимический потенциал 216
Элементарная ячейка 72
Элементарные возбуждения 13, 48,
 130, 158, 186
Энергетическая щель в
 сверхпроводнике 328
Эттингсхаузена эффект 229
Эффективное число магнетонов 176
Эффективной массы тензор 80

ОТ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Предлагаемая читателю в русском переводе книга известного западногерманского физика О. Маделунга по теории твердого тела представляет собой хорошо написанный курс, предназначенный для широкого круга читателей, начиная от студентов и кончая начинающими физиками-теоретиками. Советский читатель знаком уже с О. Маделунгом по изданной у нас его книге «Физика полупроводниковых соединений III и V групп».— М.: Мир, 1967.

Для облегчения чтения книги, в частности, физиками-экспериментаторами, я снабдил ее рядом Дополнений и примечаний; они имеют целью не столько увеличить объем информации, сообщаемой читателю, сколько облегчить ему разбор основного текста.

В оригинале книга состоит из трех отдельных выпусков, два первых из которых, части I и II под общей обложкой, предлагаются читателю. Как видно из оглавления, они представляют собой изложение широкого круга равновесных и кинетических явлений в совершенных (идеальных) кристаллах — металлах, диэлектриках и полупроводниках. В третьем выпуске рассматриваются несовершенные кристаллы, т. е. примеси и поверхности в кристаллах, а также неупорядоченные (аморфные) тела. Его содержание требует особого обсуждения. Во всяком случае отдельное издание первых двух выпусков представляется целесообразным.

Первая часть книги посвящена элементарным возбуждениям: плазмонам, электронам и дыркам в кристаллах, фононам, магнонам и экситонам. Вторая часть — взаимодействиям этих возбуждений и связанным с ними кинетическим явлениям: электропроводности, теплопроводности, поглощению света, сверхпроводимости и т. п.

Для понимания книги требуется знание основных положений математики, электродинамики, квантовой механики и статистической физики, даваемых на физических факультетах университетов и на факультетах технических учебных заведений с повышенной программой по физике. Надо, конечно, не столько все помнить, как не бояться заглянуть в соответствующий учебник.

Перевод большей части книги выполнен доктором физико-математических наук Ириной Викторовной Мочан. К сожалению, она не дожидая до выхода книги в свет. Свою работу над книгой я посвящаю ее светлой памяти.

А. Ансельм

ИЗ ПРЕДИСЛОВИЙ АВТОРА

Связь между ионами и электронами в твердом теле осуществляется за счет сильного взаимодействия между этими частицами. Физические явления в твердом теле поэтому являются коллективными явлениями, в них участвует большое число частиц, из которых построена решетка. Теоретическое описание таких явлений на первый взгляд кажется значительно более сложным, чем описание простой системы слабо взаимодействующих между собой частиц. Результаты последних десяти лет, однако, показали, что систематическое введение понятия «элементарных возбуждений» позволяет охватить большую часть физики твердого тела с единой точки зрения. Одновременно эта концепция дает наглядную формулировку многих явлений в твердых телах и, таким образом, сильно облегчает их понимание.

Понятие элементарных возбуждений положено в основу этой книги. Первый выпуск дает введение в основы теории. Определяются различные элементарные возбуждения (коллективные возбуждения и квазичастицы) и обсуждаются их свойства. На этой ступени сравнение с экспериментом возможно в небольшом числе случаев. Физические процессы всегда являются взаимодействиями, в которых участвуют элементарные возбуждения. К этому мы обратимся в двух следующих выпусках. Подробный обзор распределения материала и представлений, положенных в их основу, по трем выпускам читатель найдет в первом параграфе.

Книга предназначена для всех, кто работает или хочет работать теоретически или экспериментально в области физики твердого тела. Предполагается знание квантовой механики в размере обычного курса одного семестра. Выходящие за эти пределы математические вспомогательные методы я поместил в Приложении А. Однако я сознательно избегал абстрактных методов квантовой теории поля, которые все в большей степени находят применение в теории твердого тела. Мне кажется, что для широкого круга читателей, на который рассчитана эта книга, эти методы нецелесообразны.

Обсудить все проблемы теории твердого тела в этих трех выпусках казалось мне не только невозможным, но и нецелесооб-

разным. Я все же попробовал дать общую схему, в которую читатель сможет включить материал, предлагаемый в более подробных обзорах, монографиях и оригинальных работах. При этом отдельные области я изложил подробнее, другие — короче. Некоторые отдельные области, по которым существуют хорошие обобщающие обзоры, я часто обсуждал только с точки зрения элементарных возбуждений. Так изложены в магнетизме спиновые волны; в сверхпроводимости на первый план обсуждения поставлено электрон-электронное взаимодействие посредством виртуальных фононов, тогда как другие важные аспекты этой проблемы не изложены. Во всех случаях я все же постарался указать читателю дополняющую и более подробную литературу.

В качестве системы единиц я везде использовал гауссову систему. Большинство монографий по отдельным областям теории твердого тела, так же как и «Введение в физику твердого тела» Киттеля [1], используют эту систему. Обозначения физических величин в той мере, как это было возможно, я ввел те же, что в последнем издании этой книги [1].

Первый выпуск возник на основе лекций и семинаров, которые я проводил в последние годы в Марбурге и Ньюарке/Делавер.

Обсуждение разного вида элементарных возбуждений я дополнил во втором выпуске исследованием их взаимодействия. Три наиболее важных вида взаимодействия дают начало трем большим разделам физики твердого тела: явлениям переноса, оптике, сверхпроводимости. При их изложении я не стремился к исчерпывающей полноте описания и рассмотрению всех возможных теоретических моделей. Ограничение материала связано и с тем, что рассматриваются только идеальные кристаллы.

Польза от применения теории групп была уже продемонстрирована во многих случаях и в первом выпуске. Исследования симметрии позволяют высказать ряд качественных соображений о свойствах элементарных возбуждений и существенно облегчают теоретические расчеты. Поэтому Приложение Б содержит краткое введение по применению теории групп к твердому телу и примеры ее применения.

Мои сотрудники доктор К. Машке и проф. доктор У. Рёсслор, как и проф. доктор И. Тройш, Дортмунд, прочитали рукопись и помогли мне своими критическими замечаниями. Я хочу здесь их сердечно поблагодарить.

Совместная работа с издательством Шпрингера была, как всегда, приятна.

ЧАСТЬ I

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ

Г л а в а I

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

§ 1. Введение

Твердое тело представляет собой совокупность большого числа атомов, связанных друг с другом. Поэтому физика твердого тела занимается такими физическими явлениями, которые оказываются коллективными свойствами этой совокупности. Конечно, свойства изолированного атома уже определяют природу твердого тела, составленного из этих атомов. Однако в кристаллической решетке на свойства изолированного атома существенно влияет его окружение. Примерами понятий, применимых только к совокупности атомов, но не к единичному атому, могут служить: электропроводность, ферромагнетизм, теплоемкость и фазовые переходы. Таким образом, при теоретическом описании свойств твердых тел нужно пользоваться методами, которые применимы к описанию системы многих частиц.

Рассмотрим несколько более подробно объект нашего исследования — твердое тело. Отличительным признаком твердых тел (как всякой *конденсированной материи*) является порядок, т. е. корреляция положений соседних атомов. Этот порядок может быть ограничен *ближним порядком*, распространяющимся на большее или меньшее окружение данного атома.

В аморфных телах этот ближний порядок уменьшается с увеличением расстояния, он может ограничиваться микрокристаллитами, которые неупорядоченно примыкают друг к другу. Однако преобладающее число твердых тел обладает *дальним порядком*, т. е. имеет *решетку*, распространяющуюся на большие области. Большое разнообразие геометрических структур и возможных связей в решетках приводит к большому числу разнообразных явлений в твердых телах.

Каждый реальный кристалл имеет всегда отклонения от идеальной геометрической структуры. Каждое тело имеет конечные размеры, таким образом, кристалл ограничен либо *поверхностями*,

либо внутренними *поверхностями раздела*. Это утверждение тривиально, однако оно существенно для многих физических явлений. Никогда нельзя полностью пренебречь *нарушениями* в объеме реального кристалла, включением посторонних атомов в основную решетку, примесями, локальными нарушениями периодичности решетки.

Тепловое движение атомов в решетке также приводит к отклонению от строгой периодичности. Периодическая решетка образована не самими атомами, а их положениями равновесия, в которых они покоятся только при температуре абсолютного нуля, т. е. в *основном состоянии* кристалла. Каждое отклонение от основного состояния уводит от порядка. Однако при нормальных температурах отклонения настолько малы, что порядок в решетке заметно определяет свойства кристалла.

Постановка проблемы в физике твердого тела, грубо говоря, сводится к двум комплексам вопросов:

1. Какое состояние является основным для заданного твердого тела? Почему оно является стабильным? Какова природа сил, которые удерживают атомы в решетке?

2. Как ведет себя твердое тело под действием внешних воздействий?

Первый комплекс вопросов характеризуется такими понятиями, как кристаллическая структура, химические связи, силы сцепления, энергия связи. Ответ на поставленные вопросы на первый взгляд кажется независимым от ответа на вопрос о поведении твердого тела под влиянием внешних воздействий. И все-таки ответ на первый комплекс вопросов может быть получен только при помощи ответа на второй вопрос, *так как каждый эксперимент означает воздействие, т. е. возмущение основного состояния*. Выводы относительно свойств твердого тела в основном состоянии могут быть сделаны только после исследования воздействия на него приложенного электрического поля, градиента температур, облучения светом и т. д.

Явления, представляющие первоочередной интерес, определяются существующими возможностями воздействия. Возможности эти следующие:

а) *Электрические поля*. Исследуется перенос зарядов, т. е. электрические токи. Эти исследования дают феноменологическое разделение твердых тел на металлы, полупроводники и изоляторы. Механизм электропроводности позволяет разделить электронные и ионные характеры проводимости. Сюда же относится явление сверхпроводимости.

б) *Магнитные поля*. Различные результаты воздействия магнитного поля на твердые тела, в зависимости от их структуры, приводят к явлениям диа- и парамагнетизма, ферро- и антиферромагнетизма, ферримагнетизма. Широко используемым

методом является дополнительное включение магнитного поля при исследовании явлений переноса в электрических полях. Этот новый параметр многократно увеличивает число возникающих эффектов и позволяет получить большую информацию о свойствах твердого тела.

в) Под действием *температурного градиента* тепловая энергия переносится от более горячих к более холодным областям. Перенос энергии возможен, так же как перенос заряда.

г) *Облучение светом*. Поглощение, отражение и дисперсия дают сведения о взаимодействии электромагнитных волн с твердыми телами.

д) *Электроны, нейтроны* и другие корпускулярные излучения используются как зонды для исследования свойств твердых тел.

е) Наряду с этими обратимыми воздействиями, важные сведения о реальных кристаллах могут быть получены при изменении свойств твердого тела дозированным внесением *нарушений решетки*: допирование посторонними атомами, образование вакантных мест и замещений в решетке и т. д.

Этот список мог бы быть продолжен, но мы ограничимся здесь перечислением только важнейших экспериментальных возможностей.

Теоретическое описание всех указанных явлений с помощью единой модели невозможно. Для этого многочастичная система твердого тела слишком сложна. Приходится прибегать к приближениям. При рассмотрении отдельных вопросов используются упрощенные модели, подходящие к данной проблеме. Целью каждой истинной теории твердого тела должно быть, однако, сведение к единой *концепции* этих разных сторон теоретического описания явлений. Для этого имеется много возможностей.

Концепция *элементарных возбуждений* в последние годы все чаще выходит на первый план. Мы будем пользоваться этой концепцией как основным принципом при изложении в настоящей книге. Под этим надо понимать следующее.

Из вышесказанного следует, что объектом нашего исследования является твердое тело, преимущественно в возбужденном состоянии. Энергия возбуждения может быть тепловой энергией, она может вводиться извне или появляться при дозированном нарушении строения решетки. Энергия возбуждения может быть передана различным подсистемам твердого тела. Она может быть передана валентным электронам или ионным остовам, она может проявиться как кинетическая энергия ионов решетки или как энергия связанной системы спинов ионов решетки.

Даже при очень слабом возбуждении введенная энергия в большинстве случаев не воспринимается одной частицей в решетке независимо от всех остальных. Между всеми частицами в решетке (ионами и электронами) существует сильное *взаимодействие*, и

энергия, переданная одной частице, очень быстро распределяется между другими.

Уже из механики системы материальных точек мы знаем способ простого описания их сложного колебательного состояния. Для системы с s степенями свободы вводится s новых обобщенных координат (нормальные координаты) так, чтобы функция Гамильтона, которая при малых колебаниях есть определенно положительная квадратичная функция, диагонализировалась. Это означает, что уравнения движения в нормальных координатах распадаются на s уравнений для независимых осцилляторов. При таком (формальном) способе описания возбужденное состояние, лежащее близко к основному состоянию, описывается как возбуждение небольшого числа этих независимых осцилляторов.

Такой способ используется в динамике решетки твердого тела для описания малых колебаний ионов решетки вокруг их положений равновесия. Сложное коллективное колебательное состояние разлагается на независимые нормальные колебания. Эти нормальные колебания квантуются. Соответствующие кванты называются *фононами*. Такие фононы являются примером *элементарных возбуждений*. Они во многом соответствуют элементарным возбуждениям электромагнитного поля — *фотонам*.

Можно привести второй пример сильного упрощения формального описания коллективного взаимодействия в многочастичной системе при коллективном возбуждении. Будем проводить заряженную частицу через «газ» одноименно заряженных частиц. Тогда эта частица будет отталкивать другие частицы из своего окружения. Формально это может быть описано картиной, в которой нет взаимодействия между частицами, но наблюдаемая частица сопровождается компенсирующим облаком заряда противоположного знака. Взаимодействие, т. е. влияние других частиц на движение наблюдаемой частицы, теперь заменено инерцией заряженного облака, которое частица должна тащить за собой при своем движении. Здесь тоже система взаимодействующих частиц заменена системой частиц не взаимодействующих, причем по отношению к предыдущему описанию динамические свойства новой *квазичастицы* изменились. Такие квазичастицы являются следующим примером элементарных возбуждений.

В твердых телах существует много возможностей вводить такие элементарные возбуждения. Наряду с *фононами* — квантами колебаний решетки — существуют коллективные возбуждения электронов в металлах, которые названы *плазмонами*. Спиновая система атомов решетки может описываться спиновыми волнами с соответствующими квантами — *магнонами*. Элементарными возбуждениями в изоляторах и полупроводниках являются *экситоны*.

Определение квазичастицы неоднозначно. При своем движении через кристалл электроны испытывают различные взаимодей-

ствия. Электрон появляется в качестве различной квазичастицы в зависимости от характера учитываемого взаимодействия или от использованного приближения. Электрон может вести себя как свободный электрон, или как хартри-фоковский электрон, или блоховский электрон, или как экранированный электрон. Этот факт часто не учитывается и может явиться причиной недоразумений.

В первом приближении элементарные возбуждения одного сорта не взаимодействуют. В следующем приближении должно быть учтено их взаимодействие. Тем не менее и в этом случае остается применимым представление элементарных возбуждений. Вместо первоначального сильного взаимодействия появляется взаимодействие слабое, которое может быть учтено методами теории возмущений.

Мы вернемся к этому вопросу в § 10, где мы точнее рассмотрим понятие квазичастицы.

Даже в случае, когда возможно полностью пренебречь взаимодействием элементарных возбуждений одного сорта, вопрос о взаимодействии между различными сортами элементарных возбуждений остается важнейшей проблемой. Только при таком учете полностью проявляется многообразие явлений в твердом теле. Уже само установление равновесия требует взаимодействия, т. е. обмена энергией между различными системами элементарных возбуждений.

В рамках этой концепции мы можем теперь поставить ряд вопросов. Какие элементарные возбуждения появляются в данном твердом теле при слабом возмущении? Какой энергией обладают квазичастицы? Какие взаимодействия надо учитывать? И, наконец, как они ведут себя под действием внешних сил? Ответы на эти вопросы дают нам и ответ на вопрос о физических свойствах твердого тела, о его поведении в эксперименте.

Очевидно, что концепция элементарных возбуждений разумна только при слабых отклонениях от основного состояния. Если же число коллективных возбуждений и квазичастиц делается большим и связь между ними слишком сильна, то теоретическая картина опять загромождается большим числом деталей, от которых мы хотели освободиться именно с помощью этой концепции.

К элементарным возбуждениям могут быть отнесены *нарушения решетки*, из которых во всяком случае нарушения типа локализованных точечных примесных атомов или вакансий в решетке могут представлять аналогию с элементарными возбуждениями.

Теперь мы можем расширить список наших вопросов. Какие изолированные нарушения решетки могут иметь место в данном кристалле? Какими они обладают энергиями? Какое между ними взаимодействие, и каково их взаимодействие с элементарными

возбуждениями в кристалле? Ответы на эти вопросы дадут и ответ на вопрос о влиянии нарушений решетки на физические свойства твердых тел.

Как всякая теоретическая концепция, так и наша концепция элементарных возбуждений, имеет ограниченную применимость и является только частично пригодной как упорядочивающий принцип. Если мы просмотрим с точки зрения этого принципа настоящую книгу, то в отдельных главах мы обнаружим многое, не имеющее непосредственного отношения к элементарному возбуждению, ранее поставленному на первое место при изложении. Упорядочивающие признаки должны помогать, но не мешать изложению.

План, положенный в основу этой книги, таким образом, следующий.

В *части I*, исходя из проблемы в целом, мы будем исследовать, какие приближения возможны и целесообразны; как целесообразно определить элементарные возбуждения в рамках таких приближений или при разделении проблемы на отдельные части. При этом мы будем исходить из простейшей модели газа невзаимодействующих электронов и дополнительно рассматривать взаимодействие, а где возможно — его исключать. В результате будут определены различные квазичастицы и коллективные возбуждения.

В *части II* мы будем рассматривать *взаимодействия* элементарных возбуждений друг с другом и с внешними полями. Различные возможности будем приводить к различным явлениям в твердом теле. Взаимодействие элементарных возбуждений с пучком фотонов приводит к *оптическим явлениям*. Электрон-фононное взаимодействие является определяющим в явлениях *переноса*, специальный случай — электрон-фонон-электронное взаимодействие — открывает подход к теории *сверхпроводимости* и т. д. В этой связи мы будем изучать также дальнейшие возбуждения, такие, как *поляритоны* и *поляроны*.

При определении элементарных возбуждений и при исследовании их взаимодействий в основу будет положена ненарушенная, бесконечно протяженная решетка. Таким образом, объектом изучения является всегда идеальный кристалл.

Часть III (в оригинале третий выпуск), не вошедшая в настоящее издание, посвящена *реальному кристаллу*, влиянию нарушений решетки, внутренних границ раздела, поверхности и контактов. В ней рассматривается *основное состояние*, т. е. влияние химической связи на твердые тела с большими нарушениями, а также сплавы и аморфные фазы.

Исходя из *объекта* исследования, мы определили *концепции* теоретического описания наблюдаемых явлений. Скажем в заключение несколько слов о *математических методах*.

В основе наших представлений о твердом теле лежат два основных понятия: представление о *многочастичной системе* и *симметрия* кристаллической решетки. Свойства симметрии существенны для упрощения математического описания. Большая информация может быть получена при использовании всех свойств симметрии без количественного решения уравнения Шредингера. Поэтому мы используем *вспомогательные методы теории групп*. Этим методам посвящено Приложение Б.

Многочастичный аспект всей проблемы использует многочисленные вспомогательные математические методы. Квантовая статистика (ферми- и бозе-статистика) дает распределение по энергиям у невзаимодействующих элементарных возбуждений. Для квантовомеханических представлений оказывается удобным представление чисел заполнения (Приложение А). Для проблем, учитывающих взаимодействие, в особенности для сильно возмущенных систем, всё больше привлекаются вспомогательные методы квантовой теории поля: диаграммная техника, функции Грина, теория рассеяния, матрица плотности и т. д. Во вводной книге, рассчитанной на широкий круг читателей, эти современные методы не могут стоять в изложении на первом плане. Мы все же затронем и эти методы при обсуждении вопросов взаимодействия. Однако, насколько это будет возможно, мы будем пользоваться обычными методами, изложенными в курсах квантовой механики. Более подробно литература по математическим вспомогательным методам теории групп и многочастичной физики приведена в списке литературы [78—88]. Для концепции элементарных возбуждений в твердых телах рекомендуем книги: Андерсон [8], Киттель [12], Пайнс [16], Тейлор [19], Труды конференции [49] и статью Лундквиста в [56]. Для метода Хартри—Фока (§ 3) далее рекомендуем Андерсона [8], Брауэра [9], Хауга [11] и Киттеля [12].

§ 2. Уравнение Шредингера для многочастичных систем

Для количественного рассмотрения свойств твердого тела исходным пунктом является уравнение Шредингера для кристалла. Мы начнем с определения функции Гамильтона для всей системы. Она складывается из кинетической энергии всех частиц, заключенных в кристалле, и их взаимодействия.

Отметим, что при образовании кристалла из отдельных атомов химические связи осуществляются только *валентными электронами*, тогда как большая часть электронов прочно связана в оболочках (электроны остова) и не влияет на свойства твердого тела. Поэтому *ионы решетки* и *валентные электроны* будут рассматриваться как независимые элементы. Такое разделение на ионные остовы и валентные электроны не всегда вполне однозначно, поэтому оно уже является приближением.

В этом случае функция Гамильтона составляется из кинетической энергии валентных электронов (в дальнейшем мы будем их называть просто электронами), всех ионов и всех взаимодействий этих частиц между собой, а также возможных взаимодействий с внешними полями:

$$H = H_{el} + H_{ion} + H_{el-ion} + H_{ext}. \quad (2.1)$$

Пока мы не будем принимать во внимание последний член.

Для электронной части запишем:

$$H_{el} = H_{el, kin} + H_{el-el} = \sum_k \frac{p_k^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{kk'}' \frac{e^2}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_{k'}|}. \quad (2.2)$$

Таким образом, взаимодействие мы считаем кулоновским. Суммирование проводится по индексам электронов, в члене взаимодействия из суммы исключается случай $k = k'$; $\mathbf{p}_k$, $\mathbf{r}_k$ и m есть импульс, положение и масса k -го электрона.

Соответственно для ионной части:

$$H_{ion} = H_{ion, kin} + H_{ion-ion} = \sum_i \frac{P_i^2}{2M_i} + \frac{1}{2} \sum_{ii'}' V_{ion}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i'}). \quad (2.3)$$

Здесь переменные для ионов мы обозначили заглавными буквами. При этом ион-ионное взаимодействие мы пока записали в общем виде, предположив только, что оно может быть записано в виде суммы двухчастичных взаимодействий, которые сами зависят только от разности координат ионов $\mathbf{R}_i$.

Для электрон-ионного взаимодействия мы соответственно полагаем:

$$H_{el-ion} = \sum_{k,i} V_{el-ion}(\mathbf{r}_k - \mathbf{R}_i). \quad (2.4)$$

Здесь целесообразно сделать дальнейшее разделение: кристаллы характеризуются симметрией, и эта симметрия задается периодическим расположением ионов решетки. Однако строго периодичны не мгновенные положения ионов решетки, а их положения равновесия, вокруг которых происходят колебания ионов. Поэтому ион-ионное и электрон-ионное взаимодействия можно разделить на две части. Одна часть описывает взаимодействие с ионами, находящимися в положении равновесия, и вторая — поправка к этой части, связанная с колебаниями решетки:

$$H_{ion-ion} = H_{ion-ion}^0 + H_{ph}, \quad (2.5)$$

$$H_{el-ion} = H_{el-ion}^0 + H_{el-ph}. \quad (2.6)$$

Индекс ph указывает на фононы, с помощью которых мы позднее будем описывать колебания решетки.

Уравнения (2.1) — (2.6) являются основой для квантовомеханической трактовки большинства свойств твердых тел. Следующим шагом является переход от функции к оператору Гамильтона. В координатном представлении оператор Гамильтона зависит от координат всех электронов и ионов. Соответственно волновая функция, на которую действует оператор H , будет тоже функцией всех этих координат. При такой форме оператора Гамильтона спин не может быть последовательно учтен (см. следующий параграф). Однако для большинства проблем, которые мы будем рассматривать, достаточно нерелятивистского уравнения Шредингера без членов спин-орбитального взаимодействия.

Точное решение поставленной квантовомеханической задачи невозможно. Необходимо делать приближения. Для теории твердого тела типичны два следующих приближения: при некоторой заданной постановке вопроса отдельные члены оператора Гамильтона либо опускаются, либо учитываются только частично, либо позднее учитываются с помощью теории возмущений. Для дальнейшего упрощения этой уже упрощенной задачи используются свойства симметрии кристаллической решетки. Допустимые приближения зависят от постановки вопроса и от природы наблюдаемого твердого тела.

В операторе Гамильтона нельзя полностью пренебречь отдельными членами, так как кулоновское взаимодействие одинаково для всех частиц, описываемых оператором H . *Электронная часть* H_{el} в (2.2) не может рассматриваться одна уже потому, что она описывает электронный газ, заряд которого не компенсирован ионами, как это имеет место в твердом теле. В качестве первого приближения надо хотя бы дополнить (2.2) равномерно распределенным объемным зарядом ρ_+ , который соответствует среднему заряду ионов, и учесть взаимодействие электронов с этим объемным зарядом. Объединим оба дополнительных члена и обозначим их через H_+ , тогда в этом приближении оператор Гамильтона будет иметь вид

$$H_{el} = \sum_k \frac{p_k^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum'_{kk'} \frac{e^2}{|r_k - r_{k'}|} + H_+. \quad (2.7)$$

Таким образом, электронный газ здесь рассматривается в поле равномерно распределенного положительного заряда. В англосаксонской литературе эта модель носит название «Jellium», мы будем называть ее *континуальной моделью*¹⁾.

При таком рассмотрении на первый план поставлены свойства электронного газа и, в частности, электрон-электронное взаимодействие, тогда как симметрия решетки никак не учитывается.

¹⁾ Jelly (англ.) — желе, студень. (Прим. ред.)

В гл. II и III будет рассмотрен электронный газ при отсутствии и наличии взаимодействия.

Рассмотренная модель может быть уточнена, если равномерно распределенный объемный заряд заменить ионами, расположенными в положениях равновесия R_i^0 . Тогда в (2.2) из (2.6) добавится член $H_{\text{el-ion}}^0$. В этом случае будут полностью учтены свойства симметрии решетки. При этом, однако, оператор Гамильтона станет слишком сложен и продвинуться в рассмотрении проблемы нельзя будет без дальнейших приближений. Это составит содержание гл. IV.

В соответствии с оператором Гамильтона (2.7) и учетом (2.3) и (2.5) может быть рассмотрено движение ионов. Вместо совокупности электронов в выражение (2.3) может быть добавлен постоянный отрицательный объемный заряд ρ_- и его взаимодействие с ионами. Сумму обоих этих членов обозначим через H_- , тогда

$$H_{\text{ion}} = \sum_i \frac{P_i^2}{2M_i} + \frac{1}{2} \sum_{i,i'} V_{\text{ion}}(R_i - R_{i'}) + H_-; \quad (2.8)$$

здесь второй член, как непосредственно видно из (2.5), может быть разбит на два члена. Этот оператор Гамильтона является основой динамики решетки и будет подробно рассмотрен в гл. V.

Оба члена H_+ и H_- из выражений (2.7) и (2.8) как раз компенсируют друг друга. Таким образом, в (2.1) остается (вместе с H_{ext}) еще только член $H_{\text{el-ion}}$, связывающий движение электронов и ионов. Если из этой части выделить взаимодействие электронов с неподвижными ионами решетки, используя (2.6), и присоединить его к H_{el} , то связь между движениями электронов и ионов будет определяться только *электрон-фононным взаимодействием*. После решения проблем, записанных в (2.7) и (2.8), эта связь может быть учтена с помощью теории возмущений. К этому мы вернемся в гл. VIII.

Таким образом, мы разделили всю проблему в целом на две проблемы: движение электронов в покоящейся решетке и движение ионов без учета объемного распределения электронов. Такое разделение всей проблемы требует, конечно, более строгого обоснования. Для этого часто привлекают так называемое *адиабатическое приближение*.

Оно обосновывается следующим образом. Электроны и ионы обладают сильно различающимися массами. Ионы будут медленно реагировать на изменение электронной конфигурации, тогда как электроны будут адиабатически перестраиваться при изменении положения ионов. Таким образом, на движение электронов влияет только мгновенная конфигурация ионов. Тогда в качестве первого приближения уравнение Шредингера для электронов может быть

представлено в виде

$$(H_{el} + H_{el-ion}) \psi = E_{el} \psi, \quad (2.9)$$

в котором координаты ионов считаются постоянными. Волновая функция ψ зависит только от координат электронов. Координаты ионов входят как параметры. Решение для всей системы ищется теперь в виде произведения

$$\Psi = \psi(r_1 \dots r_N; R_1 \dots R_{N'}) \varphi(R_1 \dots R_{N'}), \quad (2.10)$$

где ψ — решения уравнения (2.9), а N и N' — соответственно число электронов и ионов.

Подставляя (2.10) в уравнение Шредингера с гамильтонианом (2.1), получим

$$\begin{aligned} H\Psi &= (H_{el} + H_{ion} + H_{el-ion}) \psi \varphi = \\ &= \psi (H_{ion} + E_{el}) \varphi - \sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} (\varphi \Delta_i \psi + 2 \text{grad}_i \varphi \text{grad}_i \psi). \end{aligned} \quad (2.11)$$

Если бы в правой части (2.11) отсутствовал последний член, то (2.10) было бы приближенным выражением, разделяющим движение электронов и ионов. Для движения ионов получилось бы равенство в форме

$$(H_{ion} + E_{el}) \varphi = E_{\varphi}, \quad (2.12)$$

где E_{el} зависит еще и от положения ионов, т. е. вносит добавку к потенциальной энергии ионов за счет электронов. Выражение (2.12) есть уравнение Шредингера, в которое входят только координаты ионов и которое, следовательно, описывает движение ионов. Для описания движения электронов в (2.9) мгновенные положения ионов заменяются их средними значениями, т. е. H_{el-ion} заменяется H_{el-ion}^0 .

Последний член в (2.11) связывает электронную систему с ионной. Правда, можно показать, что это вносит только очень малую добавку к полной энергии системы в состоянии Ψ . Это не означает, однако, что последний член описывает слабое взаимодействие, которое можно учесть с помощью теории возмущений.

Обоснование выражения (2.10) также сомнительно. Уравнение Шредингера (2.9) в качестве решения имеет не одну собственную функцию ψ , а полную систему собственных функций ψ_n . Выражение (2.10) надо было бы записать в виде разложения по этим собственным функциям. Если ограничиться одной волновой функцией, то теряются все переходы в системе электронов, вызванные движением ионов, т. е. как раз взаимодействие между обеими системами. Приведенные замечания лишь показывают, что уже такое первое приближение ставит вопросы, которые требуют более точ-

ного анализа. В рамках настоящей вводной главы мы не можем их рассматривать подробнее. Более подробные обоснования и дискуссию по вопросу адиабатического приближения можно найти у Хауга [11] и Займана [20].

§ 3. Приближение Хартри — Фока

Обратимся теперь к движению электронов, описанному в (2.7). Будем рассматривать электронный газ в поле равномерно распределенного положительного заряда (континуальная модель), т. е. в поле неподвижных положительных ионов. Трудность решения этой проблемы заключается во взаимодействии электронов друг с другом. Если бы не было этого взаимодействия, то многочастичная задача свелась бы к одночастичным задачам. Последние описывают невозмущенное движение одного электрона в поле с заданным потенциалом. Такое *одноэлектронное приближение* имеет настолько очевидные преимущества, что встает вопрос, нельзя ли поставленную проблему свести к одночастичной, учтя хотя бы частично электрон-электронное взаимодействие. Это и является приближением Хартри — Фока, к которому мы теперь обратимся.

Мы будем исходить из оператора Гамильтона

$$H = \sum_k \frac{p_k^2}{2m} + \sum_k V(r_k) + \frac{1}{2} \sum_{kk'}' \frac{e^2}{|r_k - r_{k'}|} = \sum_k H_k + \sum_{kk'} H_{kk'}, \quad (3.1)$$

при этом мы выразили взаимодействие $H_{\text{el-ion}}^0$ через $\sum V(r_k)$, где из (2.4) $V(r_k) = \sum V(r_k - R_i^0)$.

В (3.1) оба первых члена являются суммами одночастичных операторов. Если бы, как указывалось в предыдущем замечании, можно было пренебречь (сильным) электрон-электронным взаимодействием, то решение было бы простым. Уравнение Шредингера $\sum_k H_k \Phi = E \Phi$ в предположении, что

$$\Phi(r_1 \dots r_N) = \varphi_1(r_1) \varphi_2(r_2) \dots \varphi_N(r_N) \quad (3.2)$$

и $E = \sum_k E_k$, распадается на одночастичные уравнения $H_k \varphi_k(r_k) = E_k \varphi_k(r_k)$. Этой возможности мешает член $H_{kk'}$ в (3.1), зависящий от координат двух частиц. Тем не менее для задачи (3.1) предположение (3.2) дает приближенное решение, которое содержит частичный учет электрон-электронного взаимодействия.

Мы используем выражение (3.2) в уравнении Шредингера $H \Phi = E \Phi$ с оператором Гамильтона H в виде (3.1) и вычислим ожидаемое значение энергии $E = \langle \Phi | H | \Phi \rangle$. При этом H распадается на сумму одночастичных операторов H_k и двухчастичных операторов $H_{kk'}$. Матричные элементы, образованные посредством (3.2), будут произведениями интегралов $\langle \varphi_k | H_k | \varphi_k \rangle$ или $\langle \varphi_k \varphi_{k'} | H_{kk'} | \varphi_k \varphi_{k'} \rangle$ и

интегралов $\langle \varphi_j | \varphi_j \rangle$ ($j \neq k, k'$). Последние будут равны единице благодаря нормировке φ_k , которую мы можем считать заданной, и тогда остается

$$E = \langle \Phi | H | \Phi \rangle = \sum_k \langle \varphi_k | H_k | \varphi_k \rangle + \frac{e^2}{2} \sum_{kk''}' \left\langle \varphi_k \varphi_{k'} \left| \frac{1}{r_k - r_{k'}} \right| \varphi_k \varphi_{k'} \right\rangle. \quad (3.3)$$

Это только ожидаемое значение энергии при произвольных φ_k . Из вариационного принципа следует, что наилучшие значения φ_k в рамках предположения (3.2) такие, которые делают энергию E минимальной. Для этого мы варьируем (3.3) по произвольному φ_k^* или φ_k и приравниваем вариацию нулю. Условия нормировки мы учитываем через параметры Лагранжа E_k :

$$\delta \left(E - \sum_k E_k (\langle \varphi_k | \varphi_k \rangle - 1) \right) = 0, \quad (3.4)$$

откуда следует:

$$\begin{aligned} \langle \delta \varphi_j | H_j | \varphi_j \rangle + e^2 \sum_{k (\neq j)} \left\langle \delta \varphi_j \varphi_k \left| \frac{1}{r_k - r_j} \right| \varphi_j \varphi_k \right\rangle - E_j \langle \delta \varphi_j | \varphi_j \rangle = \\ = \langle \delta \varphi_j | H_j + e^2 \sum_{k (\neq j)} \left\langle \varphi_k \left| \frac{1}{r_k - r_j} \right| \varphi_k \right\rangle - E_j | \varphi_j \rangle = 0. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Так как это уравнение не зависит от вариации $\delta \varphi_j^*$, то отсюда следует уравнение, определяющее φ_j :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) + e^2 \sum_{k (\neq j)} \int \frac{|\varphi_k(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\tau' \right] \varphi_j(\mathbf{r}) = E_j \varphi_j(\mathbf{r}). \quad (3.6)$$

При этом мы обозначили положение j -го электрона через $\mathbf{r}$ и положение k -го электрона через $\mathbf{r}'$.

Уравнение (3.6) есть одночастичное уравнение Шредингера — уравнение Хартри. Оно описывает электрон (j) с координатой $\mathbf{r}$ в поле с потенциалом $V(\mathbf{r})$ ионов решетки и в кулоновском поле с потенциалом среднего распределения всех остальных электронов ($k \neq j$). Параметры Лагранжа E_k приобретают значения одноэлектронных энергий. Мы еще вернемся к этому вопросу. Обсуждение самого уравнения мы также откладываем.

Расширим теперь выражение (3.2), применив принцип Паули. Для этого мы установим, что N электронов на N местах $\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N$ могут быть распределены $N!$ различными способами. Из-за неразличимости электронов каждая из этих возможностей равновероятна. Выберем волновые функции $\varphi_j(\mathbf{q}_k)$ для j -го электрона с координатой $\mathbf{q}_k$ (радиус-вектор $\mathbf{r}_k$ и спиновая координата). Предположим, что Φ равно сумме типа (3.2) из $N!$ членов, в которой учтены все возможные перестановки электронов. Отдельным членам мы припишем знаки плюс и минус, так чтобы Φ меняло свой знак при

перестановке двух электронов. Далее, мы выбираем φ_i ортогональными друг относительно друга, что можно сделать без ограничения общности. Такая волновая функция может быть записана в виде определителя (*определитель Слэтера*)

$$\Phi = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \varphi_1(q_1) & \dots & \varphi_N(q_1) \\ \vdots & & \vdots \\ \varphi_1(q_N) & \dots & \varphi_N(q_N) \end{vmatrix}, \quad (3.7)$$

в котором множитель перед определителем введен из условий нормировки. Таким образом, удовлетворяется принцип Паули. При перестановке двух электронов (двух строк определителя) меняется знак Φ . Если два электрона записываются с одинаковыми координатами (две одинаковые строки), то Φ равно нулю.

Используя определитель (3.7), ищем опять ожидаемое значение $E = \langle \Phi | H | \Phi \rangle$. Оно имеет вид¹⁾

$$E = \sum_k \int \varphi_k^*(q_1) H_k \varphi_k(q_1) d\tau_1 + \frac{e^2}{2} \sum'_{kk'} \int \frac{|\varphi_k(q_1)|^2 |\varphi_{k'}(q_2)|^2}{|r_1 - r_2|} d\tau_1 d\tau_2 - \\ - \frac{e^2}{2} \sum'_{kk'} \int \frac{\varphi_k^*(q_1) \varphi_k(q_2) \varphi_{k'}^*(q_2) \varphi_{k'}(q_1)}{|r_1 - r_2|} d\tau_1 d\tau_2. \quad (3.8)$$

Здесь интегрирование включает соответственное суммирование по спинам.

По сравнению с (3.3) появился еще один член. Вариация (3.4) с учетом дополнительных условий ортогональности дает

$$\delta \left(E - \sum_{kk'} \lambda_{kk'} (\langle \varphi_k | \varphi_{k'} \rangle - \delta_{kk'}) \right) = 0; \quad (3.9)$$

аналогично, уравнения (3.5), (3.6) приводят к выражению

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 + V(r_1) \right) \varphi_k(q_1) + e^2 \sum_{k'} \int \frac{|\varphi_{k'}(q_2)|^2}{|r_1 - r_2|} d\tau_2 \varphi_k(q_1) - \\ - e^2 \sum_{k'} \int \frac{\varphi_{k'}^*(q_2) \varphi_k(q_2)}{|r_1 - r_2|} d\tau_2 \varphi_{k'}(q_1) = \sum_{k'} \lambda_{kk'} \varphi_{k'}(q_1). \quad (3.10)$$

Можно легко показать, что оператор Гамильтона, стоящий в левой части (3.10), является эрмитовым оператором. Поэтому всегда можно привести матрицу $\lambda_{kk'}$ к диагональному виду $\lambda'_{kk'} = E_k \delta_{kk'}$, подставив $\varphi'_i = \sum_k u_{ik} \varphi_k$, где u_{ik} — надлежащим образом выбранная унитарная матрица. Обозначим новые значения φ' опять через φ , тогда можно правую часть (3.10) записать в виде $E_k \varphi_k(q_1)$. Отметим, далее, что при отсутствии спин-орбитального взаимодействия каж-

¹⁾ См. Дополнение I. (Прим. ред.)

дая волновая функция $\varphi_k(\mathbf{q})$ может быть записана как произведение пространственной и спиновой функций. Тогда в последнем члене слева (3.10) остается только одно суммирование по электронам с одинаковыми спинами, так как остальные члены суммы выпадают из-за ортогональности спиновых функций. Если это учтено, то спин в явной форме уже не входит в дальнейшее рассмотрение и вместо $\mathbf{q}_k$ мы можем записать опять радиус-векторы $\mathbf{r}_k$. Назовем, наконец, как в (3.6), координаты наблюдаемого электрона $\mathbf{r}$ и переменную интегрирования $\mathbf{r}'$, тогда

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\mathbf{r})\right)\varphi_j(\mathbf{r}) + e^2 \sum_{k \neq j} \int \frac{|\varphi_k(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\tau' \varphi_j(\mathbf{r}) - \\ - e^2 \sum_{\substack{k \neq j \\ \text{Spin } \uparrow}} \int \frac{\varphi_k^*(\mathbf{r}') \varphi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\tau' \varphi_k(\mathbf{r}) = E_j \varphi_j(\mathbf{r}). \quad (3.11)$$

Это и есть уравнение Хартри — Фока.

В дополнение мы рассмотрим физический смысл величин E_k , которые пока введены только формально как параметры Лагранжа. Мы интересуемся изменением энергии системы электронов, если удаляем из системы один из N электронов, например i -й электрон. При этом делается только одно упрощающее предположение, что удаление i -го электрона из большого числа электронов не меняет остальные φ_k ($k \neq i$). Тогда изменение энергии определяется как

$$\Delta E = \langle \Phi' | H | \Phi' \rangle - \langle \Phi | H | \Phi \rangle \quad (3.12)$$

с H , соответствующим выражению (3.8), и волновой функцией Φ' , получаемой из Φ при зачеркивании в определителе (3.7) i -й строки и i -го столбца. В разности (3.12) сохраняются только те члены из (3.8), у которых k или k' равны i . Это приводит к выражению

$$-\Delta E = \int \varphi_i^*(\mathbf{q}_1) H_i \varphi_i(\mathbf{q}_1) d\tau_1 + e^2 \sum_{k \neq i} \frac{|\varphi_i(\mathbf{q}_1)|^2 |\varphi_k(\mathbf{q}_2)|^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\tau_1 d\tau_2 - \\ - e^2 \sum_{k \neq i} \int \frac{\varphi_i^*(\mathbf{q}_1) \varphi_i(\mathbf{q}_2) \varphi_k^*(\mathbf{q}_2) \varphi_k(\mathbf{q}_1)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\tau_1 d\tau_2 = E_i. \quad (3.13)$$

Величина E_i , следовательно, имеет точный смысл параметра энергии в одноэлектронном уравнении Шредингера: E_i — энергия, которая должна быть затрачена для удаления одного электрона из системы, или, иначе говоря, энергия, необходимая для переноса электрона из состояния i в состояние k , равная $E_k - E_i$. Это утверждение называется *теоремой Купмана*.

Вернемся теперь к обсуждению уравнений Хартри (3.6) и Хартри — Фока (3.11). Тогда как уравнение Хартри имеет простую физическую интерпретацию, третий член, появившийся в левой части [уравнения (3.11)], не имеет классической аналогии. Его

называют *обменным взаимодействием*. Для сравнения (3.6) и (3.11) преобразуем третий член в левой части равенства (3.6) следующим образом:

$$e^2 \sum_{k (\neq j)} \int \frac{|\varphi_k(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\tau' \varphi_j(\mathbf{r}) = \\ = e^2 \sum_k \int \frac{|\varphi_k(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\tau' \varphi_j(\mathbf{r}) - e^2 \int \frac{|\varphi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\tau' \varphi_j(\mathbf{r}). \quad (3.14)$$

В уравнении Хартри из величины взаимодействия рассматриваемого электрона со всеми электронами (включая самого себя) вычитается взаимодействие с собственным облаком заряда

$$-e \int \frac{\rho_j^H(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\tau' \varphi_j(\mathbf{r}), \quad \rho_j^H = -e |\varphi_j(\mathbf{r}')|^2. \quad (3.15)$$

Тот факт, что ρ_j^H дает как раз заряд электрона, следует из условия

$$\int \rho_j^H d\tau' = -e.$$

В двух последних членах левой части (3.11) мы можем сначала сохранить члены с $k=j$, так как эти слагаемые как раз сокращаются в обоих членах. Последний член в левой части уравнения Хартри—Фока соответствует последнему члену в правой части уравнения (3.14), и мы можем аналогично записать:

$$e^2 \sum_k \int \frac{\varphi_k^*(\mathbf{r}') \varphi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\tau' \varphi_k(\mathbf{r}) = -e \int \frac{\rho_j^{HF}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\tau' \varphi_j(\mathbf{r}) \quad (3.16)$$

Spin II

при

$$\rho_j^{HF} = -e \sum_k \frac{\varphi_k^*(\mathbf{r}') \varphi_j(\mathbf{r}') \varphi_j^*(\mathbf{r}) \varphi_k(\mathbf{r})}{\varphi_j^*(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r})}. \quad (3.17)$$

Spin II

На место плотности заряда (3.15) вошла теперь *обменная плотность заряда* ρ^{HF} . Она представляет собой также заряд $-e$, как это сразу видно при интегрировании по $\mathbf{r}'$.

Существенное различие между ρ^H и ρ^{HF} заключается в том, что ρ^H распределяется по всему кристаллу, так же как плотность заряда остальных $n-1$ электронов. Обменная плотность заряда ρ^{HF} , наоборот, зависит от $\mathbf{r}$, т. е. от положения наблюдаемого электрона. Таким образом, распределение заряда, с которым взаимодействует электрон, описываемый в (3.11), зависит от его местоположения; движение электронов с одинаковыми спинами коррелируется принципом Паули. Объемное распределение плотности обменного заряда

в общем случае оценить трудно. Для специального случая свободных электронов оно, однако, может быть вычислено, и при этом проявляются характерные явления обменного взаимодействия. Так как в двух последующих главах мы перейдем к рассмотрению свободного электронного газа, то отложим дальнейшее обсуждение до § 11.

Используя соотношения (3.15), (3.16) и обозначение $\rho = \sum_k \rho_k^H$, получим уравнение Хартри — Фока в следующем виде:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) - e \int \frac{\rho(\mathbf{r}') - \rho_j^{HF}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right\} \varphi_j(\mathbf{r}) = E_j \varphi_j(\mathbf{r}). \quad (3.18)$$

Трудности решения этого уравнения заключаются прежде всего в том, что искомые решения φ_j входят в ρ в члене взаимодействия. Для решения в этом случае используется процесс итерации. Пробная функция φ_j подставляется в ρ , после чего в качестве решения уравнения получается лучшее значение φ_j , которое вновь подставляется в ρ , и т. д. (метод самосогласованного поля).

Следующая трудность заключается в том, что третий член уравнения (3.18) зависит от j — это означает, что для каждого электрона имеется свое уравнение Хартри — Фока. Последнее затруднение обходится с помощью предположения Слэтера, который усредняет все ρ_j^{HF} по всем j :

$$\bar{\rho}^{HF} = \frac{\sum_j \varphi_j^*(\mathbf{r}) \varphi_j(\mathbf{r}) \rho_j^{HF}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{\sum_k \varphi_k^*(\mathbf{r}) \varphi_k(\mathbf{r})} = -e \frac{\sum_{j \neq k} \varphi_k^*(\mathbf{r}') \varphi_j(\mathbf{r}') \varphi_j^*(\mathbf{r}) \varphi_k(\mathbf{r})}{\sum_k \varphi_k^*(\mathbf{r}) \varphi_k(\mathbf{r})}. \quad (3.19)$$

Эта усредненная плотность заряда затем подставляется в (3.18):

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) - e \int \frac{\rho(\mathbf{r}') - \bar{\rho}^{HF}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right\} \varphi_j(\mathbf{r}) = E_j \varphi_j(\mathbf{r}). \quad (3.20)$$

Теперь член взаимодействия остался функцией только $\mathbf{r}$. Эта функция может быть объединена со вторым членом и приведена к локальному потенциалу, одинаковому для всех электронов.

Таким образом, мы достигли цели, разбив уравнение Шредингера для многочастичной задачи на одноэлектронные волновые уравнения. Третий член левой части уравнения Шредингера для одноэлектронного приближения (3.20) учитывает существенную часть электрон-электронного взаимодействия. В гл. IV, являющейся центральной главой части I, мы подробно рассмотрим это уравнение. Сейчас обратимся к континуальной модели, которую мы в гл. II рассмотрим без учета электрон-электронного взаимодействия, а в гл. III — с учетом электрон-электронного взаимодействия.

ЭЛЕКТРОННЫЙ ГАЗ БЕЗ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ.
СВОБОДНЫЕ ЭЛЕКТРОНЫ

§ 4. Введение

Для описания движения электронов самым простым приближением является пренебрежение всеми видами взаимодействий, кулоновским взаимодействием электронов друг с другом, а также взаимодействием электронов с положительным фоном (ионная решетка). Каждый электрон независим от всех остальных и подвержен влиянию только внешних сил.

Несмотря на такие грубые пренебрежения, *модель невзаимодействующих свободных электронов* дает возможность рассмотреть многие явления. Обосновано это будет только в гл. IV. Будет показано, что взаимодействие электронов с периодическим потенциалом решетки (включая усредненное электрон-электронное взаимодействие приближения Хартри—Фока (3.20)) может быть во многих случаях учтено введением эффективной массы m^* . Проблема движения электронов при одновременном воздействии на них внешних сил и потенциала решетки будет сведена к модели, в которой «квазиэлектрон» с измененной массой m^* движется под действием внешних сил.

Мы здесь еще не можем оценить границы применимости такой модели (для этого см. § 23 и 24). Однако два примера мы все же можем привести: электроны проводимости в *одновалентных металлах* и во многих *полупроводниках*. Значения эффективных масс для металлов несколько выше массы свободного электрона (Na: $1,22m$; Li: $2,3m$). У полупроводников они могут быть существенно меньше m (InSb: $0,01m$). В другом отношении, однако, электронный газ в двух приведенных примерах существенно отличается один от другого. В полупроводниках концентрация электронов проводимости так мала, что они ведут себя как газ невзаимодействующих частиц и подчиняются классической статистике Больцмана. Электронный же газ в металлах «вырожден». Из-за высокой концентрации электронного газа при расчете числа

состояний, заполненных электронами, надо учитывать принцип Паули и, следовательно, пользоваться *статистикой Ферми*. К этому мы перейдем в двух следующих параграфах.

§ 5 посвящен обсуждению собственных значений и собственных функций для невзаимодействующего электронного газа. В нем мы рассмотрим, используя принцип Паули, также заполнение этих собственных состояний электронами, распределение электронов в основном состоянии и наиболее низкие возбужденные состояния.

§ 6 посвящен статистике Ферми, которая дает распределение электронов по возможным состояниям при заданной температуре. *Динамика* электронного газа, движение электронов под действием внешнего электрического или магнитного поля, будет обсуждена в § 7 и 8. Диа- и парамагнетизм свободных электронов являются темой § 9.

При этом в некоторых местах окажется возможным сравнение с экспериментом (теплоемкость электронного газа, эффект де Гааза—ван Альфена). В следующих главах мы также возвратимся к этой модели, так, в гл. VIII при рассмотрении явлений переноса (теория электропроводности Друде, Лорентца, Зоммерфельда, соотношение Видемана—Франца и др.), в гл. IX при рассмотрении оптических явлений (поглощение свободными носителями, циклотронный резонанс).

Настоящую главу мы используем главным образом, чтобы ввести ряд основных положений, которые важны при всяком одноэлектронном приближении: k -пространство, плотность состояний, сфера Ферми, возбуждение пар и т. д.

§ 5. Энергетические состояния

После того как мы пренебрегли всеми взаимодействиями, оператор Гамильтона (2.7) превращается в оператор только кинетической энергии и уравнение Шредингера будет

$$\sum_i \frac{p_i^2}{2m} \Phi = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i \Phi = E \Phi. \quad (5.1)$$

Волновые функции Φ здесь надо брать либо в виде подходящих комбинаций одночастичных волновых функций, или как произведение (3.2) таких функций, или в виде определителя Слэтера (3.7). Так как оператор Гамильтона не содержит спина в явном виде, то одночастичные функции могут быть представлены как произведение функции, зависящей от координат, $\varphi(\mathbf{r})$ и спиновой функции. Представим энергию E в (5.1) в виде суммы энергий электронов E_j ; тогда (5.1) распадается на одноэлектронные уравнения

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_j \varphi_j(\mathbf{r}) = E_j \varphi_j(\mathbf{r}), \quad (5.2)$$

в которые войдут уже только функции $\varphi_j(\mathbf{r})$. Спин мы введем позднее с помощью принципа Паули. Далее мы будем заниматься только уравнением (5.2), поэтому отбросим индекс j и в дальнейшем E , в противоположность (5.1), будет означать энергию одного электрона; (5.2) имеет решение

$$\varphi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (5.3)$$

Функции φ здесь еще не нормированы. Электронный газ удобно ограничить определенным объемом V_g (основная область). Пусть эта основная область будет параллелепипедом с ребрами L_x , L_y и L_z . В качестве граничных условий выберем *циклические условия Борна—Кармана*: $\varphi(x+L_x, y, z) = \varphi(x, y+L_y, z) = \varphi(x, y, z+L_z) = \varphi(x, y, z)$. Эти граничные условия облегчают математическое рассмотрение. При достаточно большой основной области они не влияют на физические результаты.

Из условий нормировки следует:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V_g}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \quad (5.4)$$

а для компонент $\mathbf{k}$ следует из граничных условий:

$$k_i = \frac{2\pi}{L_i} n_i \quad (i = x, y, z; \\ n_i \text{ — целые числа}), \quad (5.5)$$

где k_i (которые в (5.3) имели смысл только констант разделения), теперь могут быть определены как *квантовые числа*, задающие состояние электрона наряду со спином; $\mathbf{k}$ -векторы в уравнении (5.3) могут, по (5.5), быть представлены в

виде точечной решетки в $\mathbf{k}$ -пространстве. Каждой $\mathbf{k}$ -точке соответствуют два *одночастичных состояния* с противоположными спинами. Каждое состояние, по принципу Паули, может быть занято одним электроном.

Пусть число электронов в основной области N . Состояние наименьшей энергии электронного газа (основное состояние) тогда будет описываться тем, что $N/2$ $\mathbf{k}$ -точек наиболее низких энергий будет занято двумя электронами каждая (рис. 1). В $\mathbf{k}$ -пространстве эти точки заполняют шар с радиусом k_F (*сфера Ферми*).

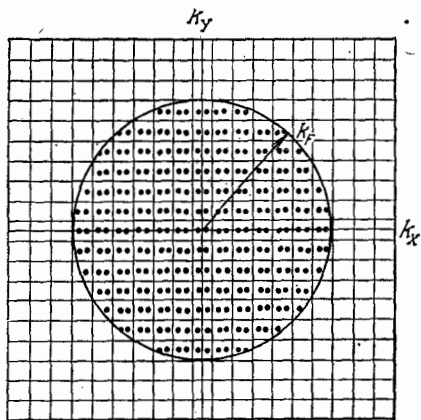


Рис. 1. Сфера Ферми радиуса k_F в $\mathbf{k}$ -пространстве. Каждый элемент объема размером $(2\pi)^3/V_g$ содержит два состояния. При $T=0$ эти состояния внутри сферы Ферми заняты электронами с противоположно направленными спинами.

Величина k_F определяется тем, что по (5.5) каждой k -точке соответствует объем $(2\pi)^3/V_g$ в k -пространстве. Объем сферы Ферми, следовательно, равен $N/2$ таких объемов. Из этого условия следует:

$$N = \frac{4\pi}{3} k_F^3 \frac{2V_g}{(2\pi)^3}. \quad (5.6)$$

Тогда электроны на поверхности сферы Ферми имеют энергию

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} k_F^2 = \frac{\hbar^2}{2m} \left(3\pi^2 \frac{N}{V_g} \right)^{2/3} = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 \cdot n)^{2/3}, \quad (5.7)$$

где n — концентрация электронов N/V_g в основной области.

Возбуждение электрона в состояние с более высокой энергией приводит к его выходу из сферы Ферми. Если электронному газу сообщить тепловую энергию, то это приведет к размытию границы между занятыми и свободными состояниями, т. е. сферы Ферми. Распределение электронов по возможным состояниям системы определяется в этом случае статистикой. Этот вопрос мы обсудим в следующем параграфе.

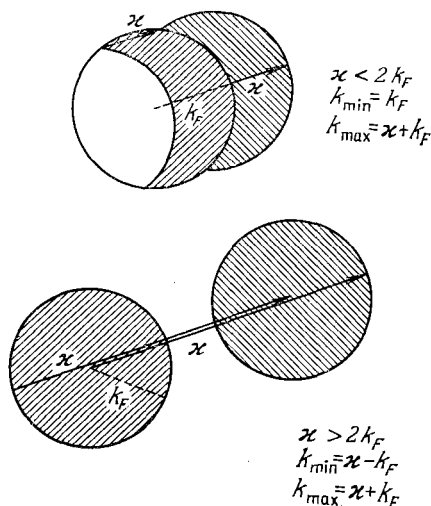


Рис. 2. Переходы электронов из сферы Ферми при заданном добавочном импульсе k . Области внутри сферы Ферми, из которых могут осуществляться переходы, и области вне сферы Ферми, в которые электроны могут переходить, заштрихованы.

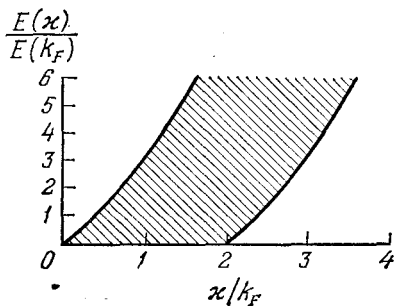


Рис. 3. Связь между энергией и импульсом при возбуждении электронно-дырочных пар в электронном газе. Между энергией и импульсом нет однозначной связи (заштрихованная область).

Таким образом, основное состояние ферми-газа — это полностью заполненная электронами сфера Ферми. Возбужденные состояния могут наступать, когда отдельные электроны поднимаются из одночастичного состояния k_0 ($k_0 \leq k_F$) в более высокое состояние k ($k > k_F$). Обозначим $k - k_0 \equiv k$. Возможные возбуждения ограничены тем, что должны быть выполнены оба условия $k_0 \leq k_F$ и $k > k_F$, вытекающие из принципа Паули. Из рис. 2 видно,

что тут надо различать два случая. Для $\kappa < 2k_F$ может быть возбужден не каждый электрон; это значит, что не все $k_0 + \kappa$ лежат вне сферы Ферми. Для $\kappa > 2k_F$ любое k_0 будет приводить к выходу из сферы. Возможные конечные состояния лежат выше энергии основного состояния на конечную величину, минимально равную энергии $(\hbar^2/2m)(\kappa + k_F)^2 - \hbar^2 k_F^2/2m$. При заданном $|\kappa|$ максимальная энергия, переносимая в обоих случаях, равна $\hbar^2(\kappa + k_F)^2/2m - \hbar^2 k_F^2/2m$. Для каждого κ , следовательно, имеется ограниченная область энергий возбуждения (рис. 3).

Такое положение вещей можно выразить еще другим способом: электрон в квантовом состоянии k (и с заданным спином) имеет энергию $E = \hbar^2 k^2/2m$, импульс $\hbar k$ и скорость $\hbar k/m$. В основном состоянии вся сфера Ферми заполнена и для каждого заполненного состояния k имеется заполненное состояние $-k$. Полный импульс и скорость центра тяжести всей системы, таким образом, равны нулю. Если удалить из сферы Ферми один электрон в состояние $k > k_F$, то это приведет к двойному результату. Электрон приобретает импульс $\hbar k$ (не скомпенсированный никаким другим электроном). В сфере Ферми, кроме того, появляется нескомпенсированный электрон в состоянии $-k_0$. Переносимый им импульс равен $-\hbar k_0$. Общее изменение импульса, таким образом, равно $\hbar(k - k_0) = \hbar\kappa$. Это соответствует изменению энергии $E(\kappa) = \hbar^2(\kappa^2 - k_0^2)/2m$. Мы будем называть основное состояние «вакуумом» системы. Рассмотренные состояния возбуждения теперь могут быть описаны как результат образования электрона вне сферы Ферми и «дырки» внутри нее. Энергия пары электрон—дырка (т. е. минимальная энергия возбуждения пары) есть $E(\kappa)$, а соответственный импульс $-\hbar\kappa$. Из рис. 3 видно, что для этих состояний возбуждения нет однозначного соотношения между энергией и импульсом. Для каждого возможного значения импульса имеется конечная область возможных значений энергии.

§ 6. Распределение Ферми и плотность состояний

Рассмотрим теперь ферми-газ при некоторой температуре, выше абсолютного нуля. В этом случае будут заполнены некоторые состояния выше k_F и свободны некоторые состояния, более низкие чем k_F . Распределение электронов по состояниям в k -пространстве задается запасом энергии электронного газа. При изменении температуры некоторые электроны перейдут в состояния большей (или меньшей) энергии. Устанавливается новое состояние равновесия. Нас здесь интересует только состояние равновесия, а не процесс его установления.

В химической термодинамике условие равновесия в смеси различных компонент формулируется так: в состоянии равновесия, при постоянной температуре и постоянном объеме, виртуаль-

ное изменение свободной энергии равно нулю. При этих условиях изменение свободной энергии возможно только при реакции между компонентами. Условие равновесия в этом случае имеет вид

$$\delta F = \sum \mu_i \delta c_i = 0, \quad (6.1)$$

где c_i — молярные концентрации смеси, μ_i — соответственные химические потенциалы. Это уравнение мы легко можем применить в нашем случае. Для этого рассмотрим произвольное распределение электронов по энергетическим состояниям. Соберем по группам электроны с (почти) одинаковыми энергиями, т. е. с энергиями, лежащими в интервале (E, dE) . Пусть концентрация электронов i -й группы будет $n_i(E_i)$. Величины n_i теперь появляются вместо молярной концентрации c_i . Далее, через ζ_i обозначим химический потенциал электронов i -й группы, тогда условие равновесия будет иметь вид

$$\sum \zeta_i \delta n_i = 0. \quad (6.2)$$

Для случая произвольной «реакции», когда электрон из группы i переходит в группу j ($\delta n_i = -1$, $\delta n_j = 1$), будет

$$\zeta_i = \zeta_j \text{ для всех } i \text{ и } j. \quad (6.3)$$

Термодинамическое равновесие будет определяться равенством химического потенциала для всех электронов. Тогда получится

$$\zeta = \zeta_i = \frac{\partial F}{\partial n_i} = \frac{\partial E}{\partial n_i} - T \frac{\partial S}{\partial n_i} = E_i - k_B T \frac{\partial}{\partial n_i} \ln P. \quad (6.4)$$

В (6.4) было использовано, что для совокупности электронов внутренняя энергия E равна $\sum_i n_i E_i$. Здесь P — число способов

такого распределения электронов по группам, при котором реализовалось бы определенное «распределение». Последнее определяется заданием n_i при заданных числе и энергии совокупности электронов. P связано с энтропией соотношением Больцмана $S = k_B \ln P$.

Для частиц, подчиняющихся принципу Паули, каждое состояние может быть занято только одной частицей. Если в каждой группе число состояний равно z_i (в единице объема), то

$$P = \prod_i \frac{z_i!}{(z_i - n_i)! n_i!}, \quad (6.5)$$

и, применив формулу Стирлинга $\ln n! = n \ln n - n$, получаем из (6.5) для больших z_i , n_i

$$\ln P = \sum_i (z_i \ln z_i - n_i \ln n_i - (z_i - n_i) \ln (z_i - n_i)); \quad (6.6)$$

отсюда из (6.4)

$$\zeta = E_i - k_B T \ln \frac{z_i - n_i}{n_i}, \quad n_i = z_i \left(1 + e^{\frac{E_i - \zeta}{k_B T}} \right)^{-1}. \quad (6.7)$$

Уравнение (6.7) может быть использовано для вычисления свободной энергии. Подставляя (6.7) в (6.6) и учитывая

$$F = E - TS = E - k_B T \ln P, \quad (6.8)$$

получаем

$$F = N\zeta - k_B T \sum_i z_i \ln \left(e^{\frac{E_i - \zeta}{k_B T}} + 1 \right). \quad (6.9)$$

Теперь мы можем отказаться от искусственного разделения спектра энергий по группам и вместо n_i и z_i писать $n(E)dE$ и $z(E)dE$. Тогда вместо (6.7) получим

$$n(E)dE = f(E)z(E)dE, \quad \text{где } f(E) = \left(1 + e^{\frac{E - \zeta}{k_B T}} \right)^{-1}. \quad (6.10)$$

Этим задается концентрация электронов как функция энергии; $f(E)$ — *вероятность заполнения (распределение Ферми)*, $z(E)dE$ называется *плотностью состояний*.

Плотность состояний для свободных электронов может быть получена сразу. В $\mathbf{k}$ -пространстве согласно (5.4) одно состояние занимает объем $(2\pi)^3/2V_g$ (точнее, два состояния — объем $(2\pi)^3/V_g$). Плотность состояний в $\mathbf{k}$ -пространстве (число состояний Z в элементе объема $(\mathbf{k}, d\mathbf{k})$, отнесенное к основной области) тогда будет

$$\frac{1}{V_g} Z(\mathbf{k}) d\tau_{\mathbf{k}} = z(\mathbf{k}) d\tau_{\mathbf{k}} = \frac{2}{(2\pi)^3} d\tau_{\mathbf{k}}. \quad (6.11)$$

Плотность состояний в интервале энергий (E, dE) равна объему шарового слоя в $\mathbf{k}$ -пространстве между $E + dE$ и E , умноженному на число состояний:

$$z(E)dE = \frac{4\pi}{h^3} (2m)^{3/2} E^{1/2} dE. \quad (6.12)$$

На рис. 4 представлено распределение Ферми для $T=0$ и некоторой температуры $T \neq 0$. При $T=0$ параметр ζ , до сих пор еще не определенный, равен как раз энергии на поверхности Ферми. При $T \neq 0$ параметр ζ соответствует значению E , при котором вероятность заполнения равна $1/2$. Величина ζ слабо зависит от температуры. Далее, рис. 4 показывает концентрацию электронов при обеих температурах. При $T=0$ все электроны имеют энергию ниже E_F . При более высоких температурах граница между занятыми и свободными состояниями размыта.

Интеграл от $n(E)$ дает полную концентрацию электронов $n = N/V_g$. Так как величина N задана, то отсюда может быть определен химический потенциал ξ при заданной температуре. Используя (6.10) и (6.12), получим

$$n = n_0 \frac{2}{\sqrt{\pi}} F\left(\frac{\xi}{k_B T}\right), \quad (6.13)$$

где

$$n_0 = \frac{2}{h^3} (2\pi m k_B T)^{3/2}, \quad (6.14)$$

$$F(x) = \int_0^\infty \frac{y^{1/2}}{1 + e^{y-x}} dy. \quad (6.15)$$

Здесь $F(x)$ — так называемый *интеграл Ферми*, который табулирован. Приближения имеют вид:

$$\begin{aligned} F(x) &\approx \frac{\sqrt{\pi}}{2} e^x \quad \text{для } x < 0 \\ (\text{для } x < -4 \text{ ошибка } < 2\%), \quad (6.16) \\ F(x) &\approx \frac{2}{3} x^{3/2} \quad \text{для } x > 0. \end{aligned}$$

Лучшие приближения дают выражения

$$\begin{aligned} F(x) &\approx \frac{\sqrt{\pi}}{2} e^x (1 + 0,25e^x)^{-1} \quad (\text{для } x < 1,5 \text{ ошибка } < 4\%), \\ F(x) &\approx \frac{2}{3} x^{3/2} \left(1 + \frac{\pi^2}{8x^2}\right) \quad (\text{для } x > 1,5 \text{ ошибка } < 1,5\%). \end{aligned} \quad (6.17)$$

Приближение (6.16) для $x < 0$ соответствует замене распределения Ферми $(1 + e^x)^{-1}$ на распределение Больцмана e^{-x} , что означает пренебрежение вырождением электронного газа. Граница между положительными и отрицательными значениями x , следовательно и ξ , есть граница между *вырожденным* и *невырожденным* электронным газом. В качестве граничной концентрации для $\xi = 0$ из (6.13) получается как раз *концентрация вырождения* n_0 выражения (6.14).

При отсутствии вырождения ($x < 0$) концентрация электронов $n = n_0 \exp(\xi/k_B T)$ и электронный газ ведет себя как газ классических частиц. В предельном случае сильного вырождения ($x > 0$) концентрация электронов n будет пропорциональна $\xi^{3/2}$. Приближение (6.16) приводит в этом случае прямо к уравнению (5.6).

На рис. 5 показан ход интеграла Ферми и приближений (6.16) и (6.17).

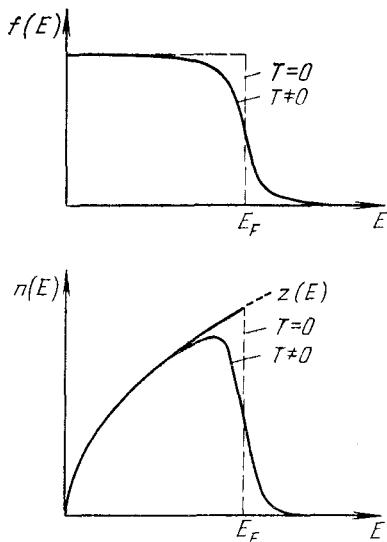


Рис. 4. Распределение Ферми $f(E)$ и концентрация электронов $n(E) = z(E)f(E)$ при $T=0$ и некоторой температуре $T \neq 0$.

Интеграл по энергии по всем занятым состояниям дает полную кинетическую энергию электронного газа. Для средней энергии одного электрона при $T=0$ интегрирование по всем состояниям от $E=0$ до $E=E_F$ дает значение $E=3/5 E_F$. При $T \neq 0$ этот интеграл, как и интеграл Ферми, может быть взят только

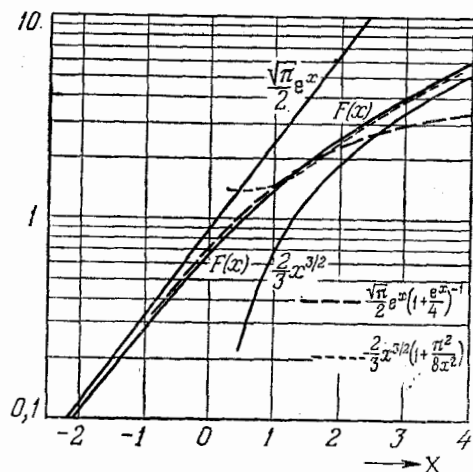


Рис. 5. Ход интеграла Ферми (6.15) и различных приближений.

приблизненно. Для низких температур (сильное вырождение) достаточно использовать первый член разложения в ряд:

$$\bar{E} = \frac{3}{5} E_F \left\{ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 + \dots \right\}. \quad (6.18)$$

Здесь E_F — значение ξ при $T=0$. Из (6.18) следует, что теплоемкость электронного газа (на электрон)

$$c = \frac{d\bar{E}}{dT} = \frac{\pi^2 k_B}{2} \frac{k_B T}{E_F}. \quad (6.19)$$

По классической статистике (невыврожденный электронный газ) каждый электрон вносил бы в теплоемкость вклад, равный $3k_B/2$. Выражение (6.19) показывает, что при сильном вырождении только часть электронов $k_B T/E_F$ вносит вклад в теплоемкость. Это понятно, так как при малом повышении температуры свободные состояния, на которые могут перейти электроны, находятся в слое порядка $k_B T$ вблизи E_F .

Для металлов E_F порядка нескольких эВ. Поэтому отношение $k_B T/E_F$ всегда мало. Теплоемкость электронов в металлах, следовательно, должна быть много меньше, чем следует из классической статистики. Проверка этого предсказания и была первым подтверждением теории Зоммерфельда для невзаимодействующих электронов в металлах.

Линейная температурная зависимость теплоемкости, вытекающая из (6.19), также была подтверждена экспериментально. Небольшие отклонения абсолютных значений могут быть отнесены за счет эффективной массы m^* электронов металла, которую мы уже упоминали в начале этой главы. Если в (6.19) подставить E_F из (5.7), то видно, что c линейно зависит от этой массы.

В заключение укажем на другой способ вывода распределения Ферми. Для этого мы введем понятия статистической механики, которые нам пригодятся и в дальнейшем. Нам придется здесь

ограничиться очень сжатым изложением. Для более подробного знакомства можно обратиться к литературе по статистической механике, см., например, том V учебника Ландау и Лифшица.

Исходным пунктом является вероятность ω_n того, что в замкнутой системе подсистема (с определенным объемом, заданной температурой и числом частиц) находится в квантовом состоянии E_n . Эта вероятность есть *распределение Гиббса*:

$$\omega_n = A e^{-\frac{E_n}{k_B T}}. \quad (6.20)$$

Она позволяет определить средние статистические значения для всех величин, относящихся к подсистеме:

$$\bar{f} = \sum_n f_n \omega_n = \frac{\sum_n f_n e^{-\frac{E_n}{k_B T}}}{\sum_n e^{-\frac{E_n}{k_B T}}}. \quad (6.21)$$

Постоянная A в (6.20) связана с термодинамическими величинами через соотношение $\ln A = F/k_B T$. Выражение, стоящее в знаменателе (6.21), называется *статистической суммой* (статсумма) и обозначается через Z :

$$Z = \sum_n e^{-\frac{E_n}{k_B T}}. \quad (6.22)$$

Из $\sum_n \omega_n = 1$ следует: $Z = e^{-F/k_B T}$, или

$$F = -k_B T \ln Z. \quad (6.23)$$

Таким образом, с помощью свободной энергии все термодинамические функции могут быть выражены через статсумму.

Распределение (6.20) предполагает наличие теплового обмена подсистемы с окружением. Если имеет место также обмен частицами, то вместо свободной энергии $F(V, T, N)$ появляется термодинамический потенциал $\Omega(V, T, \zeta)$. Подсистема в этом случае характеризуется объемом, температурой и химическим потенциалом. Для вероятности подсистеме находиться в состоянии $E_{n, N}$ и состоять из N частиц из выражения для свободной энергии $F = \Omega + \zeta N$ следует:

$$\omega_{n, N} = e^{\frac{\Omega + \zeta N - E_{n, N}}{k_B T}}, \quad (6.24)$$

$$\Omega = -k_B T \ln Z_N, \quad Z_N = \sum_{n, N} e^{\frac{\zeta N - E_{n, N}}{k_B T}}. \quad (6.25)$$

Выражения (6.25) являются отправным пунктом для вычисления распределения Ферми (так же как и классического распределения Больцмана и распределения Бозе, которые будут рассмотрены позднее).

Пусть замкнутая система состоит из газа невзаимодействующих частиц (бозоны или фермионы). В качестве подсистемы выберем совокупность всех частиц в квантовом состоянии $E(\mathbf{k})$. Таким образом, имеется только одно $E_n = E(\mathbf{k})$. Пусть число частиц $N = n_k$, следовательно, энергия подсистемы $E_{n, N} = n_k E(\mathbf{k})$; тогда (6.25) будет

$$\Omega_k = -k_B T \ln \sum_{n_k} e^{\frac{n_k (\zeta - E(\mathbf{k}))}{k_B T}}. \quad (6.26)$$

Для ферми-частиц n_k может принимать значения только 0 и 1. Следовательно,

$$\Omega_k = -k_B T \ln \left(1 + e^{\frac{\zeta - E(\mathbf{k})}{k_B T}} \right). \quad (6.27)$$

Среднее число частиц в системе, как следует из определения термодинамического потенциала, есть его отрицательная производная по ζ :

$$\bar{n}_k = -\frac{\partial \Omega_k}{\partial \zeta} = \frac{1}{1 + e^{\frac{E(\mathbf{k}) - \zeta}{k_B T}}}. \quad (6.28)$$

Так как n_k ограничено в интервале значений между 0 и 1, то это среднее число частиц совпадает с вероятностью заполнения квантовых состояний $E(\mathbf{k})$. Таким образом, (6.28) дает искомое распределение Ферми.

Вернемся еще раз к статистической сумме (6.22). Если E_n являются собственными значениями уравнения Шредингера $H|n\rangle = E_n|n\rangle$, то (6.22) может быть записано в форме

$$Z = \sum_n \langle n | e^{-H/k_B T} | n \rangle = \text{Sp } e^{-H/k_B T}. \quad (6.29)$$

Оператор $\rho = (1/Z) e^{-H/k_B T}$ называется *статистическим оператором*.

Матричный элемент $\rho_{mn} = \langle m | \rho | n \rangle$ называется *матрицей плотности*.

Средние значения (6.21) тогда будут

$$\bar{f} = \sum_n \langle n | f \rho | n \rangle = \text{Sp } (f \rho). \quad (6.30)$$

При переменном числе частиц оператор ρ , согласно (6.25), заменяется на

$$\rho_N = \frac{1}{Z_N} e^{\frac{\zeta N - H}{k_B T}}, \quad (6.31)$$

где N — теперь оператор числа частиц. Для образования средних значений надо в (6.30) использовать ρ_N .

Мы рассматриваем одноэлектронную проблему, т. е. полагаем H равным оператору кинетической энергии $H_0 = -(\hbar^2/2m)\Delta$:

$$H_0 |k\rangle = E(k) |k\rangle. \quad (6.32)$$

Оператор числа частиц, примененный к одночастичному состоянию, воспроизводит именно это состояние, так что статистический одночастичный оператор удовлетворяет уравнению

$$\rho_N |k\rangle = \frac{1}{Z_N} e^{\frac{\xi - E(k)}{k_B T}} |k\rangle = \frac{1}{1 + e^{\frac{E(k) - \xi}{k_B T}}} |k\rangle = \bar{n}_k |k\rangle. \quad (6.33)$$

Таким образом, распределение Ферми получается как собственное значение статистического оператора.

Способ описания с помощью статистических операторов не ограничен описанием стационарных систем. Для систем, зависящих от времени, оператор ρ удовлетворяет уравнению движения

$$i\hbar \dot{\rho} = [H, \rho]. \quad (6.34)$$

Пример применения этого уравнения мы рассмотрим в § 13.

§ 7. Свободные электроны в электрическом поле

Из (5.3) для ожидаемого значения импульса свободного электрона в состоянии $E(k)$ вытекает соотношение де Бройля

$$\mathbf{p} = \frac{\hbar}{i} \langle \varphi | \text{grad} | \varphi \rangle = \hbar \mathbf{k}. \quad (7.1)$$

Свойство частицы — «импульс» электрона — линейно связано с волновым свойством — «волновым вектором».

Волновая функция (5.3) есть специальное решение уравнения Шредингера. Оно представляет собой плоскую волну, следовательно, описывает электрон с заданным импульсом $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$, для которого вероятность нахождения в основном объеме везде одинакова. Для динамики свободных электронов, т. е. движения под действием внешних сил, удобно исходить из волновых пакетов, т. е. из наложения плоских волн. Для этого служит общее выражение для волновых пакетов

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}} c(\mathbf{k}, t) \varphi(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (7.2)$$

где соответствующий выбор амплитуд $c(\mathbf{k}, t)$ ограничивает размеры волнового пакета в малой области $\mathbf{k}$ -пространства (пространства импульсов) или геометрического пространства.

Движение электрона под действием электрического поля $E = -\text{grad } \varphi$ будет описываться движением центра тяжести волнового пакета (7.2). Для этого надо (7.2) включить в уравнение Шредингера, зависящее от времени:

$$(H_0 - e\varphi) \psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \dot{\psi}(\mathbf{r}, t), \quad H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta. \quad (7.3)$$

Изменения координат и импульса центра тяжести волнового пакета можно получить из квантовомеханических уравнений движения

$$\dot{\mathbf{r}} = \frac{1}{i\hbar} [\mathbf{r}, H], \quad \dot{\mathbf{p}} = \frac{1}{i\hbar} [\mathbf{p}, H]. \quad (7.4)$$

Результат этот проще получить, перейдя от оператора Гамильтона к функции Гамильтона. Тогда классические уравнения движения описывают как раз движение центра тяжести.

Заменим в операторе Гамильтона H_0 на $E_0 = p^2/2m = \hbar^2 k^2/2m$ и получим уравнения движения

$$\dot{\mathbf{r}} = \text{grad}_p H = \text{grad}_p E_0 = \frac{1}{\hbar} \text{grad}_k E_0, \quad (7.5)$$

$$\dot{\mathbf{p}} = -\text{grad}_r H = e \text{grad}_r \varphi = -eE. \quad (7.6)$$

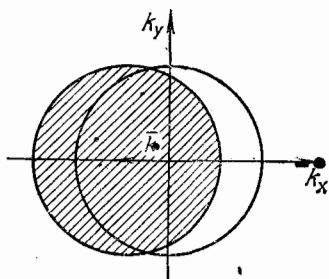


Рис. 6. Вектор $\mathbf{k}$ электрона в электрическом поле смещается линейно во времени в направлении электрического поля. Это означает смещение сферы Ферми как целого. Средняя точка смещенной сферы Ферми дает среднее значение $\mathbf{k}$ -вектора электронного газа: $\bar{\mathbf{k}} = -eE_x t / \hbar$.

Оба уравнения справедливы независимо от формы волнового пакета, следовательно, они справедливы и для единичной плоской волны ($c(\mathbf{k}, t) = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}_0} e^{iE_0 t/\hbar}$). Уравнение (7.5) есть не что иное, как *групповая скорость* волнового пакета. Из $E_0 = \hbar^2 k^2/2m$ следует $\dot{\mathbf{r}} = \mathbf{v} = \hbar \mathbf{k}/m = \mathbf{p}/m$. Уравнение (7.6) показывает, что вектор $\mathbf{k}$ отдельной плоской волны ($\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$) изменяется во времени пропорционально действующей силе:

$$\mathbf{k}(t) = \mathbf{k}_0 - \frac{eE}{\hbar} t. \quad (7.7)$$

При вышеприведенном описании ускорение электронного газа в электрическом поле представляется как смещение сферы Ферми, как целого, в $\mathbf{k}$ -пространстве в направлении компоненты вектора $\mathbf{k}$, совпадающей с направлением поля (рис. 6).

§ 8. Свободные электроны в магнитном поле

Рассмотрим динамику электронного газа в постоянном магнитном поле $\mathbf{B} = (0, 0, B)$. Для представления этого поля введем в дальнейшие уравнения вектор-потенциал $\mathbf{A} = (0, Bx, 0)$. Магнитное поле, таким образом, имеет в декартовых координатах только одну z -компоненту, его вектор-потенциал — только y -компоненту.

Сделаем дальше два следующих шага.

Первым шагом будет дополнение к предыдущему параграфу. В нем мы описывали движение электрона в электрическом поле как изменение во времени состояний в $\mathbf{k}$ -пространстве. Зависимость $\mathbf{k}$ -вектора от времени описывается уравнением (7.7). В первую очередь мы спрашиваем, какие дополнения надо внести в эту картину, если к электрическому полю добавлено магнитное поле. При этом положим, что и в магнитном поле электрон в каждый момент времени описывается тремя квантовыми числами k_i , т. е. имеет определенное квантовое состояние в $\mathbf{k}$ -пространстве.

Второй шаг состоит в подтверждении этого предположения, что делается с помощью решения уравнения Шредингера для электрона в магнитном поле. При этом мы увидим, что картина меняющихся $\mathbf{k}$ -состояний хотя и является наглядным пояснением движения электронов в совместном электрическом и магнитном полях, но справедлива только для слабых магнитных полей.

Функция Гамильтона при этом будет (электрическое поле мы пока не принимаем во внимание)

$$H = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 \equiv \frac{1}{2m} P^2 \quad (8.1)$$

и, согласно (7.5) и (7.6), уравнения движения будут¹⁾

$$\dot{\mathbf{r}} = \text{grad}_{\mathbf{p}} H = \frac{\mathbf{P}}{m}, \quad (8.2)$$

$$\dot{\mathbf{p}} = -\text{grad}_{\mathbf{r}} H = -\frac{e}{c} \dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{B} - \frac{e}{c} \dot{\mathbf{A}} \quad (8.3)$$

или

$$\dot{\mathbf{P}} = -\frac{e}{c} \dot{\mathbf{r}} \times \mathbf{B}. \quad (8.4)$$

Из этих уравнений сразу же вытекает, что в плоскости xu электрон описывает круговые орбиты, тогда как в направлении z , т. е. в направлении магнитного поля, его движение не изменяется.

¹⁾ Более подробный вывод см.: Блохинцев Д. И. Основы квантовой механики. — М.: Физматгиз, 1963. Дополнение VI. (Прим. ред.)

Так, из (8.3) следует:

$$\dot{p}_x = -\frac{eB}{cm} \left(p_y + \frac{eB}{c} x \right), \quad \dot{p}_y = 0 \quad (p_y \equiv \hbar k_y), \quad \dot{p}_z = 0 \quad (p_z \equiv \hbar k_z), \quad (8.5)$$

$$\ddot{x} = -\omega_c \left(\frac{\hbar k_y}{m} + \omega_c x \right), \quad \ddot{y} = \omega_c \ddot{x}, \quad z = 0, \quad (8.6)$$

$$x = x_0 + \cos \omega_c t, \quad y = y_0 + \sin \omega_c t, \quad z = z_0 + \frac{\hbar k_z}{m} t, \quad (8.7)$$

где $x_0 = -\hbar k_y / m \omega_c$ и $\omega_c = eB / mc$.

В (8.1) мы объединили импульс и вектор-потенциал в единый вектор $\mathbf{P}$. Если описывать движение электрона в $\mathbf{P}$ -пространстве, то и здесь мы находим из (8.4) и (8.7) круговые орбиты на плоскости постоянной энергии, т. е. плоскости, перпендикулярной к $\mathbf{B}$. Переход к описанию в $\mathbf{k}$ -пространстве встречает затруднения: если перейти от функции Гамильтона в (8.1) к соответствующему оператору Гамильтона, то $\mathbf{P}$ будет оператором, компоненты которого *не коммутируют*. Компоненты $\mathbf{P}/\hbar$ (которые соответствуют компонентам $\mathbf{k}$ при отсутствии магнитного поля) не могут, следовательно, служить осями (классического) пространства для описания движения электрона. (Для более подробного ознакомления см., например, Брауэр [9].) Для слабых магнитных полей можно не считаться с этими возражениями и отождествить $\mathbf{P}/\hbar$ -пространство с $\mathbf{k}$ -пространством при отсутствии магнитного поля. Тогда (8.4) вместе с (7.7) дает закон движения для $\mathbf{k}$ -вектора электрона:

$$\hbar \dot{\mathbf{k}} = -e\mathbf{E} - \frac{e}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{B}. \quad (8.8)$$

Это как раз соответствует классическому высказыванию, что ускорение электрона (изменение классического импульса) пропорционально лорентцевой силе при наличии электрического и магнитного полей.

Переходим теперь к решению уравнения Шредингера

$$\frac{p^2}{2m} \psi = \frac{1}{2m} \left(-i\hbar \text{grad} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 \psi = E\psi. \quad (8.9)$$

Это уравнение отличается от соответствующего уравнения при отсутствии магнитного поля тем, что в нем координата x явно входит через вектор-потенциал. Сделаем опять предположение о разделении переменных, при котором множители, зависящие от y и z , остаются такими же, как и при отсутствии магнитного поля. Для части, зависящей от x , введем пока неизвестную функцию φ :

$$\psi = e^{i(k_y y + k_z z)} \varphi(x). \quad (8.10)$$

При подстановке (8.10) в (8.9) получим для $\varphi(x)$ уравнение

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \varphi'' + \frac{m\omega_c^2}{2} (x - x_0)^2 \varphi = \left(E - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \right) \varphi. \quad (8.11)$$

Оно формально совпадает с уравнением Шредингера для одномерного осциллятора, колеблющегося вокруг x_0 .

Собственные значения тогда, очевидно, будут

$$E_v = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + \left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_c, \quad v = 0, 1, 2, \dots \quad (8.12)$$

Этот результат точно совпадает с тем, который мы ожидали из классического описания: энергия электрона состоит из энергии невозмущенного движения в направлении z и квантованной (!) энергии осцилляторного движения в перпендикулярной плоскости. Квантованная энергия определяется циклической частотой ω_c (*циклотронная частота*).

Выражение (8.12) дает только ту часть энергии, которая зависит от движения электронов. Сюда надо добавить вклад от электронных спинов. В зависимости от направления спина надо прибавлять или вычитать величину $(g/2) \mu_B B$. Здесь μ_B — магнетон Бора: $\mu_B = e\hbar/2mc = \hbar\omega_c/2B$ и g — g -фактор, который для свободных электронов равен 2. При $m^* \neq m$ g -фактор может сильно отличаться от 2. Теперь (8.12) перепишется:

$$E_{\pm} = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + (2v + 1) \mu_B B \pm \frac{g}{2} \mu_B B. \quad (8.13)$$

Рассмотрим еще вкратце изменение плотности состояний в магнитном поле. Волновая функция (8.10) зависит от k_y и k_z и через $\varphi(x)$ еще раз от k_y и от v . При заданных k_z и v значения k_y не определены, т. е. состояние вырождено. Так как мы должны предположить, что x_0 находится в основной области (с размерами L_x , L_y , L_z), то из-за условия $-L_x/2 < x_0 < L_x/2$ значение k_y также ограничено в области между $-m\omega_c L_x/2\hbar$ и $m\omega_c L_x/2\hbar$.

В связи с тем, что на оси k_y на расстоянии $2\pi/L_y$ лежит одно состояние (спин не принят во внимание), то y -компонента вектора $\mathbf{k}$ принимает $(L_y/2)(m\omega_c L_x/\hbar)$ различных значений. Далее, в интервале dk_z z -компонента вектора $\mathbf{k}$ может принимать $(L_z/2\pi) dk_z$ различных значений, тогда для плотности состояний следует (после деления на $V_g = L_x L_y L_z$ и введения множителя 2 из-за спина):

$$z(v, k_z) dk_z = \frac{2}{(2\pi)^3} \frac{m\omega_c}{\hbar} dk_z. \quad (8.14)$$

После замены k_z на E получаем для *отдельной* зоны с индексом ν плотность состояний

$$z(E, \nu) dE = \frac{1}{(2\pi)^2} \frac{m\omega_c}{\hbar} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \left[E - \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_c \right]^{-1/2} dE, \quad (8.15)$$

и для полной плотности состояний, которая получается суммированием по всем отдельным состояниям, лежащим «ниже» E ,

$$z(E) dE = \sum_{\nu=1}^{\nu'} z(\nu, E) dE. \quad (8.16)$$

Легко убедиться, что (8.16) насчитывает такое же число состояний, как и в случае отсутствия поля, только теперь они

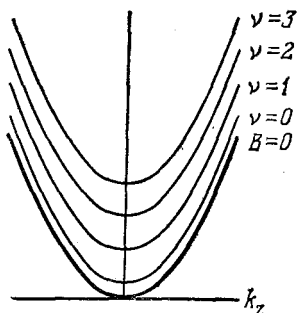


Рис. 7. Одномерные зоны свободного электрона в магнитном поле по уравнению (8.12).

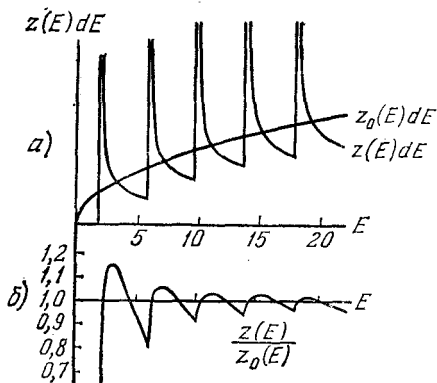


Рис. 8. а) Зависимость плотности состояний от энергии для $B=0$ и $B \neq 0$. б) Отношение числа состояний ниже некоторой заданной энергии в магнитном поле к числу состояний без магнитного поля.

иначе сгруппированы. Для этого устремим B к нулю. Отдельные зоны с разными квантовыми числами при этом все теснее сближаются друг с другом, и суммирование в (8.16) может быть заменено интегрированием. Если произвести такое интегрирование и перейти к предельному случаю $B=0$, то получится точно выражение (6.12).

Эта перегруппировка состояний может стать более наглядной при использовании (8.12) и описании в k -пространстве (или $P/\hbar$ -пространстве). В то время как в отсутствие магнитного поля состояния в k -пространстве распределены однородно, при наличии магнитного поля состояния лежат на концентрических цилинд-

рах, на которых соответственно выполняются условия для энергий (8.12). Рис. 7—9 показывают в разных аспектах такое описание движения свободных электронов в k -пространстве.

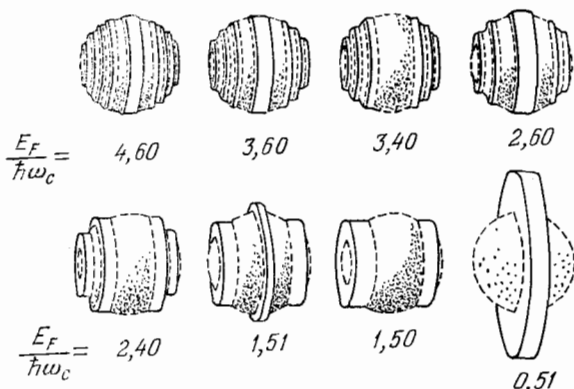


Рис 9. Состояния, распределенные в отсутствие магнитного поля равномерно в k -пространстве, в магнитном поле лежат на концентрических цилиндрах. Изображенные на рисунке цилиндрические поверхности содержат все вместе такое же число состояний, как и соответствовавшая им сфера Ферми. При слабых магнитных полях форма сферы Ферми приблизительно сохраняется. При сильных магнитных полях появляются большие отклонения. (По Адамсу и Холштейну. Не опубликовано.)

Для слабых магнитных полей можно пренебречь перегруппировкой состояний по (8.13). Тогда справедливо приближение (8.8).

§ 9. Диа- и парамагнетизм свободных электронов. Эффект де Гааза—ван Альфена

Намагниченение газа свободных электронов в магнитном поле получается при дифференцировании свободной энергии по магнитному полю: $M = -dF/dB$. Свободная энергия нам известна из (6.9), а внутренняя энергия — из (8.13). Будем, кроме того, считать, что уровни энергии, определенные в (8.13), лежат так тесно, что суммирование по состояниям можно заменить интегрированием по энергиям; тогда следует:

$$M = -\frac{d}{dB} \left\{ n\zeta - k_B T \int_0^{\infty} z(E_+) \ln \left(e^{\frac{\zeta - E_+}{k_B T}} + 1 \right) dE_+ - \right. \\ \left. - k_B T \int_0^{\infty} z(E_-) \ln \left(e^{\frac{\zeta - E_-}{k_B T}} + 1 \right) dE_- \right\}. \quad (9.1)$$

Вычисление этих интегралов довольно сложно. Для плотности состояний надо подставить (8.15) (исправленное на спиновое рас-

щепление $\pm \mu_B B$). Целесообразно ограничиться низкими температурами и в разложении, аналогичном (6.18), первыми членами. Тогда следует (подробно можно найти, например, у Вагнера [101])

$$M = \frac{3\pi\mu_B^2 B}{2E_F} \left\{ 1 - \frac{1}{3} + \frac{\pi k_B T}{\mu_B B} \left(\frac{E_F}{\mu_B B} \right)^{1/2} \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{(-1)^\nu}{\sqrt{\nu}} \cos(\pi\nu) \times \right. \\ \left. \times \frac{\sin\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\pi\nu E_F}{\mu_B B}\right)}{\operatorname{sh} \frac{\pi^2 \nu k_B T}{\mu_B B}} \right\}. \quad (9.2)$$

Здесь E_F — опять значение ξ для $T=0$. Скобки в (9.2) содержат три члена. Первый член происходит от спиновой части энергии $\pm \mu_B B$. Мы бы получили этот член в таком же самом виде, если

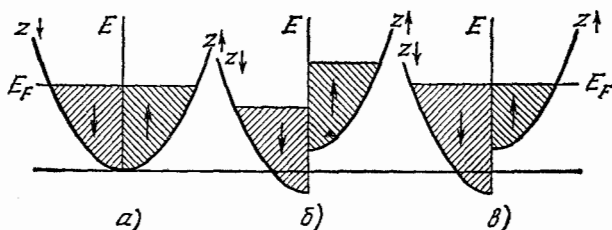


Рис. 10. Спиновый парамагнетизм Паули. В магнитном поле к кинетической энергии электрона, в зависимости от направления спина, добавляется энергия $\pm \mu_B B$. Тогда ниже энергии Ферми E_F лежит большее число состояний с одним направлением спина, чем с обратным. На рисунке приведены плотности состояний, в зависимости от энергии, раздельно для обоих направлений спина; занятые состояния заштрихованы: а) без магнитного поля, б) смещение состояний в магнитном поле, в) занятые состояния в магнитном поле после установления равновесия.

бы пренебрегли орбитальным квантованием электронов, т. е. в (9.1) подставили бы плотность состояний и энергию свободных электронов без магнитного поля. Этот вклад положителен (спиновый парамагнетизм Паули, рис. 10).

Второй член отрицателен и составляет точно одну треть первого члена. В приближении не слишком сильных магнитных полей он представляет собой результат квантования орбит электронов (диамагнетизм Ландау).

Третий член — это добавочный диамагнетизм при сильных магнитных полях. Из-за sh в знаменателе ряд настолько быстро сходится, что в большинстве случаев достаточно рассматривать только первый член ряда. Эта часть имеет осцилляторный характер. Намагниченность (а следовательно, и магнитная восприимчивость) осциллирует, как функция $1/B$ с периодом $2\mu_B/E_F$, не зависящим от температуры. Эти осцилляции наблюдаются только в сильных

магнитных полях и при низких температурах (*эффект де Гааза — ван Альфена*).

Появление эффекта де Гааза — ван Альфена легко объяснить наглядно. Пусть $E_F \gg \mu_B B$ (или, иначе говоря, $E_F \gg \hbar\omega_c$). Тогда электронный газ заполняет множество отдельных магнитных зон. Распределение по отдельным состояниям следует за соответствующей плотностью состояний (рис. 8) до граничной энергии E_F , которая должна лежать между пороговой энергией v -й и $(v-1)$ -й отдельных зон. С возрастающим магнитным полем, по (8.15), возрастает энергия и число состояний в каждой отдельной зоне. Пороговая энергия также возрастает. Поскольку общее число электронов задано, то при увеличении магнитного поля происходит перераспределение электронов. Когда пороговая энергия $E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_c$ возрастает от значения энергии, меньшего E_F , до значения, большего E_F , то электроны, находившиеся в v -й зоне, попадают в состояния $(v-1)$ -й зоны. Полная энергия уменьшается. При возрастании магнитного поля энергия увеличивается до тех пор, пока ближайшая пороговая энергия E_{v-1} не достигнет значения E_F ; E_F при этом само (слабо) периодически. Разность между ближайшими пороговыми энергиями равна $\hbar\omega_c$. Таким образом, условие $\hbar\omega_c = 2\mu_B B \gg k_B T$ необходимо, так как в противном случае распределение электронов вблизи E_F будет так сильно размазано, что осцилляции сгладятся. Когда соотношение $E_F \gg \hbar\omega_c$ больше не выполняется, то все электроны находятся в самой нижней зоне и осцилляции прекращаются (*квантовый предел*).

Уравнение (9.2) может быть распространено и на тот случай, когда электроны обладают эффективной массой, отличающейся от истинной массы свободного электрона. В часть, описывающую парамагнетизм Паули, в этом случае входит множитель $(m/m^*)^2$. Отношение пара- и диамагнитных частей уже не равняется 1:3. В третьем члене к аргументу косинуса добавляется множитель m^*/m и в μ_B m везде заменяется на m^* .

Все члены уравнения (9.2) можно сравнить с результатами эксперимента. Во многих случаях получается хорошее совпадение, если принять подходящее значение эффективной массы. Здесь мы не будем останавливаться подробнее на сравнении с экспериментом. На основании соображений, которые будут развиты ниже, будет видно, что эффект де Гааза — ван Альфена лучше подходит для того, чтобы установить отступления от модели свободных электронов. Поэтому дальнейшую дискуссию мы переносим в § 23.

Г л а в а III

ЭЛЕКТРОННЫЙ ГАЗ С ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ. КВАЗИЭЛЕКТРОНЫ И ПЛАЗМОНЫ

§ 10. Введение

Концепция свободных электронов может быть дополнена в двух направлениях. Во-первых, должно быть учтено электрон-электронное взаимодействие. Во-вторых, взаимодействие электронов с однородно распределенным положительным зарядом (континуальная модель) должно быть заменено взаимодействием с периодическим потенциалом ионной решетки.

Учесть оба эти взаимодействия одновременно слишком сложно. Поэтому в этой главе мы будем рассматривать электрон-электронное взаимодействие в рамках континуальной модели. В следующей главе для рассмотрения взаимодействия с периодическим потенциалом мы учтем, наоборот, только ту часть электрон-электронного взаимодействия, которая, по уравнению (3.20), может быть введена в локальный потенциал одноэлектронного приближения.

Уравнение (3.20) содержит усредненный потенциал приближения Хартри—Фока. При этом усреднении теряются некоторые важные особенности этого приближения. Поэтому в § 11 мы более точно исследуем электрон-электронное взаимодействие приближения Хартри—Фока и ответим на некоторые вопросы, которые оставались открытыми в § 3. В этой связи мы впервые введем понятие квазичастицы. При этом представится случай применить один из важнейших методов исследования взаимодействия в многочастичной системе — представление чисел заполнения (Приложение А).

В § 12 мы выйдем за пределы приближения Хартри—Фока и рассмотрим полный оператор Гамильтона электронного газа при наличии в нем взаимодействия. Мы разделим кулоновское взаимодействие на близкодействующую и дальнодействующую части и найдем, что в этом приближении квазиэлектрон существенно отличается от электрона Хартри—Фока. При этом появ-

ляются дополнительные элементарные возбуждения — плазмоны, которые представляют собой коллективные колебания электронного газа.

В заключение, в § 13, мы еще раз получим те же результаты с помощью другого метода, который будет иметь в дальнейшем важное значение.

Однако до этого дополним понятие *квазичастиц*, изложенное в § 1, некоторыми замечаниями.

В § 5 для газа невзаимодействующих электронов в качестве элементарных возбуждений мы изучили *электроны* вне сферы Ферми и *дырки* внутри сферы Ферми. Эти *частицы* описываются состояниями $|\mathbf{k}\rangle$, которые могут быть представлены плоскими волнами. Электроны и дырки подчиняются статистике Ферми.

Теперь учтем кулоновское взаимодействие электронов друг с другом, т. е. перейдем от невзаимодействующего *ферми-газа* к *ферми-жидкости*. Если взаимодействие «адиабатически» возрастает от нуля, то мы можем ожидать, что между состояниями частиц и *состояниями новых квазичастиц* возможно одно-однозначное соответствие (*нормальная ферми-жидкость*).

Электроны в этих новых состояниях будут тогда *квазичастицами* со свойствами, измененными по сравнению со случаем невзаимодействующих электронов. Кое-что мы уже упоминали об этом в § 1. Существенным, однако, является следующий вопрос: в какой мере квазичастицы будут правильно определенными элементарными возбуждениями для системы взаимодействующих электронов?

Рассмотрим один электрон вне сферы Ферми. Он может обмениваться энергией и импульсом с электронами внутри сферы Ферми благодаря процессам «столкновений». Пусть энергия электрона до столкновения была $E(\mathbf{k})$ и у сталкивающегося с ним электрона — $E_1(\mathbf{k}_1)$. После столкновения пусть энергии будут соответственно $E_2(\mathbf{k}_2)$ и $E_3(\mathbf{k}_3)$. При этом E , E_2 и $E_3 > E_F$, а $E_1 < E_F$. Квазизлектрон, следовательно, не остается в заданном состоянии, как в невзаимодействующей системе. Имеется конечная вероятность для перехода электрона в другое состояние. Из описания электрона в виде изолированного элементарного возбуждения по отношению к состоянию вакуума «заполненной сферы ферми» следует, что квазичастица имеет конечное *время жизни*, после которого она распадается (в рассмотренном случае на два квазизлектрона и одну квазидырку). Вероятность процесса сильно зависит от энергии, так как при этом должны выполняться законы сохранения энергии $E + E_1 = E_2 + E_3$ и импульса $\mathbf{k} + \mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3$. Уже один закон сохранения энергии показывает, что энергия E_1 для $E = E_F + \delta E$ ограничена областью δE ниже поверхности Ферми, а энергии E_2 и E_3 — областью δE над поверхностью Ферми. При уменьшении δE будет падать вероятность распада квазичастицы, расти время жизни, и для $\delta E = 0$ время

жизни будет бесконечно! Для больших δE , напротив, время жизни будет мало, энергия состояния сильно увеличена из-за принципа неопределенности для времени и энергии¹⁾. В этом случае представление о квазичастицах теряет смысл.

В газе взаимодействующих электронов представление о квазичастицах имеет смысл только в области, близкой к поверхности Ферми, и в ней их можно считать практически невзаимодействующими. Сама энергия Ферми остается неразмытой. Распределение Ферми (6.10) дает также распределение квазиэлектронов при энергии, большей E_F , и квазидырок при энергии, меньшей E_F . При этом надо отметить, что энергия в выражении (6.10) будет для состояний квазичастиц другая, чем для состояний свободного электронного газа.

Время жизни элементарных возбуждений будет количественно рассмотрено нами в гл. XI на примере фононов.

Развитая здесь точка зрения играет важную роль в *теории квантовой жидкости Ландау*, из которой и возникло представление о квазичастицах. Эта теория, развитая Ландау для объяснения свойств ^3He и ^4He при низких температурах, показала, что существуют взаимодействия, которые не допускают одно-однозначного соответствия между состояниями невзаимодействующего газа и квантовой жидкости (сверхтекучая жидкость). Такое взаимодействие мы рассмотрим в гл. X при описании сверхпроводимости.

Исходя из теории Ландау, можно построить последовательную теорию газа взаимодействующих электронов. Для ознакомления с вопросом мы рекомендуем литературу, в особенности книги Пайнса и Нозьера [82] и Абрикосова и др. [78].

В качестве литературы к следующим параграфам мы прежде всего укажем книгу Пайнса [16] (также [57.1]) и изложение у Займана [20, 21]. Полезны могут быть и многие другие учебники и монографии, приведенные в литературе. Для экспериментального доказательства существования плазмонов см., например, Рэзер [61.38].

§ 11. Электронный газ в приближении Хартри—Фока

Уравнение Хартри—Фока (3.11), как и для невзаимодействующего электронного газа, имеет решение в виде плоских волн (5.4). Это сразу видно, если волновую функцию (5.4) подставить в уравнение (3.11). Используя оператор Гамильтона (2.7) (кон-

¹⁾ Рассуждения автора представляются мне малопонятными. Можно показать, что время жизни квазиэлектрона пропорционально $(k - k_F)^{-2}$; см. Абрикосов и др. [78], с. 31. (*Прим. ред.*)

тинуальная модель) и обозначение $\mathbf{r}' - \mathbf{r} = \mathbf{r}''$, получим

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + e^2 \sum_{k (\neq j)} \frac{1}{V_g} \int \frac{d\tau''}{r''} - e^2 \sum_{k (\neq j)} \frac{1}{V_g} \int \frac{e^{i(\mathbf{k}_k - \mathbf{k}_j) \cdot \mathbf{r}''}}{r''} d\tau'' + H_+ \right\} \psi = E\psi. \quad (11.1)$$

Интегралы в (11.1) могут быть легко вычислены¹⁾, если использовать выражение

$$\int \frac{e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \beta r}}{r} d\tau = \frac{4\pi}{\beta^2 + k^2}. \quad (11.2)$$

При $\beta = 0$ отсюда для фурье-преобразования кулоновского потенциала e^2/r , которое нам позднее понадобится, следует

$$\frac{e^2}{r} = \sum_k V_k e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}, \text{ где } V_k = \frac{e^2}{V_g} \int \frac{e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}{r} d\tau = \frac{4\pi}{V_g} \frac{e^2}{k^2}. \quad (11.3)$$

Первый интеграл в (11.1) есть взаимодействие j -го электрона с $n-1$ другими, которые в нашей модели равномерно распределены в основной области. Член H_+ дает взаимодействие того же электрона с положительным фоном (N равномерно «размазанных» положительных зарядов). Оба члена компенсируют друг друга с точностью до пренебрежимо малого члена — взаимодействия с отрицательным зарядом одного электрона, распределенным по V_g . Уравнение Хартри, которое отличается только третьим членом в левой части (11.1), приводит здесь к газу свободных электронов. Третий член, появляющийся в *приближении Хартри — Фока*, напротив, описывает некоторое взаимодействие, к которому мы теперь и обратимся. В этом члене, согласно (11.2), нет расходимости, так как расходящийся член $k=j$ исключен. Получается ряд, члены которого имеют вид $\text{const}/(k_k - k_j)^2$. Этот ряд легко суммируется. Для этого выбирается настолько большая основная область, что суммирование по дискретным $\mathbf{k}$ может быть заменено интегрированием по сфере Ферми:

$$(1/V_g) \sum_k \dots = \int z(\mathbf{k}) \dots d\tau_k.$$

Тогда из (11.1) следует значение собственной энергии электрона с волновым вектором $\mathbf{k}$:

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{e^2}{2\pi^2} \int_{(k_F)} \frac{d\tau_{k'}}{(\mathbf{k}' - \mathbf{k})^2} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{e^2 k_F}{2\pi} \left(2 + \frac{k_F^2 - k^2}{kk_F} \ln \left| \frac{k + k_F}{k - k_F} \right| \right). \quad (11.4)$$

¹⁾ См. Дополнение II. (Прим. ред.)

При этом мы еще приняли, что $N/2$ электронов имеют одинаково направленные спины. Это как раз случай, когда мы полагаем, что внутри сферы Ферми заняты все состояния, а вне — все состояния свободны.

Так как волновая функция для электронов Хартри—Фока — плоская волна, то и здесь справедливо соотношение $p = \hbar k$. Выражение (11.4) показывает, что энергия и импульс электрона Хартри—Фока не связаны классическим соотношением $E = p^2/2m$.

Чтобы это лучше понять, рассмотрим обменную плотность заряда (3.17), которая, по (11.1), теперь имеет вид

$$\rho_j^{HF}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{e}{V_g} \sum_{\mathbf{k} \parallel} e^{i(\mathbf{k}_j - \mathbf{k}_k) \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \quad (11.5)$$

Заменим опять суммирование интегрированием по сфере Ферми, считая, что в сфере Ферми каждые $N/2$ электронов имеют одинаково направленные спины, и получим выражение (опять $\mathbf{r}' - \mathbf{r} = \mathbf{r}''$)

$$\rho_j^{HF}(\mathbf{r}'') = -\frac{3}{2} \frac{eN}{V_g} e^{i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}''} \frac{1}{(k_F r'')^3} \{k_F r'' \cos k_F r'' - \sin k_F r''\}. \quad (11.6)$$

Оно зависит еще от вектора $\mathbf{k}$ j -го электрона. Усреднение, аналогичное (3.19), дает наконец

$$\bar{\rho}^{HF}(\mathbf{r}) = -\frac{9}{2} \frac{eN}{V_g} \frac{(k_F r \cos k_F r - \sin k_F r)^2}{(k_F r)^6}. \quad (11.7)$$

Тогда распределение заряда, которое «видит» электрон Хартри—Фока,

$$\rho - \bar{\rho}^{HF} = -\frac{eN}{V_g} \left(1 - \frac{9}{2} \frac{(k_F r \cos k_F r - \sin k_F r)^2}{(k_F r)^6} \right). \quad (11.8)$$

Эта функция изображена на рис. 11. Вблизи наблюдаемого электрона концентрация электронов с одинаково направленными спи-

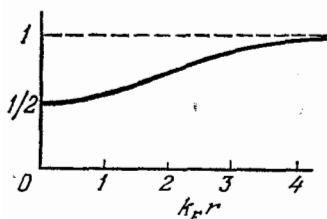


Рис. 11. Обменная дырка электрона в приближении Хартри—Фока (см. (11.8)).

нами понижена, тогда как электроны с противоположно направленными спинами распределены равномерно. Для выражения этого положения вещей говорят, что электрон окружен *обменной дыркой*, которая имеет заряд, как раз равный $+e$. Таким образом, принцип Паули обеспечивает *корреляцию* электронов с одинаково направленными спинами.

При движении электрон остается окруженным обменной дыркой. Так как это связано с постоянным перераспределением окружающих его электронов с одинаковыми спинами, то, естественно, что соотношение энергия — импульс для свободного элект-

трона не удовлетворяется для электрона Хартри — Фока. Скобка в выражении (11.4) принимает значения от 4 (при $k=0$) до 2 (при $k=k_F$), таким образом, второй член всегда отрицателен. Формально соотношение $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ можно сохранить, если массу электрона m заменить кажущейся массой m^* , которая в этом случае, по (11.4), зависит от k и всегда больше m . Инертная масса электрона стала больше из-за того, что он тащит за собой обменную дырку. Электрон Хартри — Фока, таким образом, квазичастица (квазиэлектрон), свойства которой определяются использованным здесь приближением.

Обменное взаимодействие изменяет также среднюю энергию электронного газа. При интегрировании (11.4) по сфере Ферми вклад первого члена опять как раз равен $3/5 E_F$ (см. (6.18)). Вторым член дает вклад $E_{\text{exch}} = -\frac{3e^2 k_F}{4\pi} = \frac{3}{2} E_{\text{exch}}^F$, где E_{exch}^F — значение обменной энергии на поверхности Ферми.

В § 3 мы вывели приближение Хартри — Фока из вариационного принципа для того, чтобы получить уравнение Шредингера для одноэлектронной волновой функции (3.7). Другой аспект этого приближения можно получить, если записать оператор Гамильтона электронного газа со взаимодействием (3.1) в представлении чисел заполнения, т. е. оператор

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{ii'}' \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|} \quad (11.9)$$

преобразовать согласно Приложению А.

Прежде чем приступить к этому, проведем другое преобразование члена взаимодействия в (11.9), которое будет нам полезно для дальнейших применений. Согласно (11.3)

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{ii'}' \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|} &= \sum_k \frac{V_k}{2} \sum_{ii'}' e^{ik \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'})} = \\ &= \sum_k \frac{V_k}{2} \left\{ \sum_i e^{ik \cdot \mathbf{r}_i} \sum_{i'} e^{-ik \cdot \mathbf{r}_{i'}} - N \right\}. \end{aligned} \quad (11.10)$$

Последний член в скобках основан на том, что при первоначальном суммировании член с $i=i'$ был исключен.

В сумме по k расходится член $k=0$. Однако в континуальной модели как раз этот член надо исключить. Величина V_0 представляет собственную энергию электронного газа, которая компенсируется взаимодействием электронов с положительным фоном и собственной энергией этого фона.

Для сумм в (11.10) чаще всего записывают

$$\sum_i e^{-ik \cdot \mathbf{r}_i} = n_k, \quad (11.11)$$

где n_k — очевидно, k -я фурье-компонента (рассчитанная на единичный объем $V_g = 1$) электронной плотности $n(\mathbf{r}) = \sum_n \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)$.

Тогда оператор Гамильтона запишется

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_k \frac{V_k}{2} (n_k^* n_k - N). \quad (11.12)$$

Преобразуем теперь (11.9) или (11.12) в представление чисел заполнения. Согласно формулам Приложения (A.31) и (A.33)

$$H = \sum_{\substack{\lambda\lambda' \\ \sigma\sigma'}} \langle \lambda' | -\frac{\hbar}{2m} \Delta | \lambda \rangle c_{\lambda}^+ c_{\lambda} + \\ + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\lambda\lambda'\mu\mu' \\ \sigma_{\lambda}\sigma_{\lambda'} \\ \sigma_{\mu}\sigma_{\mu'}}} \langle \lambda'\mu' | \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \lambda\mu \rangle c_{\lambda}^+ c_{\mu}^+ c_{\mu} c_{\lambda}. \quad (11.13)$$

Собственными функциями матричных элементов будут плоские волны $|\lambda\rangle = (1/\sqrt{V_g}) e^{i\mathbf{k}_{\lambda} \cdot \mathbf{r}}$, умноженные на спиновую функцию. Так как в оператор Гамильтона спин не входит в явном виде, то (11.13) может быть сразу суммировано по спинам. Из-за ортогональности спиновых функций это дает в первом члене множитель $\delta_{\sigma_{\lambda}\sigma_{\lambda'}}$, и множитель $\delta_{\sigma_{\lambda}\sigma_{\lambda'}} \delta_{\sigma_{\mu}\sigma_{\mu'}}$ — во втором. Тогда матричные элементы определяются элементарно, и (11.13) примет вид

$$H = \sum_{\lambda\sigma_{\lambda}} E_{\lambda} c_{\lambda}^+ c_{\lambda} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\lambda\mu\nu \\ \sigma_{\lambda}\sigma_{\mu}}} V_{\nu} c_{\lambda}^+ -_{\nu} c_{\mu}^+ +_{\nu} c_{\mu} c_{\lambda}, \quad (11.14)$$

где $\mathbf{k}_{\lambda} - \mathbf{k}_{\lambda'} = \mathbf{k}_{\nu}$ ($k_{\nu} \neq 0$) и

$$E_{\lambda} = \frac{\hbar^2 k_{\lambda}^2}{2m}, \quad V_{\nu} = \frac{4\pi}{V_g} \frac{e^2}{k_{\nu}^2} = \frac{4\pi}{V_g} \frac{e^2}{(\mathbf{k}_{\lambda} - \mathbf{k}_{\lambda'})^2}. \quad (11.15)$$

Ожидаемые значения энергии в основном состоянии мы получим, построив соответствующие матричные элементы. В качестве волновой функции основного состояния мы при этом должны использовать функцию, которая описывает заполненную сферу Ферми радиуса $k_F = (3\pi^2 N/V_g)^{1/2}$.

Здесь целесообразно (хотя и не необходимо) вместо того, чтобы строить волновую функцию из вакуумного состояния посредством применения N операторов рождения, по (A.18) само основное состояние определить как «вакуумное состояние» $|0\rangle$. При этом только c_k^+ и c_k должны приобрести несколько иной смысл. Для

$k > k_F$ пусть $c_k^\dagger$ и c_k , как и раньше, являются операторами рождения и уничтожения электронов. Внутри сферы Ферми ($k \leq k_F$) пусть c_k создает дырку, а $c_k^\dagger$ дырку уничтожает. Тогда

$$\begin{aligned} \langle 0 | c_\lambda^\dagger c_\lambda | 0 \rangle &= 1 \quad \text{при } k_\lambda \leq k_F, \\ &= 0 \quad \text{при } k_\lambda > k_F. \end{aligned} \quad (11.16)$$

Выражение (11.16) может рассматриваться как матричный элемент некоторого процесса, при котором из основного состояния в сфере Ферми образуется дырка и потом вновь уничтожается, так что этот процесс вновь приводит к исходному состоянию. Соответственно матричный элемент $\langle 0 | (V_v/2) e_{\lambda-v}^\dagger c_{\mu+v}^\dagger c_\mu c_\lambda | 0 \rangle$ описывает процессы, при которых из-за взаимодействия V_v производятся две дырки λ и μ и уничтожаются две дырки $\lambda-v$ и $\mu+v$. Для того чтобы это привело обратно к основному состоянию, необходимо, чтобы v равнялось нулю или $\mu = \lambda - v$ и $\sigma_\lambda = \sigma_\mu$.

Такие матричные элементы входят в (11.14) в виде добавки второго члена к энергии основного состояния. Из суммы (11.14), однако, исключен член $v=0$ (что означает $k_v=0$). Остается, таким образом, только второй случай $\mu = \lambda - v$, $\sigma_\lambda = \sigma_\mu$, который (при $n_\lambda = 1$ для $k_\lambda \leq k_F$) дает

$$\left\langle 0 \left| \frac{V_v}{2} c_{\lambda-v}^\dagger c_\lambda^\dagger c_{\lambda-v} c_\lambda \right| 0 \right\rangle \delta_{\sigma_\lambda \sigma_\mu} = -\frac{V_v}{2} n_{\lambda-v} n_\lambda \delta_{\sigma_\lambda \sigma_\mu}, \quad (11.17)$$

а для $k_\lambda > k_F$ дает нуль. Добавка к энергии основного состояния, получающаяся за счет второго члена в (11.14), будет теперь

$$\Delta E = -\frac{1}{2} \sum_{\substack{\lambda v \\ \sigma v}} V_v n_{\lambda-v} n_\lambda = -\frac{e^2}{2} \frac{4\pi}{V_g} \sum_{\substack{\lambda \mu \\ \sigma_\lambda}} \frac{1}{(k_\lambda - k_\mu)^2}, \quad (11.18)$$

где второй член в правой части должен суммироваться только по k_λ , $k_\mu \leq k_F$. Если еще одну сумму заменить интегрированием в k -пространстве, то получится

$$\Delta E = \sum_{\lambda \sigma_\lambda} \left(-\frac{e^2}{2\pi^2} \int_{(k_F)} \frac{d\tau_\mu}{(k_\lambda - k_\mu)^2} \right), \quad (11.19)$$

т. е. как раз сумма по всем обменным энергиям (11.4) всех электронов. Этим показано, что добавка (11.19) как раз есть обменная энергия Хартри — Фока. Из требования $\sigma_\lambda = \sigma_\mu$ для процесса, описанного в (11.17), сразу же следует, что эта добавка появляется только за счет взаимодействия электронов с одинаковыми спинами.

Взаимодействия рассмотренного здесь типа между электронами и матричные элементы могут быть чрезвычайно наглядно представлены *диаграммами*. Электроны с заданным импульсом k_λ будут изображаться на диаграмме сплошной линией (рис. 12, а),

взаимодействие между электронами — пунктирной линией. Стрелки на сплошных линиях указывают направление времени. Так, например, взаимодействие, описанное в (11.14), представлено двумя линиями электронов k_λ и k_μ до взаимодействия и двумя линиями электронов $k_\lambda - k_\nu$ и $k_\mu + k_\nu$ после взаимодействия (рис. 12, б).

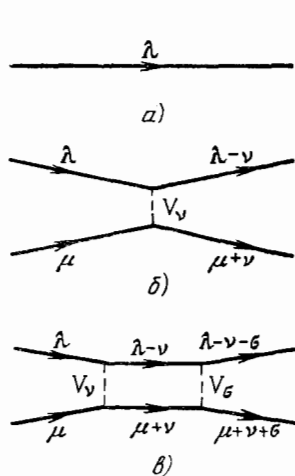


Рис. 12. Диаграммы электрон-электронного взаимодействия: а) невзаимодействующего электрона с импульсом k_λ , б) взаимодействие между двумя электронами, при котором происходит обмен импульсом k_ν , в) два следующие друг за другом взаимодействия б).

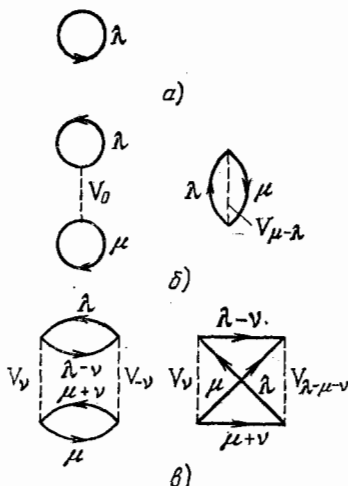


Рис. 13. Добавки к энергии основного состояния:

$$\begin{aligned}
 & \text{а) } \langle 0 | c_{\lambda}^{\dagger} c_{\lambda} | 0 \rangle, \\
 & \text{б) } \langle 0 | \frac{V_v}{2} c_{\lambda-v}^{\dagger} c_{\mu+v}^{\dagger} c_{\mu} c_{\nu} | 0 \rangle, \\
 & \text{в) } \langle 0 | \frac{V_{\sigma}}{2} c_{\lambda-v-\sigma}^{\dagger} c_{\mu+v+\sigma}^{\dagger} c_{\mu+v} c_{\lambda-v} | i \rangle \times \\
 & \quad \times \langle i | \frac{V_v}{2} c_{\lambda-v}^{\dagger} c_{\mu+v}^{\dagger} c_{\mu} c_{\lambda} | 0 \rangle.
 \end{aligned}$$

Два процесса взаимодействия, следующие один за другим с переносом импульсов соответственно k_ν и k_σ , описываются диаграммой рис. 12, в.

Мы используем эти диаграммы для того, чтобы на рис. 13 представить матричные элементы (11.16) и (11.17). Для этого рассмотрим исходное и конечное состояния, которые могут быть основными состояниями. Электронные линии, выходящие направо, следовательно, должны быть одинаковы с электронными линиями, входящими слева. Это изображают тем, что связывают входящую и выходящую линии. Из рис. 12, а получается тогда замкнутая линия рис. 13, а. Простое взаимодействие рис. 12, б можно замкнуть, для чего нужно связать попарно две верхние или две нижние линии или же правую верхнюю с нижней левой или, соот-

ветственно, верхнюю левую с нижней правой. Это как раз и будут оба рассмотренных выше случая $k_v = 0$ и $k_v = k_\lambda - k_\mu$ (рис. 13, б).

Уравнение (11.17) вносит добавку к энергии основного состояния (11.14) учетом простых процессов взаимодействия. Многократные взаимодействия приводят к дальнейшим добавкам, которые так же легко могут быть представлены аналогичными диаграммами. Двухкратный процесс взаимодействия рис. 12, в, очевидно, вносит две добавки, вид которых зависит от связи между входящими и выходящими электронными линиями (рис. 13, в). Это соответствует возбуждению обоих электронов в более высокое состояние и их обратному переходу в основное состояние. Добавка к энергии основного состояния приводит здесь к произведению двух матричных элементов

$$\langle 0 | \frac{V_\sigma}{2} c_{\lambda-v-\sigma}^+ c_{\mu+v+\sigma}^+ c_{\mu+v} c_{\lambda-v} | i \rangle \langle i | \frac{V_v}{2} c_{\lambda-v}^+ c_{\mu+v}^+ c_{\mu} c_{\lambda} | 0 \rangle. \quad (11.20)$$

Это дает для $v = -\sigma$ и $v + \sigma = \lambda - \mu$ типичные члены от добавки второго порядка теории возмущений, если разность энергий $E_i - E_0$ добавить как знаменатель и произвести суммирование по всем (виртуальным) промежуточным состояниям. Добавки более высоких порядков могут быть легко сконструированы с помощью дальнейших диаграмм.

Диаграммы рис. 13 служат примерами диаграмм, имеющих многочисленные применения в многочастичной теории. Там они служат не только для наглядного изображения матричных элементов теории возмущений. Они играют большую роль при применении методов теории поля к физике твердого тела. В рамках настоящего изложения мы не можем на этом останавливаться и используем диаграммы только для наглядного изображения процессов взаимодействий в электронном газе. Для более подробного ознакомления рекомендуем учебники и монографии по многочастичной теории, приведенные в литературе.

Мы здесь также не будем рассматривать добавки более высоких порядков к энергии основного состояния. Диаграммы на рис. 13, а, б изображают энергию основного состояния в приближении Хартри — Фока.

§ 12. Экранирование. Плазмон

Приближение Хартри — Фока показало, что корреляцию между электронами с одинаковыми спинами, обусловленную принципом Паули, удобно связать с электроном и рассматривать электрон как квазичастицу, которая тащит за собой свою обменную дырку. Этим будут изменены свойства электрона, в особенности соотношение между его энергией и импульсом.

В этой картине мы в явном виде исключили из описания кулоновское взаимодействие электронов друг с другом. Теперь следует его рассмотреть точнее.

Представим себе на минуту электронный газ в виде равномерно распределенной плотности заряда. Если в некоторую точку $\mathbf{r}$ мы внесем дополнительный отрицательный заряд, то это приведет к двойному результату. Вследствие кулоновского отталкивания заряд будет вытесняться из непосредственной близости к электрону, который мы себе представляем как точечный заряд. Такая перестройка подобна возникновению положительного заряда вокруг электрона. Это, в свою очередь, означает *экранировку* заряда электрона. Перестройка, однако, будет только конечным состоянием некоторого динамического процесса. Вначале заряженное облако будет отталкиваться. Из-за дальнего действия кулоновского потенциала первоначально перестройка распространится слишком далеко, затем облако заряда вновь сократится и т. д. В электронном газе появятся *коллективные колебания*, соответствующие волнам сжатия электронного газа.

Теперь мы исследуем, в какой мере эти два свойства электронного газа: экранировка кулоновского взаимодействия единичных носителей заряда и коллективные колебания, возникающие из-за дальнего действия кулоновского потенциала, — могут быть явно описаны уравнением Шредингера для взаимодействующего электронного газа. Будем исходить из функции Гамильтона. Переход к квантовой механике мы сделаем позже. Тогда гамильтониан

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{e^2}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (12.1)$$

Явно ввести экранировку можно было бы, введя во второй член множитель $e^{-k_c |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$ с не определенной пока константой экранирования. При этом мы, однако, пренебрегли бы дальнего действия частью кулоновского потенциала и должны были бы его действие исследовать отдельно. Более удобным оказывается следующий способ. Мы запишем сначала второй член в виде ряда Фурье:

$$\frac{e^2}{2} \sum_{\substack{ij \\ (i \neq j)}} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = \frac{2\pi e^2}{Vg} \sum_{\substack{ij \\ (i \neq j)}} \sum_k' \frac{e^{ik \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}}{k^2}, \quad (12.2)$$

где мы вновь опустили член $k=0$. Для экранированного кулоновского потенциала здесь, по (11.2), надо было бы заменить k^2 на $k^2 + k_c^2$. Практически такой же ряд получается, однако, если сохранить (12.2), но в сумме взять члены только с $k > k_c$. Рис. 14

показывает полный кулоновский потенциал и разделение (12.2) на короткодействующую часть (при $k > k_c$) и дальнодействующую (при $k < k_c$). Это разделение оказалось разумным подходом.

Итак, в дальнейшем мы будем исходить из функции Гамильтона

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{2\pi e^2}{V_g} \sum_{ij} \left(\sum'_{k < k_c} + \sum_{k > k_c} \right) \frac{e^{ik \cdot (r_i - r_j)}}{k^2} - 2\pi \frac{N}{V_g} e^2 \sum_k' \frac{1}{k^2}, \quad (12.3)$$

где во второй сумме мы учитываем член $i = j$, а из третьей суммы вновь его исключаем.

Наряду с экранировкой мы учтем коллективные колебания, которые описывают движение электронов в поле, созданном их собственным кулоновским потенциалом. Это поле мы опишем вектор-потенциалом $A(r_i)$, где r_i — радиус-вектор i -го электрона. $A(r_i)$ мы сразу же представим в виде ряда Фурье:

$$A(r_i) = \sqrt{\frac{4\pi c^2}{V_g}} \sum_k' \frac{k}{k} Q_k e^{ik \cdot r_i}, \quad (12.4)$$

при этом мы учли, что A — безвихревое поле ¹⁾. Множитель перед суммой введен для удобства. Так как A должно быть вещественным, то для коэффициентов Фурье $(k/k) Q_k^* = (-k/k) Q_{-k}$, т. е. $Q_k^* = -Q_{-k}$. Из (12.4) следует электрическое поле

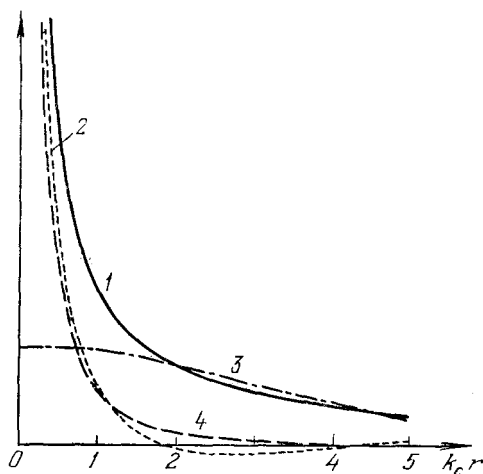


Рис. 14. Кулоновский потенциал (1) и его разделение на короткодействующую часть (2, $k > k_c$) и дальнодействующую часть (3, $k < k_c$). Для сравнения нанесен экранированный потенциал (4) с множителем $\exp(-k_c r)$ (по Хаугу [11]).

$$E = -\frac{1}{c} \dot{A} = -\sqrt{\frac{4\pi}{V_g}} \sum_k \frac{k}{k} \dot{Q}_k e^{ik \cdot r_i} = -\sqrt{\frac{4\pi}{V_g}} \sum_k \frac{k}{k} P_k^* e^{ik \cdot r}, \quad (12.5)$$

где мы еще ввели $\dot{Q}_k = P_k^*$ ($P_k^* = -P_k$).

¹⁾ См. Дополнение III. (Прим. ред.)

Величины Q_k и P_k могут рассматриваться как (канонически сопряженные) коллективные координаты полей, описывающие кулоновское взаимодействие электронов. Функцию Гамильтона (12.1) мы можем выразить и через эти поля, где p_i заменяется через $p_i + (e/c)A(r_i)$ и член взаимодействия — через энергию $(1/8\pi) \int E^2 d\tau$. После того, как мы записали все дополнительные члены в виде рядов Фурье, мы можем объединить и обе возможности, часть $k > k_c$ оставив без изменений, а через поля описать только часть $k < k_c$. Это приводит к выражению

$$H = \sum_i \frac{1}{2m} \left(p_i + \sqrt{\frac{4\pi c^2}{V_g}} \sum_{k < k_c} \frac{k}{k} Q_k e^{ik \cdot r_i} \right)^2 + \frac{2\pi e^2}{V_g} \sum_{ij} \sum_{k > k_c} \frac{e^{ik \cdot (r_i - r_j)}}{k^2} - \\ - 2\pi \frac{N}{V_g} e^2 \sum_k' \frac{1}{k^2} + \frac{1}{2V_g} \sum_{k, k' < k_c} \frac{k \cdot k'}{kk'} P_k^* P_{k'} \int e^{i(k+k') \cdot r} d\tau. \quad (12.6)$$

Здесь последний член из-за $\int e^{i(k+k') \cdot r} d\tau = V_g \delta_{k, -k'}$ может быть преобразован в $\frac{1}{2} \sum_{k < k_c} P_k^* P_k$.

Перейдем теперь от функции Гамильтона к оператору Гамильтона и будем рассматривать p_i и r_i и P_k и Q_k как канонически сопряженные операторы, которые удовлетворяют перестановочным соотношениям $[p_{i\nu} r_{j\mu}] = i\hbar \delta_{ij} \delta_{\mu\nu}$ и $[P_k Q_{k'}] = i\hbar \delta_{k, k'}$. Тогда в первом члене внутри скобок выражение

$$p_i e^{ik \cdot r_i} + e^{ik \cdot r_i} p_i = 2p_i e^{ik \cdot r_i} - \hbar k e^{ik \cdot r_i}, \quad (12.7)$$

и после некоторых преобразований ($\omega_p^2 \equiv 4\pi n e^2 / m$, $n = N/V_g$) получим оператор Гамильтона

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{2\pi e^2}{V_g} \sum_{ij} \sum_{k > k_c} \frac{e^{ik \cdot (r_i - r_j)}}{k^2} - 2\pi n e^2 \sum_{k > k_c} \frac{1}{k^2} + \\ + \frac{1}{2} \sum_{k < k_c}' \left(P_k^* P_k + \omega_p^2 Q_k^* Q_k - \frac{4\pi n e^2}{k^2} \right) + \\ + \sqrt{\frac{4\pi e^2}{V_g}} \sum_{k < k_c} Q_k \frac{k}{k} \sum_i \left(\frac{p_i - \hbar k}{m} \right) e^{ik \cdot r_i} + \\ + \frac{2\pi e^2}{V_g m} \sum_{\substack{k, k' < k_c \\ -k \neq k'}} \frac{kk'}{kk'} Q_k Q_{k'} \sum_i e^{i(k+k') \cdot r_i}. \quad (12.8)$$

Прежде чем интерпретировать этот оператор Гамильтона, надо отметить еще следующее. Введение Q_k и P_k , наряду с r_i и p_i , повысило число степеней свободы системы. Следовательно, должно существовать столько же дополнительных условий, которые связывают оба набора координат. Сюда можно привлечь дополни-

тельное условие $\operatorname{div} \mathbf{E} - 4\pi\rho = 0$. Если мы разложим плотность заряда ρ также в ряд Фурье с коэффициентами (11.11), то для каждой компоненты Фурье этого дополнительного условия будет

$$P_k - i \sqrt{\frac{4\pi e^2}{V g k^2}} \sum_j e^{ik \cdot r_j} = 0. \quad (12.9)$$

Число этих уравнений как раз равно числу введенных дополнительных пар Q_k, P_k . При переходе к квантовой механике (12.9) превращается в операторное уравнение. Тогда мы должны потребовать, чтобы оператор в левой части (12.9), примененный к волновой функции, исчезал.

Уравнение (12.8) распадается на три части. Первая строка опять дает оператор Гамильтона для *электронного газа с экранированным взаимодействием*. Вторая строка описывает коллективные колебания электронного газа (*колебания плазмы*). Она имеет вид суммы по операторам Гамильтона отдельных гармонических осцилляторов с частотой ω_p . Мы определяем кванты энергии этих осцилляторов как кванты колебаний в газе, которые будем называть *плазмонами*. Тогда третья и четвертая строчки дают *взаимодействие* между экранированными электронами и плазмонами. Это видно из того, что в члены третьей и четвертой строчек коллективные координаты Q_k входят наряду с координатами электронов r_i . В большинстве случаев членом четвертой строчки пренебрегают. Основанием для этого является хаотическое распределение положений электронов, так что при суммировании по r_i сумма исчезает. Это приближение носит название *приближения хаотических фаз*.

Рассмотрев экранированные электроны, мы получим новые квазичастицы, а исследовав плазмоны — дальнейшие элементарные возбуждения в смысле § 1. Свойства таких коллективных возбуждений мы рассмотрим подробнее в гл. V на примере фононов. Дальнейшие аспекты для элементарных возбуждений и дальнейшие соображения относительно членов взаимодействия в (12.8) мы получим, выразив (12.8) в виде представления чисел заполнения (Приложение А).

Сначала рассмотрим первый член. Он будет

$$H_{el, 1} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\lambda\lambda'} \langle \lambda' | \Delta | \lambda \rangle c_{\lambda'}^{\dagger} c_{\lambda}. \quad (12.10)$$

Матричный элемент для плоских волн

$$\langle \lambda' | \Delta | \lambda \rangle = -k_{\lambda}^2 \delta_{\lambda'\lambda}. \quad (12.11)$$

Тогда получим

$$H_{el, 1} = \sum_k \frac{\hbar^2 k^2}{2m} c_k^{\dagger} c_k. \quad (12.12)$$

В настоящем параграфе мы обозначили через k состояние, включив в него спин, поэтому сумма в (12.12) означает суммирование и по спину. Здесь и дальше, пока спин не существен, мы не будем его записывать отдельно.

Выражение (12.12)—это оператор Гамильтона невзаимодействующего электронного газа. Электрон-электронное взаимодействие выражается вторым и третьим членами:

$$H_{el, 2} = \sum_{k > k_c} \frac{2\pi e^2}{V g k^2} \sum_{\substack{ij \\ i \neq j}} e^{ik \cdot (r_i - r_j)} = \\ = \sum_{k > k_c} \frac{2\pi e^2}{V g k^2} \sum_{\lambda' \mu' \lambda \mu} \langle \lambda' \mu' | e^{ik \cdot (r_1 - r_2)} | \lambda \mu \rangle c_{\lambda'}^+ c_{\mu'}^+ c_{\mu} c_{\lambda}, \quad (12.13)$$

или из-за того, что

$$\langle \dots \rangle = \frac{1}{V g} \int e^{i(k_{\lambda} + k - k_{\lambda'}) \cdot r_1} e^{i(k_{\mu} - k - k_{\mu'}) \cdot r_2} d\tau_1 d\tau_2 = \\ = \delta_{k_{\lambda'}, k_{\lambda} + k} \delta_{k_{\mu'}, k_{\mu} - k}, \quad (12.14)$$

получим

$$H_{el, 2} = \sum_{k > k_c} \frac{2\pi e^2}{V g k^2} \sum_{\lambda \mu} c_{k_{\lambda} + k}^+ c_{k_{\mu} - k}^+ c_{k_{\mu}} c_{k_{\lambda}}. \quad (12.15)$$

Таким образом, $H_{el, 2}$ есть энергия экранированного кулоновского взаимодействия, описанная через единичные процессы. При этом импульс k μ -го электрона переносится на λ -й электрон (уничтожение двух электронов с импульсами k_{μ} и k_{λ} , появление двух электронов с импульсами $k_{\lambda} + k$ и $k_{\mu} - k$).

Четвёртый член в (12.8) мы преобразовали в Приложении А. В этом представлении он описывает энергию (за вычетом собственной энергии) газа невзаимодействующих бозонов — квантов коллективных колебаний, — названных нами плазмонами.

В пятом члене мы согласно с (А.3) заменим Q_k на $\sqrt{\hbar/2\omega_p} (a_k + a_{-k}^+)$. Множитель $\left(\frac{1}{2m} \sum_i 2k \cdot p_i + \hbar k^2 \right) e^{ik \cdot r_i}$ будет по (А.31)

$$\sum_{\lambda' \lambda} c_{\lambda'}^+ c_{\lambda} \left(\frac{k \cdot k_{\lambda}}{m} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) \delta_{k_{\lambda'}, k_{\lambda} + k},$$

и тогда

$$H_{el-pl} = \\ = \sum_{k < k_c} \sqrt{\frac{\pi e^2 \hbar^3}{2V g \omega_p m^2 k^2}} \sum_{k_{\lambda}} (2k \cdot k_{\lambda} + k^2) (a_k c_{k_{\lambda} + k}^+ + c_{k_{\lambda}}^+ a_{-k}^+ c_{k_{\lambda} + k}^+ c_{k_{\lambda}}). \quad (12.16)$$

Электрон-плазмонное взаимодействие здесь проявляется в процессах, при которых импульс $\mathbf{k}$ переносится к электрону при поглощении плазмона ($\mathbf{k}$) (1-й член) или при испускании плазмона ($-\mathbf{k}$) (2-й член).

Последним членом в (12.8) в приближении хаотических фаз мы пренебрегли. Представление чисел заполнения придает этому приближению новый смысл. Член $Q_k Q_{k'} \sum_i e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}_i}$ с точностью до постоянного множителя дает

$$(a_k + a_{-k}^+) (a_{k'} + a_{-k'}^+) c_{k_\lambda}^+ c_{k_\lambda} \langle \lambda' | e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}_i} | \lambda \rangle. \quad (12.17)$$

Матричный элемент опять обеспечивает сохранение импульсов ($\mathbf{k} + \mathbf{k}' + \mathbf{k}_\lambda - \mathbf{k}_\lambda = 0$), и определяющая часть (12.17) будет

$$(a_k a_{k'} + a_{-k}^+ a_{-k'}^+ + a_{-k}^+ a_{k'} + a_k a_{-k}^+) c_{k+k'}^+ c_{k_\lambda}. \quad (12.18)$$

Этот член, следовательно, описывает процессы, при которых импульс $\mathbf{k} + \mathbf{k}'$ переносится на λ -й электрон при одновременном поглощении двух плазмонов $\mathbf{k}$, $\mathbf{k}'$, или испускании двух плазмонов $-\mathbf{k}$, $-\mathbf{k}'$, или поглощении и испускании каждого из плазмонов. Пренебрежение этим взаимодействием означает, следовательно, пренебрежение всеми процессами, в которых принимают участие больше чем один электрон и один плазмон.

В заключение мы приведем несколько замечаний по поводу рассмотренных здесь понятий. В зависимости от использованного приближения мы находили разные элементарные возбуждения нашей системе. В приближении Хартри—Фока электроны представляют собой квазичастицы, окруженные обменной дыркой. Электроны, рассмотренные в настоящем параграфе, — это квазичастицы с экранированным кулоновским взаимодействием и дальнедействующим взаимодействием с плазмонами. Плазмоны — это коллективные колебания электронного газа. При взаимодействии с электронами они могут распадаться. Таким образом, они имеют конечное время жизни.

Оказывается возможным преобразовать оператор Гамильтона так, чтобы член взаимодействия H_{el-pl} можно было устранить с точностью до пренебрежимых членов (ср. Пайнс [16], Хауг [11] и др.). В этом случае электроны и плазмоны практически не взаимодействуют между собой. При таком преобразовании, конечно, изменяются и электронные, и плазмонные части оператора Гамильтона. При этом квазиэлектроны и коллективные колебания изменяют свои свойства. Энергия плазмонов делается зависящей от $\mathbf{k}$, и теперь $\hbar\omega_p$ — только предельное значение энергии при $\mathbf{k}$, стремящемся к нулю. Оператор кинетической энергии (экранированных) электронов содержит дополнительный множитель, который может быть истолкован как измененная эффективная масса

квазиэлектронов. Дополнительный член в электрон-электронном взаимодействии, в конечном счете, описывает дальнедействующую часть виртуального обменного взаимодействия плазмонов. Повышенную массу электронов и виртуальное возбуждение плазмонов можно трактовать как действие (виртуального) плазмонного облака, которое электрон тащит за собой. Здесь мы обнаруживаем дальнейшую особенность, заключающуюся в том, что квазичастица

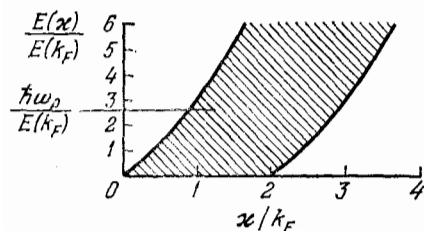


Рис. 15. Возбуждение пар по рис. 3 и ветвь колебаний плазмонов.

«электрон во взаимодействующем электронном газе» отличается от невзаимодействующего электрона.

При всех наших рассуждениях мы характеризовали единичные или коллективные возбуждения электронного газа параметром k_c . Этот параметр пока не определен. Его определяют при вычислении энергии корреляции электронного газа из сравнения с известными экспериментальными данными.

Оценка k_c может быть сделана из сравнения дисперсионного соотношения плазмонов и возбуждения пар в электронном газе. Согласно § 5 (рис. 3) максимальная энергия образования пары при заданном κ $E_{\max} = (\hbar^2/2m)((\kappa + k_p)^2 - k_F^2) = \hbar^2\kappa^2/2m + \hbar\kappa v_F$ (где $v_F = \hbar k_F/m$ — скорость электрона на поверхности сферы Ферми).

С другой стороны, энергия плазмона $E_{pl} = \hbar\omega_p$, в следующем приближении к ней прибавляется член, пропорциональный κ^2 . Для $\kappa < \kappa_p$ (при κ_p из $E_{\max}(\kappa_p) = E_{pl}(\kappa_p)$) получается $E_{pl} > E_{\max}$ (рис. 15). Плазмоны не могут быть возбуждены единичными образованиями пар в электронном газе и не могут на них распадаться. Для значений $\kappa > \kappa_p$ ($E_{\max} > E_{pl}$) получается область, в которой возможно возбуждение пар. Величина κ_p , таким образом, грубо определяет границу между коллективными возбуждениями и возбуждением частиц в электронном газе. Если считать $\kappa_p = k_c$, то для малых κ следует часто используемая оценка $k_c \approx \omega_p/v_F$. При этом k_c через ω_p и v_F зависит от плотности электронного газа.

Тот факт, что в стабильной области $k < k_c$ невозможно возбудить плазмоны возбуждением частиц газа, означает также, что при обсуждении вопроса о возбуждении частиц в большинстве случаев можно не принимать во внимание эффекты плазмонов. Такие эффекты делаются существенными, если извне вводится достаточная энергия, как это имеет место при прохождении быстрых электронов через твердое тело. Быстрые электроны при прохождении через твердое тело претерпевают характеристические потери энергии, связанные с возбуждением плазмонов.

§ 13. Диэлектрическая проницаемость электронного газа

Проблема экранированного электрон-электронного взаимодействия может быть рассмотрена с совсем другой точки зрения, а именно с точки зрения диэлектрического поведения электронного газа при внешнем возмущении. Будем исходить из однородного невзаимодействующего электронного газа с концентрацией $n = N/V_g$. Если включить внешнее возмущение $V_a(\mathbf{r}, t)$, то возникнут колебания концентрации электронного газа ($n = n_0 + \delta n$), которые будут связаны с внутренним потенциалом уравнением Пуассона

$$\Delta V_i(\mathbf{r}, t) = -4\pi e^2 \delta n(\mathbf{r}, t). \quad (13.1)$$

Полный потенциал, действующий на электрон, будет $V(\mathbf{r}, t) = V_a(\mathbf{r}, t) + V_i(\mathbf{r}, t)$. Часть V_i описывает экранирующее действие электронного газа на выделенный электрон. Соотношение между V_a и V может быть определено как диэлектрическая проницаемость электронного газа. Из дальнейшего будет видно, что это соотношение зависит от частоты и волнового числа. В соответствии с этим при настоящем способе рассмотрения мы будем описывать электрон-электронное взаимодействие с помощью *диэлектрической проницаемости*, зависящей от частоты и волнового числа.

Электронный газ в равновесии (индекс 0) мы описываем статистическим оператором ρ_0 уравнения (6.31). Из (6.32) и (6.33) следует:

$$H_0 |k\rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta |k\rangle = E(k) |k\rangle, \quad \rho_0 |k\rangle = f_0(k) |k\rangle, \quad (13.2)$$

где f_0 — распределение Ферми.

При наличии внешнего возмущения, зависящего от времени, $H = H_0 + V(\mathbf{r}, t)$, оператор $\rho = \rho_0 + \delta\rho$ и для ρ по (6.34) получается

$$i\hbar \delta\rho |k\rangle = [H, \rho] |k\rangle = ([H_0, \delta\rho] + [V, \rho_0]) |k\rangle, \quad (13.3)$$

причем в правой части (13.3) мы пренебрегли членами порядка $V\delta\rho |k\rangle$, как малыми (линеаризация уравнения (6.34)).

В качестве следующего шага мы построим матричные элементы между двумя состояниями $|k'\rangle$ и $|k\rangle$. (13.3) будет тогда¹⁾

$$i\hbar \langle k' | \delta\rho | k \rangle = (E(k') - E(k)) \langle k' | \delta\rho | k \rangle - (f_0(k') - f_0(k)) \langle k' | V | k \rangle. \quad (13.4)$$

¹⁾ Учтем, что $\langle k' | H_0 \delta\rho | k \rangle = \sum_{k''} \langle k' | H_0 | k'' \rangle \langle k'' | \delta\rho | k \rangle = \sum_{k''} \langle k' | k'' \rangle \times E(k'') \langle k'' | \delta\rho | k \rangle = \sum_{k''} \delta_{k'k''} E(k'') \langle k'' | \delta\rho | k \rangle = E(k') \langle k' | \delta\rho | k \rangle$; аналогично для $\langle k' | V \rho_0 | k \rangle$. (Прим. ред.)

Матричный элемент $\langle \mathbf{k}' | V | \mathbf{k} \rangle$ есть q -я фурье-компонента потенциала

$$V_q(t) = \frac{1}{V_g} \int e^{-iq \cdot r} V(r, t) d\tau, \quad (13.5)$$

где $q = k' - k$.

В этом месте полезно ввести определенную зависимость внешнего возмущения от времени. Мы выберем для этого

$$V_a(r, t) = V_a(q, \omega) e^{i(qr - \omega t)} e^{\alpha t}, \quad (13.6)$$

т. е. компоненту Фурье произвольного, зависящего от времени, возмущения. Множитель $e^{\alpha t}$ обеспечивает то, что при $t = -\infty$ возмущение равно нулю, и в дальнейшем, при возрастании времени, оно увеличивается (при достаточно малом α) адиабатически медленно. В окончательном выражении мы тогда можем стремиться α к нулю.

Для экранирующего потенциала V_i и тем самым для самого V мы можем предположить одинаковую зависимость от r и t . В этом случае и $\delta\rho$ будет иметь ту же зависимость от времени и из (13.4) следует:

$$(E(k+q) - E(k) + i\hbar(i\omega - \alpha)) \langle k+q | \delta\rho | k \rangle = (f_0(k+q) - f_0(k)) V_q(t), \quad (13.7)$$

и $V_q(t)$ будет $(V_a(q, \omega) + V_i(q, \omega)) e^{-i\omega t + \alpha t}$. Мы до сих пор не использовали уравнение Пуассона (13.1). Для q -й фурье-компоненты из (13.1) следует:

$$-q^2 V_{iq}(t) = -4\pi e^2 \delta n_q, \quad (13.8)$$

где δn_q мы должны еще связать с матричными элементами $\delta\rho$. Для этого мы используем тот факт, что по (6.30) концентрация частиц $\delta n(r, t)$ задается выражением

$$\begin{aligned} \delta n(r_0, t) &= \text{Sp}(\delta(r - r_0) \delta\rho) = \sum_{k, k'} \langle k | \delta(r - r_0) | k' \rangle \langle k' | \delta\rho | k \rangle = \\ &= \frac{1}{V_g} \sum_{k'} e^{i(k' - k) \cdot r_0} \langle k' | \delta\rho | k \rangle = \\ &= \frac{1}{V_g} \sum_q e^{iq \cdot r_0} \sum_k \langle k+q | \delta\rho | k \rangle = \sum_q e^{iq \cdot r_0} \delta n_q. \end{aligned} \quad (13.9)$$

Последняя строчка в (13.9) дает искомую связь. Выражения (13.7), (13.8) и (13.9) приводят тогда к

$$\begin{aligned} V_i(q, \omega) &= V(q, \omega) - V_a(q, \omega) = \\ &= \frac{4\pi e^2}{V_g q^2} \sum_k \frac{f_0(k+q) - f_0(k)}{E(k+q) - E(k) - \hbar\omega - i\hbar\alpha} V(q, \omega). \end{aligned} \quad (13.10)$$

Равенство (13.10) связывает фурье-компоненты внешнего потенциала $V_a(\mathbf{q}, \omega)$ с компонентами пространственного потенциала $V(\mathbf{q}, \omega)$. Диэлектрическая проницаемость, упомянутая в начале этого параграфа, теперь может быть определена из соотношения

$$V(\mathbf{q}, \omega) = \frac{V_a(\mathbf{q}, \omega)}{\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)}, \quad (13.11)$$

где

$$\varepsilon(\mathbf{q}, \omega) = 1 - \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{4\pi e^2}{V_g q^2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{f_0(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - f_0(\mathbf{k})}{E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - E(\mathbf{k}) - \hbar\omega - i\hbar\alpha}. \quad (13.12)$$

Равенство (13.12) называется *уравнением Линдхарда* для диэлектрической проницаемости электронного газа. Оно приводит к важнейшим выводам, которые другим способом были получены в последнем параграфе.

Начнем с того, что разложим диэлектрическую проницаемость на вещественную и мнимую части. С помощью соотношения¹⁾

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{1}{z - i\alpha} = P\left(\frac{1}{z}\right) - i\pi\delta(z) \quad \left(P\left(\frac{1}{z}\right) = \text{главн. знач. } \frac{1}{z}\right) \quad (13.13)$$

мы найдем

$$\varepsilon_1(\mathbf{q}, \omega) = 1 - \frac{4\pi e^2}{V_g q^2} \sum_{\mathbf{k}} P \left\{ \frac{f_0(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - f_0(\mathbf{k})}{E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - E(\mathbf{k}) - \hbar\omega} \right\}, \quad (13.14)$$

$$\varepsilon_2(\mathbf{q}, \omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{V_g q^2} \sum_{\mathbf{k}} (f_0(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - f_0(\mathbf{k})) \delta(E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - E(\mathbf{k}) - \hbar\omega). \quad (13.15)$$

Мнимая часть диэлектрической проницаемости связана с коэффициентами поглощения электронного газа. Из δ -функции в (13.15) видно, что поглощение наступает всегда, когда энергия падающей волны $\hbar\omega$ равна разности энергий двух состояний $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k} + \mathbf{q}$. Таким образом, с поглощением связано возбуждение пар типа, описанного на рис. 3 и 15. Здесь также закон сохранения энергии, обусловленной δ -функцией, ограничивает возбуждение пар в электронном газе заштрихованной областью рис. 3 и 15. Над этой областью $\hbar\omega > (\hbar^2/2m)(k_F + q)q$. Эта область исчезающего поглощения характеризуется тем, что $\hbar\omega$ больше любой, встречающейся в знаменателе (13.14), разности энергий $E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - E(\mathbf{k})$. В этой области формула (13.14) может быть легко преобразована. Для этого сумму по $\mathbf{k}$ разделим на две части. Введем в качестве новых индексов суммирования в первой части $\mathbf{k} + \mathbf{q}$, во второй

¹⁾ См. Дополнение IV. (Прим. ред.)

части — $\mathbf{k}$, после чего опять объединим обе части и пренебрежем всеми разностями энергий между состояниями $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ и $\mathbf{k}$. В первом приближении тогда получится

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{4\pi e^2 n}{m\omega^2} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}. \quad (13.16)$$

При резонансной плазменной частоте ω_p вещественная часть диэлектрической проницаемости $\varepsilon_1(\omega)$ превращается в нуль. Из определения диэлектрической проницаемости в (13.11) это означает, что даже бесконечно малое внешнее возмущение вызывает сильные внутренние поля: в электронном газе возникают коллективные колебания.

Таким образом, мы получили из (13.12) плазменные колебания и возбуждения пар в согласии с рис. 15.

В заключение рассмотрим экранирующее поведение электронного газа. При этом можно ограничиться статическим случаем, т. е. положить ω равным нулю.

Начнем с приближения для малых $\mathbf{q}$. Энергию и функцию распределения мы разложим следующим образом:

$$\begin{aligned} E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) &= E(\mathbf{k}) + \mathbf{q} \cdot \text{grad}_{\mathbf{k}} E + \dots, \\ f_0(\mathbf{k} + \mathbf{q}) &= f_0(\mathbf{k}) + \frac{\partial f_0}{\partial E} \mathbf{q} \cdot \text{grad}_{\mathbf{k}} E \dots, \end{aligned} \quad (13.17)$$

и получим

$$\begin{aligned} \varepsilon_1(\mathbf{q}, 0) &= 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \frac{1}{V_g} \sum_{\mathbf{k}} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) = \\ &= 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \int d\tau z(\mathbf{k}) \delta(E - E_F) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} z(E_F). \end{aligned} \quad (13.18)$$

Заменим еще в (13.18), согласно (6.12) и (5.7), $z(E_F)$ на E_F и n , тогда получится окончательно

$$\varepsilon_1(\mathbf{q}, 0) = 1 + \frac{6\pi e^2 n}{q^2 E_F} = 1 + \frac{\lambda^2}{q^2}. \quad (13.19)$$

Для обсуждения этого выражения примем, что потенциал электрона $V_a(\mathbf{r})$, находящегося в точке $\mathbf{r} = 0$, равен $V_a(\mathbf{r}) = -e^2/r$ ($V_a(\mathbf{q}) = -4\pi e^2/V_g q^2$). Тогда по (13.11), (13.19), (11.2) и (11.3) получим

$$V(\mathbf{q}) = -\frac{4\pi e^2}{q^2 + \lambda^2} \frac{1}{V_g}, \text{ и тогда } V(\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{r} e^{-\lambda r}. \quad (13.20)$$

Заряд, таким образом, оказывается экранированным экспоненциально. Константой экранирования является λ . Этот результат ограничен малыми $\mathbf{q}$. Для произвольных $\mathbf{q}$ вместо (13.18)

получается выражение

$$\epsilon_1(\mathbf{q}, 0) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} z(E_F) \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1-\eta^2}{4\eta} \ln \left| \frac{1+\eta}{1-\eta} \right| \right\}, \quad \eta = \frac{q}{2k_F}. \quad (13.21)$$

Это выражение мы здесь не будем обсуждать более подробно. Мы не будем также останавливаться на дальнейших приближениях для $\epsilon(\mathbf{q}, \omega)$. По всем этим вопросам, которые приводят к более глубокому пониманию электрон-электронного взаимодействия, мы отсылаем к литературе, в особенности к монографиям: Киттель [12], Пайнс [16] и обзорной статье Резибуа в [49].

Г л а в а IV

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ. ЭЛЕКТРОНЫ В КРИСТАЛЛЕ

§ 14. Введение

Основой этой главы является *одноэлектронное приближение* уравнения (3.20). Это уравнение описывает электрон в *периодическом потенциале*. Наряду с потенциалом ионов решетки в периодический потенциал входит усредненный кулоновский и обменный потенциалы приближения Хартри—Фока.

Основное обсуждение будет касаться симметрии кристаллической решетки и ее влияния на вид собственных значений и собственных функций уравнения Шредингера (3.20). Важнейший результат будет состоять в том, что энергетический спектр одноэлектронного состояния распадается на полосы, между которыми лежат области запрещенных энергий (*зонная структура* энергетического спектра).

Появление таких энергетических зон может быть понято с двух точек зрения. При объединении свободных атомов в кристалл дискретные уровни этих атомов распадаются на группы термов, которые и образуют энергетические зоны. Или же: непрерывный энергетический спектр свободного электронного газа под действием периодического потенциала решетки разбивается на характеристические энергии, так как электроны с заданной энергией (и с заданным импульсом) при прохождении через решетку претерпевают брэгговское отражение. Оба способа описания, исходящие из сильно связанного или из свободного электрона, приводят к *зонной модели* твердого тела.

Мы выберем второй способ описания в соответствии с рассмотрением свободного электронного газа в гл. II, III.

После обсуждения важнейших симметрий кристаллической решетки в § 15 и формулировки уравнения Шредингера для зонной модели (§ 16), в § 17 мы рассмотрим «свободный» электронный газ, который, однако, испытывает брэгговское отражение. При этом мы введем важнейшие способы описания *k*-пространства,

обратную решетку и ее зоны Бриллюэна. Общее рассмотрение периодичности решетки и трансляционной инвариантности оператора Гамильтона приводит к определению функции $E_n(\mathbf{k})$ зонной структуры и к разным возможностям представления этой функции в $\mathbf{k}$ -пространстве.

Эти результаты мы используем в § 19 для описания зонной структуры электронного газа в слабом периодическом потенциале. После того, как мы получили представление о значении зонной модели, мы в § 20 изучим общие свойства функции $E_n(\mathbf{k})$. Мы увидим, что решения уравнения Шредингера для электрона в периодическом потенциале описывают квазичастицы (*электроны в кристалле*, или *блоховские электроны*). Влияние периодического потенциала включено в свойства этих квазичастиц. Для динамики электронов в кристалле, т. е. для их движения под действием внешних сил, это означает следующее: вместо того, чтобы рассматривать движение отдельных электронов под действием комбинации внешних полей, кристаллического потенциала и кулоновского взаимодействия, вводится понятие электрона кристалла. Последний испытывает влияние только со стороны внешних сил, реагируя как квазичастица с эффективной массой $m^*(E)$ и связью между энергией и импульсом, заданной зонной структурой. Во всех остальных отношениях, однако, квазичастица реагирует на эти силы как свободный электрон. Это мы обсудим (наряду с другими вопросами) в § 21.

После рассмотрения одного-единственного электрона в периодическом потенциале мы обратимся к проблеме совокупности валентных электронов в твердом теле. Мы заполним (как для газа свободных электронов в гл. II) энергетические состояния одноэлектронного приближения всеми валентными электронами согласно статистике Ферми. Необходимые для этого плотности состояний $z(E)dE$ мы получим в § 22. В двух последующих параграфах мы подробно, на примерах, разъясним зонную структуру в металлах, изоляторах и полупроводниках.

В дальнейших параграфах проводится более подробное обсуждение зонной структуры. К этому привлекаются также вспомогательные методы теории групп. Мы закончим эту главу важным понятием псевдопотенциала.

Эта глава обширнее других глав настоящей книги не только потому, что одноэлектронное приближение достаточно для описания большей части явлений в твердых телах. Некоторые параграфы этой главы служат также для введения и усвоения тех методов, которые будут использованы в следующих главах. Это позволит вести изложение в них короче.

Основы зонной структуры представлены во многих учебниках и монографиях. Мы рекомендуем, наряду с книгами Брауэра [9], Киттеля [12], Харрисона [10] и Займана [20], в особенности

книги: Бриллюэн, Калавей, Харрисон и Джонс [90—93]. Хорошее изложение можно найти также в [48, 56, 57.1, 57.13, 60.XIX]. Специальная литература к отдельным вопросам приведена в § 23, 24 и 28. Специальное применение содержания этой главы к полупроводникам можно найти в [95].

§ 15. Симметрия кристаллических решеток

Кристалл характеризуется регулярной структурой. Его наименьшей структурной единицей является *элементарная ячейка*. Идентичные, примыкающие друг к другу, элементарные ячейки заполняют без промежутков все пространство и дают основу для периодичности кристаллической решетки. Эта периодичность приводит к тому, что решетка инвариантна к *трансляциям* на отрезки, составляющие произвольное целое число периода решетки. Это справедливо, конечно, только для идеального бесконечного кристалла или для кристалла, который с помощью циклических граничных условий (ср. § 5) искусственно сделан конечным. Этот случай мы рассмотрим в дальнейшем.

Примитивными трансляциями называют операции совпадения, которые записываются в форме

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (15.1)$$

при целочисленных n_i . При этом $\mathbf{a}_i$ — (не компланарные) *базисные векторы*, которые связывают какую-нибудь точку решетки, например среднюю точку элементарной ячейки, с тремя эквивалентными точками.

Совокупность всех $\mathbf{R}_n$ охватывает все эквивалентные точки решетки. Величины $\mathbf{R}_n$ образуют *точечную решетку* кристалла.

Для заданной точечной решетки образующие ее $\mathbf{a}_i$ могут быть выбраны неоднозначно. На рис. 16 показаны четыре разных способа выбора обоих $\mathbf{a}_i$ на примере квадратной двухмерной точечной решетки. В этих случаях (и произвольно большом числе других случаев) комбинация обоих векторов $\mathbf{a}_i$, согласно (15.1), позволяет достигнуть любой точки решетки. Целесообразно выбирать комбинацию наиболее «коротких» векторов, следовательно, на рисунке — верхнюю слева. Число возможных точечных решеток ограничено. В двухмерном случае существует пять разных точечных решеток. Они определяются заданием длины векторов $\mathbf{a}_1$ и $\mathbf{a}_2$ и углом, заключенным между ними. Легко убедиться, что только возможности, перечисленные ниже, приводят к различным точечным решеткам: $\mathbf{a}_1 \neq \mathbf{a}_2$, произвольный угол; $\mathbf{a}_1 = \mathbf{a}_2$, произвольный угол; $\mathbf{a}_1 \neq \mathbf{a}_2$, прямой угол; $\mathbf{a}_1 = \mathbf{a}_2$, прямой угол; $\mathbf{a}_1 = \mathbf{a}_2$, угол 60° . В трехмерном пространстве существует четырнадцать различных *точечных решеток*.

Параллелепипеды, построенные на a_i , образуют элементарную ячейку решетки. Восемь вершин параллелепипеда заняты узлами решетки. Каждый узел принадлежит восьми параллелепипедам. Каждая ячейка, таким образом, содержит один узел. Ячейки, сконструированные таким способом, в дальнейшем нам не понадобятся, так как более целесообразным оказывается другое разделение решетки. Для этого узел решетки располагают в центре

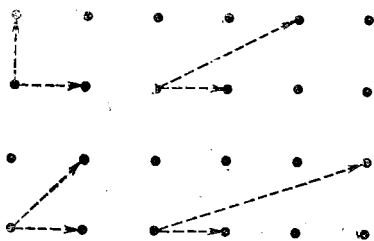


Рис. 16. Возможные определения обоих базисных векторов в квадратной точечной решетке.

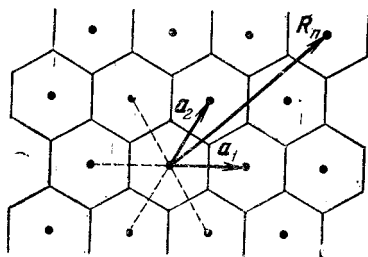


Рис. 17. Вигнер-зейтцевские ячейки гексагональной точечной решетки.

конструируемой элементарной ячейки. Ограничивающие плоскости получаются следующим образом: узел в центре ячейки соединяют со всеми соседними атомами и через середины связывающих их отрезков проводят перпендикулярные к ним плоскости. С помощью такой конструкции, как отчетливо видно из рис. 17, ограничивают все точки, которые лежат ближе к данному узлу решетки, чем ко всем другим. Эти сконструированные таким способом *ячейки Вигнера—Зейтца*, следовательно, содержат один узел решетки, и объем их равен объему параллелепипедов, построенных на a_i . На рис. 18 изображены ячейки Вигнера—Зейтца для четырех наиболее важных точечных решеток.

Ячейки Вигнера—Зейтца отличаются тем свойством, что они инвариантны ко всем операциям симметрии решетки: ко всем вращениям, зеркальным отражениям, к инверсии, если средняя точка остается закрепленной и решетка остается инвариантной. В реальном кристалле симметрия ячейки Вигнера—Зейтца не должна сохраняться. Расположение атомов внутри вигнер-зейтцевской ячейки—*базис*—может ограничивать эту симметрию. Все операции симметрии, к которым инвариантен идеальный бесконечный кристалл, объединены в пространственные группы. Пространственная группа содержит, наряду с примитивными трансляциями (15.1), вращения, отражения, зеркально-поворотные преобразования вокруг заданных узлов решетки и осей, инверсии, далее винтовые оси и плоскости скольжения. Последние операции симметрии являются комбинацией зеркально-поворотного преобразова-

ния и (непримитивных) трансляций, которые сами по себе не сохраняют инвариантности решетки.

Все эти операции симметрии могут быть записаны посредством ортогонального преобразования типа

$$\mathbf{r}' = \alpha \mathbf{r} + \mathbf{a} \equiv \{\alpha | \mathbf{a}\} \mathbf{r}, \quad (15.2)$$

где α обозначает отражение при вращении и $\mathbf{a}$ — трансляцию. При символическом способе написания примитивные трансляции в правой части (15.2) будут записаны в виде $\{E | \mathbf{R}_n\}$ (где E — единичная

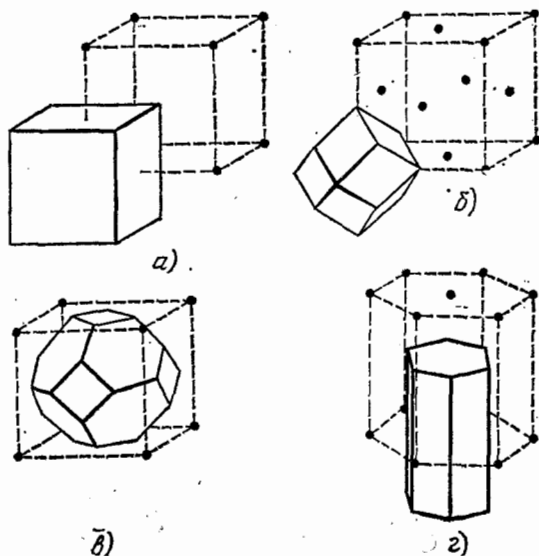


Рис. 18. Вигнер-зейтцевские ячейки: а — простого куба, б — куба с центрированными гранями, в — центрированного куба, г — гексагональной точечной решетки.

операция, «вращение» на нуль градусов). Зеркально-поворотное преобразование без трансляций — $\{\alpha | \mathbf{O}\}$. Винтовые операции и преобразование скольжения — соответственно $\{\alpha | \mathbf{a}\}$, где $\mathbf{a} \neq \mathbf{R}_n$. Элементы пространственной группы образуют *группу* в математическом смысле. В дальнейшем мы часто будем возвращаться к групповым представлениям, поэтому дадим здесь краткие определения¹⁾.

Группой называют (конечное или бесконечное) множество элементов, которые удовлетворяют следующим аксиомам:

¹⁾ Подробное обсуждение вспомогательных методов теории групп в физике твердого тела проведено в Приложении Б.

1. Существует такое соответствие, что двум элементам A и B может быть сопоставлен элемент C этой же группы: $AB = C$. При этом в общем случае $AB \neq BA$.

2. Существует сочетательный закон $A(BC) = (AB)C$.

3. Существует единичный элемент E такой, что $AE = A$.

4. К каждому элементу группы A существует обратный элемент A^{-1} такой, что $AA^{-1} = E$.

Операции пространственной группы, очевидно, удовлетворяют этим групповым аксиомам.

Единичный элемент есть $\{E | O\}$. Для обратного элемента и произведения двух элементов из преобразования (15.2), далее, следует:

$$\{\alpha | a\}^{-1} = \{\alpha^{-1} | -\alpha^{-1}a\}, \quad (15.3)$$

$$\{\alpha | a\} \{\beta | b\} = \{\alpha\beta | \alpha b + a\}. \quad (15.4)$$

Все примитивные трансляции $\{E | R_n\}$ составляют группу из самих себя; это означает, что они удовлетворяют групповым аксиомам. *Трансляционная группа* $\{E | R_n\}$ является *подгруппой* пространственной группы. Результат двух трансляций не зависит от их последовательности, результат двух вращений может, в зависимости от последовательности, привести к различным итогам.

Таким образом, трансляционная группа коммутативна (*абелева*), пространственная группа в общем случае не коммутативна.

Для бесконечного кристалла число элементов трансляционной группы бесконечно. Если ограничить кристалл основной областью с циклическими граничными условиями, то трансляционная группа делается конечной и содержит такое число трансляций, сколько в основной области ячеек Вигнера—Зейтца. В дальнейшем мы ограничимся этим случаем.

Множество всех зеркально-поворотных преобразований α пространственной группы также образует группу, *точечную группу* кристалла. Она не обязательно является подгруппой пространственной группы, так как в пространственной группе α могут проявляться только связанными с непримитивными трансляциями. Несмотря на это, точечная группа имеет решающее значение: операции точечной группы сохраняют инвариантность точечной решетки (и, следовательно, вигнер-зейтцевской ячейки). Это значит, что, наряду с R_n , и все αR_n — тоже примитивные трансляции. Это сразу же вытекает из первой аксиомы, по которой произведение элементов группы также должно быть элементом группы, т. е. и

$$\{\alpha | a\} \{E | R_n\} \{\alpha | a\}^{-1} = \{E | \alpha R_n\}. \quad (15.5)$$

Требование, чтобы кристалл оставался инвариантным при операциях точечной группы соответствующей точечной решетки и, следовательно, вигнер-зейтцевской ячейки, означает, что она яв-

ляется группой или, по крайней мере, подгруппой группы симметрии точечной решетки. Этим ограничивается число возможных точечных групп. Имеется десять двухмерных точечных групп, а именно: одна без элементов симметрии, далее соответственно по одной с 2-, 3-, 4- и 6-кратной осью вращения и дальше пять с соответственной добавкой зеркальной оси. В трехмерном случае существует 32 точечные группы, которые определяют *кристаллические классы*.

Каждая точечная группа может быть связана с точечной решеткой. Точечная группа, точечная решетка и связанные с элементами точечной группы непримитивные трансляции полностью определяют пространственную группу.

Из 10 точечных групп плоских решеток и 5 типов плоских решеток можно построить 17 пространственных групп. Из 32 точечных трехмерных групп и 14 типов трехмерных пространственных решеток можно получить 230 пространственных групп. Пространственная группа кристалла зависит от его трансляционной симметрии и от расположения атомов в ячейке Вигнера — Зейтца, т. е. от его базиса.

Пространственная группа, которая в качестве подгруппы содержит всю точечную группу, называется *симморфной*. Она не содержит непримитивных трансляций. Каждый ее элемент $\{\alpha | a\} = \{\alpha | R_n\}$ может быть разложен на зеркально-поворотное преобразование $\{\alpha | O\}$ и примитивную трансляцию $\{E | R_n\}$. Решетки реальных кристаллов, базис которых не ограничивает симметрии ячейки Вигнера — Зейтца, называются *решетками Браве*. Очевидно, что они симморфны. Имеется 14 решеток Браве, которые идентичны с вышеупомянутыми точечными решетками.

§ 16. Уравнение Шредингера для электронов в периодическом потенциале

Вернемся теперь обратно к уравнению (3.20), которое запишем в следующем виде:

$$H\psi(\mathbf{r}) = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right\} \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}), \quad (16.1)$$

$V(\mathbf{r})$ содержит усредненный член взаимодействия приближения Хартри — Фока, т. е. наряду с потенциалом ионов решетки и часть, связанную с электрон-электронным взаимодействием.

В этом приближении часть потенциала, прочно связанная с ионами решетки в положении равновесия, очевидно, инвариантна ко всем операциям пространственной группы. Это справедливо и для члена взаимодействия приближения Хартри — Фока (теорему Ротанша см., например, в [9]). Для свободных электронов это

очевидно: в соответствующем уравнении (11.1) члены взаимодействия вообще не зависят от $\mathbf{r}$.

Таким образом, предполагаем, что для $V(\mathbf{r})$ в (16.1), а следовательно и для всего оператора Гамильтона, справедливо

$$V(\{\alpha | \mathbf{a}\} \mathbf{r}) = V(\mathbf{r}), \quad H(\{\alpha | \mathbf{a}\} \mathbf{r}) = H(\mathbf{r}). \quad (16.2)$$

Свойства симметрии оператора Гамильтона уже сами дают нам сведения о структуре возможных решений (собственных функций и собственных значений в уравнении (16.1)). В следующих параграфах мы рассмотрим следствия, вытекающие из трансляционной инвариантности, которые дадут нам основы зонной модели, и следствия из инвариантности по отношению к другим операциям симметрии пространственной группы (§ 18, 25).

§ 17. Свободные электроны в кристаллической решетке. Брэгговское отражение

Для обсуждения влияния *симметрии решетки* сначала рассмотрим в этом параграфе невзаимодействующий электронный газ в периодическом потенциале решетки. Величину этого потенциала примем исчезающе малой. Первоначально кажется противоречивым принимать потенциал стремящимся к нулю, так как, казалось бы, его влияние на электрон, как на отрицательно заряженную частицу, при этом должно быть исчезающе малым. Однако надо принять во внимание, что электроны обладают и волновыми свойствами и что, следовательно, они должны испытывать *брэгговское отражение* от регулярно построенной решетки. Это рассеяние электронных волн зависит только от направления падающих волн и регулярного расположения атомов в решетке, но не зависит от величины потенциала решетки. Лучше всего мы можем рассмотреть влияние симметрии, если принять идеализированный граничный случай $V(\mathbf{r})$, стремящийся к нулю. К случаю $V \neq 0$ мы обратимся в § 19.

Для дальнейшего изложения целесообразно ввести понятие *обратной решетки*. Под этим подразумевается точечная решетка, построенная на векторах

$$\mathbf{K}_m = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3, \quad (17.1)$$

где m_i — целые числа, векторы $\mathbf{b}_i$ связаны с векторами $\mathbf{a}_i$ уравнения (15.1) следующим соотношением:

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij}, \quad i, j = 1, 2, 3. \quad (17.2)$$

Вектор $\mathbf{b}_i$, следовательно, перпендикулярен обоим векторам $\mathbf{a}_j$ и $\mathbf{a}_k$ ($i, j, k = 1, 2, 3$ и цикличны). Тогда $\mathbf{b}_i = c \mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k$ и из соотно-

шения $a_i \cdot b_i = ca_i \cdot (a_j \times a_k) = 2\pi$ следует, что

$$b_i = 2\pi \frac{a_j \times a_k}{a_i \cdot (a_j \times a_k)}, \quad a_i = 2\pi \frac{b_j \times b_k}{b_i \cdot (b_j \times b_k)}. \quad (17.3)$$

Обе точечные решетки R_n и K_m обратны друг другу.

Каждой точечной решетке с помощью (17.1) и (17.2) сопоставляется обратная решетка.

Параллелепипеды, построенные на b_i , являются элементарными ячейками обратной решетки. Соответственно строятся вигнер-зейтцевские ячейки обратной решетки. Они называются *зонами Бриллюэна*.

Легко убедиться, что зона Бриллюэна кубической решетки с точностью до масштабного множителя совпадает с ячейкой Вигнера — Зейтца (рис. 18, а). То же справедливо для гексагональной решетки (рис. 18 б). Напротив, вид зоны Бриллюэна для кубической решетки с центрированными гранями совпадает с видом вигнер-зейтцевской ячейки для решетки объемноцентрированного куба, и наоборот (рис. 18, б, в).

Из (15.1), (17.1) и (17.2) следует, что

$$R_n \cdot K_m = 2\pi (n_1 m_1 + n_2 m_2 + n_3 m_3) = 2\pi N, \quad (17.4)$$

где N — целое число. Все R_n , удовлетворяющие этому уравнению, лежат в кристаллической плоскости с направлением нормали K_m . Каждый вектор K_m (соответственно его компоненты $\{m_1, m_2, m_3\}$) определяет совокупность кристаллических плоскостей решетки с соответствующими R_n . Так как интерес представляет только направление K_m , то m_i определяются с точностью до произвольного множителя. Если выбрать последний так, чтобы три значения m_i были наименьшими целыми числами, то K_m (при заданном направлении) будет наиболее короткой примитивной трансляцией для обратной решетки. В этом случае m_i называются миллеровскими индексами. Кристаллическая плоскость с *миллеровскими индексами* (m_1, m_2, m_3) , по (17.4), будет пересекать оси, направленные по a_1, a_2, a_3 , на расстояниях $Nn_1/m_1, Nn_2/m_2, Nn_3/m_3$ (или соответственно на кратных им расстояниях). Отрицательные миллеровские индексы для простоты записываются $\bar{m}_i$ (вместо $-m_i$).

Кристаллические плоскости перпендикулярные к осям кубического кристалла, т. е. к осям декартовых координат, имеют индексы (100), (010), (001), ($\bar{1}$ 00), (0 $\bar{1}$ 0), (00 $\bar{1}$). Множество всех симметрично эквивалентных кристаллических плоскостей обозначается фигурными скобками. Множество всех эквивалентных кристаллических плоскостей, перпендикулярных кубическим осям, образует, следовательно, множество $\{100\}$.

Аналогичным образом направления в кристалле обозначаются тремя индексами. Для этого выбранный вектор разлагают на три компоненты вдоль a_1, a_2 и a_3 . Три наименьших целых числа,

отношения которых равны отношению компонент, образуют иско-
мые индексы. Они записываются в квадратных скобках: $[hkl]$. Во
многих кристаллах, но не всегда, эти индексы совпадают с мил-
леровскими индексами плоскостей, перпендикулярных к этому
направлению.

Теперь с помощью рис. 19 мы рассмотрим появление брэггов-
ского отражения. Пусть волна с направлением распространения k
падает сверху слева. Она будет отражаться от плоскостей кри-
сталла, если разность хода двух параллельных лучей, отражаю-
щихся от соседних плоскостей, составляет целое число длин волн.
Для случая, изображенного на рис. 19, это будет при

$$2a \sin \vartheta = N\lambda \quad (N - \text{целое число}). \quad (17.5)$$

Если заменить в (17.5) $\sin \vartheta$ на $-K_m \cdot k / K_m k$, λ на $2\pi/k$, $2\pi N/a$
на K_m (a — расстояние между двумя кристаллическими плоско-
стями), то

$$k^2 = (k + K_m)^2 \quad \text{или также} \quad k' = k + K_m \quad (17.6)$$

является условием брэгговского отражения. Электронные волны,
для которых волновой вектор k удовлетворяет этому условию,
не могут распространяться в
кристалле. Они будут отраже-
ны в другом направлении.

Существует очень простое и
для дальнейшего очень важное
построение, которое делает это
условие наглядным. Для этого
построим обратную решетку K_m в
пространстве вектора k (k -про-

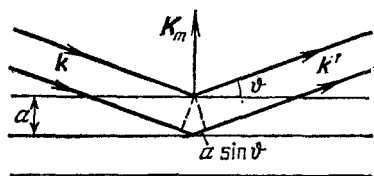


Рис. 19. К выводу условий брэгговского отражения. Сверху слева падает плоская волна, которая отражается от плоскостей кристалла; направление нормали к плоскостям — K_m .

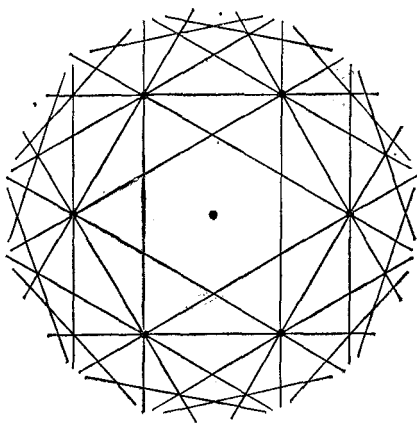


Рис. 20. Зона Бриллюэна для гексагональной плоской решетки.

странстве). Если теперь из точки решетки, выбранной в качестве нулевой точки, провести линии, соединяющие ее со всеми другими K_m , то плоскости, которые проведены перпендикулярно через середины этих отрезков, будут как раз удовлетворять условию (17.6).

На рис. 20 проведено такое построение для двухмерной гексагональной плоской решетки рис. 17. Видно, что плоскости брэгговского отражения лежат все гуще при возрастающем k . Все отражения появляются при значениях k , лежащих на ограничивающих плоскостях только что определенной зоны Бриллюэна или дальше.

Области, ограниченные условиями (17.6), также называются зонами Бриллюэна, хотя и несколько в другом смысле.

Из рис. 20 видно, что шесть треугольников, граничащих с внутренним шестиугольником, имеют общую площадь, как раз

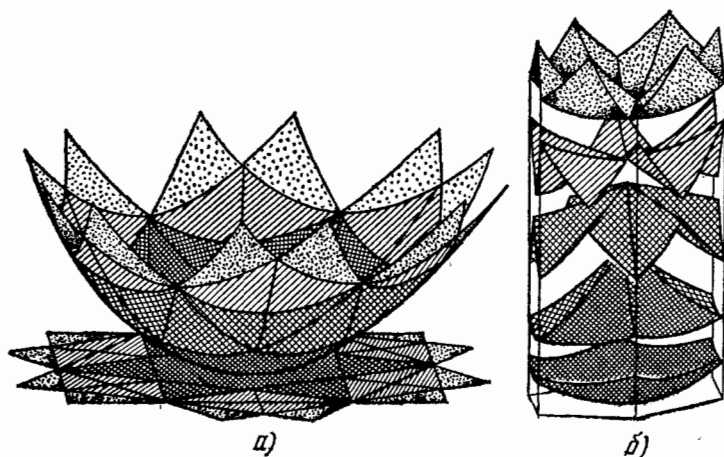


Рис. 21. а) Параболоид энергий свободных электронов ($E \sim k^2$) над k -плоскостью для гексагональной плоской решетки. В согласии с рис. 20 параболоид энергии и k -плоскость разделены на зоны Бриллюэна или на части зоны Бриллюэна. б) Приведение параболоида к 1-й зоне Бриллюэна.

равную площади шестиугольника. При надлежащем выборе K_m эти треугольники могут быть так смещены, что покроют внутренний шестиугольник («приведены» к 1-й зоне Бриллюэна). Треугольники с вершинами на шестиугольнике опять имеют равную ему площадь. Для их приведения надо их сначала разделить перпендикулярно основанию. Полученные при этом двенадцать прямоугольных треугольников могут опять, при соответственном выборе K_m , быть смещены до совпадения с внутренним шестиугольником и т. д. Отдельные части плоскости (в трехмерном пространстве — объемы), которые могут быть приведены к 1-й зоне Бриллюэна, называются 2, 3, 4, ... зонами Бриллюэна. Для нашего двухмерного примера это показано на рис. 21.

На рис. 21, а изображена поверхность энергии $E = \hbar^2 (k_x^2 + k_y^2) / 2m$, разделенная на зоны в соответствии с рис. 20. Эти зоны на рис. 21, б

приведены к первой зоне Бриллюэна и для наглядности раздвинуты по оси энергий.

Мы видим, что каждая построенная таким способом зона представляет собой единое целое, хотя производные на внутренних границах могут испытывать разрыв. В следующих параграфах мы будем каждую из этих областей рассматривать как *полосу энергии* зонной модели.

§ 18. Следствия из трансляционной инвариантности

Прежде чем распространить результаты последнего параграфа на случай исчезающе малого потенциала $V(\mathbf{r})$, нужно подробнее исследовать структуру решений уравнения Шредингера (16.1). Первые важнейшие результаты мы получаем как следствие требования, чтобы оператор Гамильтона этого уравнения был инвариантен по отношению к примитивным трансляциям. Для того чтобы количественно выразить эту инвариантность, сопоставим каждой примитивной трансляции $\mathbf{R}_l$ оператор $T_{\mathbf{R}_l}$ с помощью уравнения

$$T_{\mathbf{R}_l} f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r} + \mathbf{R}_l). \quad (18.1)$$

Оператор $T_{\mathbf{R}_l}$ действует на функции от $\mathbf{r}$ так, что пространственный вектор в аргументе заменяется на $\mathbf{r} + \mathbf{R}_l$.

По (16.2) H инвариантно по отношению ко всем $T_{\mathbf{R}_l}$. Действие оператора $T_{\mathbf{R}_l}$ на (16.1) приводит к выражениям

$$\begin{aligned} T_{\mathbf{R}_l}(H\psi_n) &= T_{\mathbf{R}_l}(E_n\psi_n), \\ H(T_{\mathbf{R}_l}\psi_n) &= E_n(T_{\mathbf{R}_l}\psi_n). \end{aligned} \quad (18.2)$$

Все $T_{\mathbf{R}_l}\psi_n$ одновременно с ψ_n являются собственными функциями для тех же собственных значений E_n . Если E_n не вырождено, т. е. ему соответствует только одна собственная функция ψ_n , то $T_{\mathbf{R}_l}\psi_n$ должно быть равно ψ_n с точностью до множителя. Так как, далее, $|T_{\mathbf{R}_l}\psi_n|^2 = |\psi_n|^2$, то этот множитель равен единице:

$$T_{\mathbf{R}_l}\psi_n = \lambda^{(l)}\psi_n, \text{ где } |\lambda^{(l)}|^2 = 1. \quad (18.3)$$

(18.3) — уравнение для собственных значений оператора $T_{\mathbf{R}_l}$. Так как $|\lambda^{(l)}|^2 = 1$, то $\lambda^{(l)}$ можно записать в виде $e^{i\alpha_l}$. Учитывая, что $\mathbf{R}_l + \mathbf{R}_m = \mathbf{R}_p$ и, следовательно, $T_{\mathbf{R}_l}T_{\mathbf{R}_m} = T_{\mathbf{R}_p}$ и $e^{i(\alpha_l + \alpha_m)} = e^{i\alpha_p}$, естественно записать α_l как скалярное произведение некоторого вектора $\mathbf{k}$, одинакового для всех α , на вектор $\mathbf{R}_l$, т. е.

$$\lambda^l = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_l}. \quad (18.4)$$

При этом $\mathbf{k}$ еще не определенный вектор в $\mathbf{k}$ -пространстве (пространстве обратной решетки) и вначале не связан с волновым вектором свободного электрона.

Если E_n вырождено f -кратно, то f взаимно ортогональных собственных функций $\psi_{n\mathbf{k}}$ относятся к одному и тому же собственному значению E_n . Тогда функция, которая получается в результате действия T_{R_l} на $\psi_{n\mathbf{k}}$, может быть представлена как линейная комбинация всех $\psi_{n\mathbf{k}}$:

$$T_{R_l} \psi_{n\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{k}'=1}^f \lambda_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{(l)} \psi_{n\mathbf{k}'}. \quad (18.5)$$

С помощью (18.5) каждому оператору T_{R_l} группы трансляций сопоставляется матрица $\lambda_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{(l)}$. Эти матрицы, очевидно, удовлетворяют тем же правилам умножения, как и T_{R_l} :

$$T_{R_l} T_{R_m} = T_{R_p} \rightarrow \sum_{\mathbf{k}'=1}^f \lambda_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{(l)} \lambda_{\mathbf{k}'\mathbf{k}''}^{(m)} = \lambda_{\mathbf{k}\mathbf{k}''}^{(p)}. \quad (18.6)$$

Элементы $\lambda_{\mathbf{k}\mathbf{k}''}$, следовательно, также образуют группу, которую называют f -мерным представлением группы трансляций на базисе функций $\psi_{n\mathbf{k}}$.

Вместо f собственных функций $\psi_{n\mathbf{k}}$ можно с помощью линейных комбинаций построить новый набор из f ортогональных собственных функций, который образует базис для эквивалентного представления. Пользуясь теорией групп, можно показать, что среди всех эквивалентных представлений абелевой группы, как это имеет место для группы трансляций, всегда можно найти представление, матрица которого будет диагональна:

$$\Lambda_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{(l)} = \Lambda_{\mathbf{k}\mathbf{k}}^{(l)} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}; \quad (18.7)$$

тогда уравнение (18.5) будет иметь вид

$$T_{R_l} \psi_{n\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{k}'} \Lambda_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{(l)} \psi_{n\mathbf{k}'} = \sum_{\mathbf{k}'} \Lambda_{\mathbf{k}\mathbf{k}}^{(l)} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \psi_{n\mathbf{k}'} = \Lambda_{\mathbf{k}\mathbf{k}}^{(l)} \psi_{n\mathbf{k}}. \quad (18.8)$$

В согласии с уравнением (18.3) следует, что $|\Lambda_{\mathbf{k}\mathbf{k}}^{(l)}|^2 = 1$ и, следовательно, $\Lambda_{\mathbf{k}\mathbf{k}}^{(l)} = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_l \cdot \mathbf{R}_l}$. Для каждого значения ψ , таким образом, всегда имеется некоторое значение $\mathbf{k}$, так что ψ , как собственная функция трансляционного оператора, принадлежит собственному значению $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_l \cdot \mathbf{R}_l}$. Таким образом, ψ классифицируется этим $\mathbf{k}$: $\psi = \psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$. Оба уравнения вместе, (18.3) и (18.8), мы назовем теоремой Блоха.

Невырожденные решения уравнения Шредингера и выбранные надлежащим образом линейные комбинации вырожденных решений одновременно являются собственными функциями $\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ транс-

ляционных операторов T_{R_l} с собственным значением $e^{ik \cdot R_l}$:

$$T_{R_l} \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = e^{ik \cdot R_l} \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}). \quad (18.9)$$

Так как $\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ одновременно являются собственными функциями оператора Гамильтона, то собственные значения E_n тоже зависят от $\mathbf{k}$:

$$E_n = E_n(\mathbf{k}). \quad (18.10)$$

При этом для вырожденных E_n значения $E_n(\mathbf{k}_\kappa) = E_n(\mathbf{k}_{\kappa'})$.

Из теоремы Блоха следует:

$$\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{R}_l) = e^{ik \cdot R_l} \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}). \quad (18.11)$$

Если соотношение

$$\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = e^{ik \cdot \mathbf{r}} u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \quad (18.12)$$

подставить в уравнение (18.11), то для левой части получим $e^{ik \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R}_l)} u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{R}_l)$ и для правой части — $e^{ik \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{R}_l)} u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$; тогда

$$u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{R}_l) = u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (18.13)$$

т. е. u_n имеет период решетки. Собственные функции $\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$, записанные в виде (18.12), называются *блоховскими функциями*. Описываемые ими электроны в кристалле соответственно называются *блоховскими электронами*. Форма собственных функций дает первые указания на физический смысл $\mathbf{k}$. Если положить $u = \text{const}$, то $\psi = ce^{ik \cdot \mathbf{r}}$. В этом случае электрон ведет себя как свободная частица и может быть представлен плоской волной, где $\mathbf{k}$ — волновой вектор. При переходе к плоской волне наше $\mathbf{k}$, следовательно, приобретает смысл волнового вектора. Если это представление перенести на кристалл, то (18.12) будет соответствовать утверждению, что электрон в кристалле может быть представлен в виде *плоской волны, модулированной с периодом решетки*.

Прежде чем развивать дальше эту интерпретацию, сделаем еще некоторые выводы из теоремы Блоха.

Согласно § 17 рассмотрим обратную решетку K_m в пространстве вектора $\mathbf{k}$ (в $\mathbf{k}$ -пространстве). По (17.4) $K_m \cdot R_l$ есть целое кратное от 2π . Применение оператора T_{R_l} к функции $\psi(\mathbf{k} + K_m, \mathbf{r})$ дает тогда

$$\begin{aligned} T_{R_l} \psi(\mathbf{k} + K_m, \mathbf{r}) &= e^{i(\mathbf{k} + K_m) \cdot R_l} \psi(\mathbf{k} + K_m, \mathbf{r}) = \\ &= e^{ik \cdot R_l} \psi(\mathbf{k} + K_m, \mathbf{r}). \end{aligned} \quad (18.14)$$

Таким образом, операция T_{R_l} сопоставляет одному значению $\psi(\mathbf{r})$ не одно $\mathbf{k}$, а все $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{K}_m$. Все эти точки эквивалентны в $\mathbf{k}$ -пространстве:

$$\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \psi_n(\mathbf{k} + \mathbf{K}_m, \mathbf{r}). \quad (18.15)$$

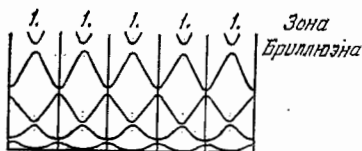
Результат (18.15) можно интерпретировать следующим образом.

Для классификации решений уравнения Шредингера по вектору $\mathbf{k}$ достаточно рассмотреть значения $\mathbf{k}$ в 1-й зоне Бриллюэна.

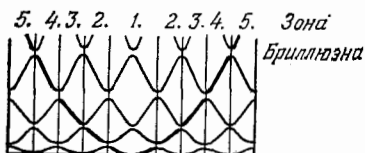
1. Зона Бриллюэна



а)



б)



в)

Рис. 22. Различные возможности представления зонной структуры в $\mathbf{k}$ -пространстве на примере простой одномерной зонной структуры: а) приведенная зонная схема, б) повторяющаяся зонная схема, в) расширенная зонная схема.

Соответственно функция $E_n(\mathbf{k})$ ограничена 1-й зоной Бриллюэна (рис. 22, а). Это представление $E_n(\mathbf{k})$ в $\mathbf{k}$ -пространстве называют *приведенной зонной схемой*. Тогда для каждого вектора $\mathbf{k}$ в зоне Бриллюэна $E_n(\mathbf{k})$ дает дискретный спектр энергий ($n = 1, 2, 3, \dots$). Для постоянного значения n $E_n(\mathbf{k})$ внутри зоны Бриллюэна есть непрерывная и (кроме точек вырождения) дифференцируемая функция от $\mathbf{k}$. Ее называют *зоной энергии*. Совокупность всех зон энергий, т. е. сами функции $E_n(\mathbf{k})$, соответственно называются *зонной структурой*. Доказательство того, что в зоне Бриллюэна $E_n(\mathbf{k})$ непрерывна и дифференцируема, мы отложим до § 20.

Из-за эквивалентности $\mathbf{k}$ со всеми $\mathbf{k} + \mathbf{K}_m$ мы можем рассматривать энергию $E_n(\mathbf{k})$ тоже как *периодическую* (и из-за индекса n многозначную) функцию в $\mathbf{k}$ -пространстве. Объемы периодичности в форме зон Бриллюэна примыкают друг к другу (рис. 22, б). Этот способ представления называется *повторяющейся зонной схемой*. Наконец, мы можем, исходя из повторяющейся зонной схемы, сделать $E_n(\mathbf{k})$ однозначной, разделив $\mathbf{k}$ -пространство на 1, 2, 3, ... зоны Бриллюэна, как это описывалось в § 16, и в m -й зоне соответственно рассматривать только часть $E_m(\mathbf{k})$. Это — *расширенная зонная схема* (рис. 22, в).

В дальнейших параграфах мы будем часто пользоваться этими тремя возможностями представлений зонной структуры.

§ 19. Приближение почти свободных электронов

В последнем параграфе мы видели, что оба представления функции $E(\mathbf{k}) = \hbar^2 \mathbf{k}^2 / 2m$ для свободных электронов в кристаллической решетке, изображенные на рис. 21, представляют собой две возможные схемы, которые описывают одну и ту же физическую картину. На рис. 21, *а* используется *неприведенный $\mathbf{k}$ -вектор* и, следовательно, энергия представлена в расширенной зонной схеме. На рис. 21, *б* каждый $\mathbf{k}$ -вектор рис. 21, *а* так укорочен с помощью соответственно выбранного $\mathbf{K}_m$, что они ложатся в 1-ю зону Бриллюэна. Это представление приведенной зонной схемы с *приведенным $\mathbf{k}$ -вектором*. Наряду с этим имеется возможность представления повторяющейся зонной схемы, в которой все точки $\mathbf{k} + \mathbf{K}_m$ в $\mathbf{k}$ -пространстве рассматриваются как физически эквивалентные. Рис. 21 в этой схеме дополняется тем, что в каждой точке $\mathbf{K}_m$ (а не только в $\mathbf{K}_m = 0$) строится параболоид энергий. Эти параболоиды пересекаются как раз там, где наступает брэгговское отражение. Части поверхностей параболоидов, попадающие в 1-ю зону Бриллюэна, образуют поверхности приведенной зонной схемы.

Во всех тех местах, где пересекаются параболоиды, т. е. где имеет место брэгговское отражение, $E_n(\mathbf{k})$ для свободных электронов вырождено.

Теперь мы посмотрим, расщепляются ли эти вырожденные уровни энергии под действием возмущения. Возмущением в этом случае является конечный потенциал решетки $V(\mathbf{r})$. При такой постановке вопроса достаточно рассматривать случай малого возмущения и тогда применить обычные методы теории возмущений.

$V(\mathbf{r})$ есть периодическая функция с периодом решетки. Мы можем ее разложить в ряд Фурье следующим образом:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{m (\neq 0)} V(\mathbf{K}_m) e^{i\mathbf{K}_m \cdot \mathbf{r}}. \quad (19.1)$$

Член с $m=0$ есть среднее значение потенциала, и мы полагаем его равным нулю. Соответственно периодическую по решетке часть блоховской функции $u(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ мы разлагаем в ряд Фурье:

$$\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V_g}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \sum_m u(\mathbf{K}_m) e^{i\mathbf{K}_m \cdot \mathbf{r}}; \quad (19.2)$$

здесь член с $m=0$ представляет собой невозмущенную плоскую волну. До тех пор пока потенциал мал, остальные члены разложения являются только малыми возмущениями. Поэтому мы полагаем (сначала!), что и $u(0) \approx 1$, а все остальные $u(\mathbf{K}_m)$ малы по сравнению с $u(0)$.

Если теперь подставить (19.1) и (19.2) в уравнение Шредингера (16.1), то получим

$$\frac{1}{V\sqrt{V_g}} \sum_m \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{K}_m)^2 - E(\mathbf{k}) + \sum_l V(\mathbf{K}_l) e^{i\mathbf{K}_l \cdot \mathbf{r}} \right\} u(\mathbf{K}_m) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{K}_m) \cdot \mathbf{r}} = 0. \quad (19.3)$$

Умножение на $(1/V\sqrt{V_g}) e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{K}_n) \cdot \mathbf{r}}$ и интегрирование по основной области из-за $(1/V_g) \int e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} = \delta_{\mathbf{K}, 0}$ дает

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{K}_n)^2 - E(\mathbf{k}) \right) u(\mathbf{K}_n) + \sum_m V(\mathbf{K}_n - \mathbf{K}_m) u(\mathbf{K}_m) = 0. \quad (19.4)$$

В первом приближении положим $E(\mathbf{k})$ равным невозмущенному решению $\hbar^2 k^2/2m$ и из суммы возьмем только член с $u(0)$. Тогда будет

$$u(\mathbf{K}_n) \approx \frac{V(\mathbf{K}_n)}{\frac{\hbar^2}{2m} ((\mathbf{k} + \mathbf{K}_n)^2 - k^2)}. \quad (19.5)$$

Пока $u(\mathbf{K}_n)$ малы, выражение (19.5) дает только малое возмущение волновой функции, следовательно, и энергии. Однако значения $u(\mathbf{K}_n)$ делаются большими, когда в знаменателе (19.5) $(\mathbf{k} + \mathbf{K}_n)^2 \approx k^2$, т. е., по (17.6) вблизи брэгговского отражения.

Если принять $k = (\mathbf{k} + \mathbf{K}_p)^2$ при заданном $\mathbf{K}_p$, то в (19.4) коэффициенты $u(0)$ и $u(\mathbf{K}_p)$ делаются большими и от (19.4) остаются два уравнения:

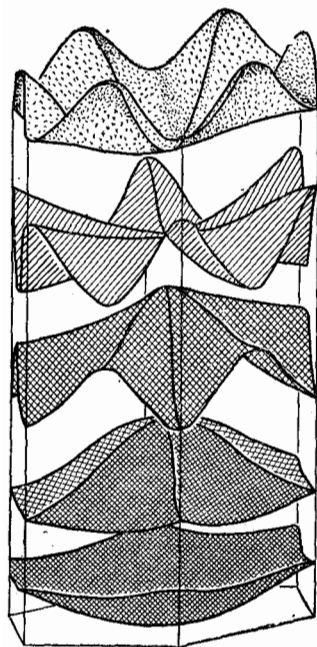
$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} k^2 - E(\mathbf{k}) \right) u(0) + V(-\mathbf{K}_p) u(\mathbf{K}_p) = 0, \quad (19.6)$$

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{K}_p)^2 - E(\mathbf{k}) \right) u(\mathbf{K}_p) + V(\mathbf{K}_p) u(0) = 0.$$

Так как $V(-\mathbf{K}_p) = V^*(\mathbf{K}_p)$, то решение относительно $E(\mathbf{k})$ дает

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \pm |V(\mathbf{K}_p)|. \quad (19.7)$$

Рис. 23. Зоны рис. 21, б «сглаженные» влиянием слабого потенциала решетки.



То есть во всех точках, удовлетворяющих условиям брэгговского отражения, энергия расщепляется пропорционально фурье-компонентам потенциала, относящимся к этим точкам. Это означает, в частности, что $E_n(\mathbf{k})$ расщепляется на поверхности зоны Брилле-

люэна, т. е. что зоны (по крайней мере частично) разделяются областями энергий, в которых не лежат никакие состояния.

Это показано на рис. 23 и 24. На рис. 23 изображены те же приведенные зоны, что и на рис. 21, б. Разница только в том, что в тех местах, где для свободных электронов зоны соприкасались, появились разрывы, связанные со снятием вырождения за счет периодического потенциала. Одновременно сглажены «перегибы» в зонах, и $E_n(\mathbf{k})$ в этих местах делается плавной функцией. На рис. 24 изображен разрез зоны Бриллюэна предыдущего рисунка от центральной точки Γ к одному из углов K шестиугольника, вдоль одной из его сторон до ее средней точки

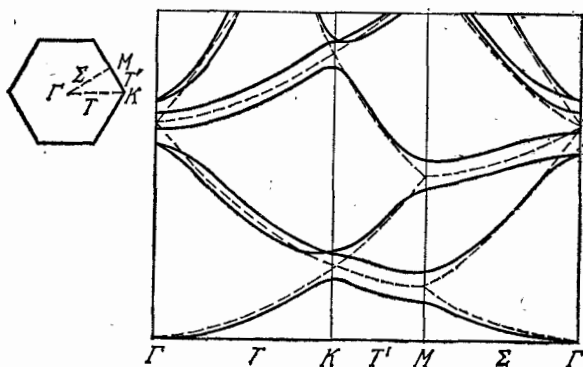


Рис. 24. Спектр энергий рис. 23 или 21, б (штрихованный) вдоль линий симметрии зоны Бриллюэна для гексагональной плоской решетки. Обозначения линий симметрии пояснены на рисунке слева.

M и обратно к Γ . Отдельные сегменты парабол являются сечениями различных параболоидов, центрированных вокруг разных K_m повторяющейся зонной схемы.

Теперь мы нашли характерный аспект зонной модели — следующие друг за другом разрешенные и запрещенные участки энергий. Тем не менее форма зонной структуры, изображенной на рис. 23 и 24, часто отличается от истинной. Потенциал решетки не является малым возмущением, и зонная структура реального твердого тела обычно отличается от граничного случая свободных электронов. В дальнейшем мы изучим относящиеся к этому примеры. Из-за важности зонной структуры для всех вопросов теории твердого тела, которые могут рассматриваться в рамках одноэлектронного приближения, целесообразно сначала изучить общие свойства функции $E_n(\mathbf{k})$. Этому посвящены следующие параграфы.

§ 20. Общие свойства функции $E_n(\mathbf{k})^1$

Вначале мы покажем непрерывность и дифференцируемость функции $E_n(\mathbf{k})$ в зоне Бриллюэна. Одновременно с этим мы получим сведения об общих свойствах квазичастиц — электронов в кристалле.

Для доказательства непрерывности мы разложим блоховскую функцию $\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ в точке $\mathbf{k} + \boldsymbol{\kappa}$, очень близкой к $\mathbf{k}$. В качестве функций разложения мы используем полную ортонормированную систему функций $\chi_n(\mathbf{k} + \boldsymbol{\kappa}, \mathbf{r}) = e^{i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}} \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$. Что функции χ_n ортонормированы, следует из выражения

$$\begin{aligned} \int \chi_{n'}^*(\mathbf{k} + \boldsymbol{\kappa}') \chi_n(\mathbf{k} + \boldsymbol{\kappa}'') d\tau &= \int e^{i(\boldsymbol{\kappa}'' - \boldsymbol{\kappa}') \cdot \mathbf{r}} \psi_{n'}^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) d\tau = \\ &= \int e^{i(\boldsymbol{\kappa}'' - \boldsymbol{\kappa}') \cdot \mathbf{r}} u_{n'}^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) d\tau. \end{aligned} \quad (20.1)$$

Функции $u_{n'}^*$, u_n периодичны с периодом решетки и потому могут быть разложены в ряд Фурье. Тогда (20.1) примет вид

$$(20.1) = \sum_m A_m^{n'n} \int e^{i(\boldsymbol{\kappa}'' - \boldsymbol{\kappa}' - \mathbf{K}_m) \cdot \mathbf{r}} d\tau = V_g \sum_m A_m^{n'n} \delta_{\boldsymbol{\kappa}'', \boldsymbol{\kappa}' + \mathbf{K}_m}. \quad (20.2)$$

Далее, так как $\boldsymbol{\kappa}'$ и $\boldsymbol{\kappa}''$ малы по сравнению с каждым $\mathbf{K}_m$ ($m \neq 0$), то это значит, что в сумме можно оставить лишь член $m = 0$, и так как $A_m^{n'n} = (1/V_g) \int u_{n'}^* u_n e^{i\mathbf{K}_m \cdot \mathbf{r}} d\tau$, то получим

$$\begin{aligned} (20.1) &= A_0^{n'n} \delta_{\boldsymbol{\kappa}'', \boldsymbol{\kappa}'} = \frac{1}{V_g} \delta_{\boldsymbol{\kappa}'', \boldsymbol{\kappa}'} \int u_{n'}^* u_n d\tau = \frac{1}{V_g} \delta_{\boldsymbol{\kappa}'', \boldsymbol{\kappa}'} \int \psi_{n'}^* \psi_n d\tau = \\ &= \delta_{\boldsymbol{\kappa}'', \boldsymbol{\kappa}'} \delta_{n'', n}. \end{aligned} \quad (20.3)$$

Величины χ_n , следовательно, пригодны как функции разложения:

$$\psi_n(\mathbf{k} + \boldsymbol{\kappa}, \mathbf{r}) = \sum_m B_{nm}(\mathbf{k} + \boldsymbol{\kappa}) \chi_m(\mathbf{k} + \boldsymbol{\kappa}, \mathbf{r}) = e^{i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}} \sum_m B_{nm} \psi_m(\mathbf{k}, \mathbf{r}). \quad (20.4)$$

Пусть при этом $E_n(\mathbf{k})$ не вырождено по $\mathbf{k}$. Применение оператора Гамильтона к (20.4) приводит, с одной стороны, к соотношению

$$\begin{aligned} H\psi_n(\mathbf{k} + \boldsymbol{\kappa}, \mathbf{r}) &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right) e^{i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}} \sum_m B_{nm} \psi_m(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \\ &= e^{i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}} \sum_m B_{nm} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) + \frac{\hbar^2}{im} \boldsymbol{\kappa} \cdot \text{grad} + \frac{\hbar^2 \boldsymbol{\kappa}^2}{2m} \right) \psi_m(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \\ &= e^{i\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{r}} \sum_m B_{nm} \left(E_m(\mathbf{k}) + \frac{\hbar^2}{im} \boldsymbol{\kappa} \cdot \text{grad} + \frac{\hbar^2 \boldsymbol{\kappa}^2}{2m} \right) \psi_m(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \end{aligned} \quad (20.5)$$

¹) См. Дополнение V. (Прим. ред.)

с другой стороны,

$$= E_n(k + \kappa) e^{i\kappa \cdot r} \sum_m B_{nm} \psi_m(k, r). \quad (20.6)$$

Умножение на $e^{-i\kappa \cdot r} \psi_{m'}^*(k, r)$ и интегрирование по основной области дает в правой части уравнений (20.5) и (20.6)

$$E_n(k + \kappa) B_{nm'} = \left(E_{m'}(k) + \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m} \right) B_{nm'} + \sum_m B_{nm} \frac{\hbar}{m} \kappa p_{m'm}$$

для всех m' . При этом $p_{m'm}$ есть матричный элемент:

$$p_{m'm} = \frac{\hbar}{i} \int \psi_{m'}^*(k, r) \text{grad} \psi_m(k, r) d\tau. \quad (20.8)$$

Решение этой системы уравнений обычными методами теории возмущений (разложение в ряд по возрастающим степеням κ) приводит тогда к выражению

$$E_n(k + \kappa) = E_n(k) + \frac{\hbar}{m} \kappa p_{nn} + \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m} + \frac{\hbar^2}{m} \sum_{\substack{m \\ (\neq n)}} \frac{|\kappa \cdot p_{nm}|^2}{E_n(k) - E_m(k)}. \quad (20.9)$$

Граничный переход $\kappa \rightarrow 0$ показывает на непрерывность энергии во всех точках зоны Бриллюэна, где $E_n(k)$ не вырождено. Он приводит далее к выражению

$$p_{nn} = \langle p_n \rangle = \frac{m}{\hbar} \text{grad}_k E; \quad (20.10)$$

p_{nn} есть диагональный элемент оператора импульса, т. е. ожидаемое значение импульса электрона с энергией $E_n(k)$.

Для второй производной от энергии по k мы находим после граничного перехода $\kappa \rightarrow 0$ из (20.9)

$$\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} = \frac{1}{m} \delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{m^2} \sum_{\substack{j \\ (\neq n)}} \frac{p_{nj}^\alpha p_{jn}^\beta + p_{nj}^\beta p_{jn}^\alpha}{E_n(k) - E_j(k)}. \quad (20.11)$$

Интерпретация этого уравнения проста, если учесть, что электрон, описанный уравнением Шредингера (16.1), есть *квазичастица*. Эта квазичастица включила уже в свои свойства взаимодействие со статической решеткой. Этот «кристаллический электрон» чувствует только действие внешних сил и «силу» со стороны колебаний решетки, на которые он реагирует иначе, чем свободный электрон.

Мы сопоставим друг с другом

	Свободный электрон	Электрон в кристалле
Волновая функция	$e^{ik \cdot r}$	Блоховская функция (18.12)
Собственное значение E	$\hbar^2 k^2 / 2m$	Зонная структура $E_n(\mathbf{k})$
Ожидаемое значение импульса	$\hbar \mathbf{k}$	Уравнение (20.10)
$\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_\alpha \partial k_\beta}$	$\frac{1}{m} \delta_{\alpha\beta}$	Уравнение (20.11)

Уравнение (20.10) есть выражение для *групповой скорости* волнового пакета, аналогичное тому, какое мы находили из уравнения (7.5) для свободного электрона. В то же время уравнение (20.10) в нашем случае заменяет уравнение де Бройля $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ ($p = h/\lambda$), справедливое только для свободных электронов. Для электрона в кристалле $\mathbf{k}$ уже не пропорционально ожидаемому значению импульса. Поэтому $\mathbf{k}$ (или $\hbar \mathbf{k}$) в этом случае часто называют кристаллическим импульсом (*квазиимпульс*).

Соотношение (20.11) указывает на существенное различие динамики поведения свободного электрона и электрона в кристалле. Так же как первая производная энергии по волновому числу дает скорость электрона в определенном состоянии, так вторая производная дает сведения об изменении этого состояния. Для свободного электрона вторая производная дает величину, обратную его инертной массе. Для блоховского электрона, в который уже включено действие сил со стороны решетки, вместо $1/m$ входит более сложное выражение (20.11).

В следующем параграфе мы увидим, что блоховский электрон будет так вести себя в электрическом поле, как будто его масса определяется выражением (20.11). Правая часть (20.11) имеет тензорный характер. Поэтому (20.11) называют *тензором эффективной массы*.

Закончим этот параграф двумя замечаниями. В § 15 мы ввели циклические граничные условия, чтобы сделать трансляционную группу конечной. Тогда число различных $\mathbf{R}_l$ равно числу узлов решетки в основной области. Две примитивные трансляции $\mathbf{R}_l$ и $\mathbf{R}_l + N_i \mathbf{a}_i$ в этом случае идентичны. Это, однако, означает, что и

$$\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (20.12)$$

т. е. совместно с (18.12) дает

$$e^{ik \cdot (\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i)} u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = e^{ik \cdot \mathbf{r}} u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (20.13)$$

или

$$e^{iN_i \mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i} = 1. \quad (20.14)$$

Если представить $\mathbf{k}$ как вектор обратной решетки: $\mathbf{k} = \sum_i \kappa_i \mathbf{b}_i$, то

$$e^{2\pi i (N_1 \kappa_1 + N_2 \kappa_2 + N_3 \kappa_3)} = 1. \quad (20.15)$$

Это выполняется, если κ_i ограничены значениями

$$\kappa_i = \frac{n_i}{N_i}, \quad n_i = 1, \dots, N_i. \quad (20.16)$$

Следовательно, имеется $N = N_1 N_2 N_3$ различных значений для совокупности $\{\kappa_1 \kappa_2 \kappa_3\}$ и, следовательно, N различных $\mathbf{k}$. Вектор $\mathbf{k}$ может в $\mathbf{k}$ -пространстве принимать только дискретные значения, и лишь в граничном случае, при стремлении основной области к бесконечности, $E_n(\mathbf{k})$ делается непрерывной функцией от $\mathbf{k}$. Так как основную область можно выбрать произвольно большой, то и $E_n(\mathbf{k})$ может аппроксимироваться непрерывной функцией от переменной $\mathbf{k}$ с произвольной точностью. Тем не менее остается существенным, что $\mathbf{k}$ ограничено N значениями

$$\mathbf{k} = \sum_i \frac{n_i}{N_i} \mathbf{b}_i. \quad (20.17)$$

Это соотношение идентично соотношению (5.5) для свободных электронов, так как из (20.17) вследствие (17.2) для компоненты k_j следует: $k_j = (n_j/N_j) b_j = (n_j/N_j) (2\pi/a_j) = (2\pi/L_j) n_j$ = уравнению (5.5). В частности, здесь справедливо выражение (6.11) для плотности состояний $z(\mathbf{k})$ в $\mathbf{k}$ -пространстве. К плотности состояний $z(E)$ мы еще вернемся через один параграф.

Приведем еще один существенный результат. По теореме Блоха

$$T_{R_l} \psi_n^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_l} \psi_n^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (20.18)$$

так же как

$$T_{R_l} \psi_n(-\mathbf{k}, \mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_l} \psi_n(-\mathbf{k}, \mathbf{r}). \quad (20.19)$$

Так как теорема Блоха определяет зависимость волновой функции от $\mathbf{k}$, то $\psi^*(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ идентично $\psi^*(-\mathbf{k}, \mathbf{r})$. Далее, из-за вещественности оператора Гамильтона ($H = H^*$) функции $\psi^*(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ и $\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ вырождены, также вырождены и $\psi(-\mathbf{k}, \mathbf{r})$ и $\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$; это значит также, что

$$E(\mathbf{k}) = E(-\mathbf{k}). \quad (20.20)$$

Это важное утверждение носит название *теоремы Крамерса*.

§ 21. Динамика электронов в кристалле

Аналогично тому как мы поступали в случае свободных электронов в § 7 и 8, рассмотрим теперь уравнение Шредингера для электронов в кристалле при включении электрического поля $\mathbf{E}$

и магнитного поля H . Оператор Гамильтона, по (7.3) и (8.1), будет тогда

$$H = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + V(\mathbf{r}) - e\varphi. \quad (21.1)$$

Изменение функции Блоха, которая при $t=0$ находилась в состоянии $\mathbf{k}_0$ ($\psi = \psi_n(\mathbf{k}_0, \mathbf{r})$), через малый интервал времени dt задается выражением

$$\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}, dt) = e^{-\frac{i}{\hbar} H dt} \psi_n(\mathbf{k}_0, \mathbf{r}) = \left(1 - \frac{i}{\hbar} H dt \right) \psi_n(\mathbf{k}_0, \mathbf{r}). \quad (21.2)$$

Мы ставим вопрос, описывает ли эта волновая функция также блоховское состояние. Для этого подействуем оператором трансляции T_R на ψ . Тогда получим

$$\begin{aligned} T_R \psi = T_R \left(1 - \frac{i}{\hbar} H dt \right) \psi_n(\mathbf{k}_0, \mathbf{r}) &= \left(1 - \frac{i}{\hbar} H dt \right) T_R \psi_n - \\ &- \frac{1}{\hbar} dt [T_R, H] \psi_n. \end{aligned} \quad (21.3)$$

Для коммутатора после некоторых промежуточных выкладок находим¹⁾

$$\begin{aligned} [T_R, H] &= \left(\boldsymbol{\xi} \cdot \mathbf{R} + \frac{e^2 B^2}{2mc^2} R_x^2 \right) T_R, \\ \boldsymbol{\xi} &= \frac{e}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{B} + e\mathbf{E} + \frac{e}{c} \dot{\mathbf{A}}. \end{aligned} \quad (21.4)$$

Для слабых магнитных полей можно пренебречь последним членом правой части (21.3) и получить

$$T_R \psi = \left(1 - \frac{i}{\hbar} (H + \boldsymbol{\xi} \cdot \mathbf{R}) dt \right) T_R \psi_n = (\dots) e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}} \psi_n = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \psi_n, \quad (21.5)$$

где

$$\hbar \mathbf{k} = \hbar \mathbf{k}_0 - \boldsymbol{\xi} dt, \quad \text{или} \quad \hbar \dot{\mathbf{k}} = -\boldsymbol{\xi}. \quad (21.6)$$

Пренебрежем различием между $\mathbf{k}$ -пространством и $(\mathbf{k} + (e/\hbar c) \mathbf{A})$ -пространством, как в § 8 между $\mathbf{k}$ -пространством и $\mathbf{p}/\hbar$ -пространством; тогда получим, как и в (8.8),

$$\hbar \dot{\mathbf{k}} = - \left(e\mathbf{E} + \frac{e}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{B} \right). \quad (21.7)$$

В рамках приближения слабых магнитных полей (и для произвольных электрических полей!) блоховский электрон во времени

¹⁾ См. Дополнение VI. (Прим. ред.)

пробегают блоховские состояния, причем изменение во времени вектора $\mathbf{k}$ (точнее, вектора $(\mathbf{k} + (e/\hbar c) \mathbf{A})$ пропорционально лорентцевой силе.

Мы можем, следовательно, использовать теперь все результаты, которые были получены в этом полуклассическом приближении для свободных электронов. При ускорении электрона под действием внешних полей вектор $\mathbf{k}$ в $\mathbf{k}$ -пространстве пробегает квазинепрерывный ряд значений. При одном магнитном поле $\mathbf{k}$ -вектор остается на поверхности постоянной энергии. Из-за сложности энергетических поверхностей зонной структуры в зоне Бриллюэна, эти «пути» $\mathbf{k}$ -вектора не являются окружностями. Из-за этого и пути электрона в геометрическом пространстве достаточно сложны. Мы вернемся к этому в § 23.

В последнем параграфе мы ввели понятие эффективной массы и показали, что замена массы электрона тензором эффективной массы как раз учитывает влияние решетки. Это утверждение мы хотим теперь доказать в рамках динамики электрона. Положим, что задана зонная структура $E_n(\mathbf{k})$ какого-либо твердого тела. Эта функция периодична в $\mathbf{k}$ -пространстве и, следовательно, может быть разложена в ряд Фурье:

$$E_n(\mathbf{k}) = \sum_m E_{nm} e^{i\mathbf{R}_m \cdot \mathbf{k}}. \quad (21.8)$$

Если мы формально построим оператор $E_n(-i \text{grad})$, заменив все $\mathbf{k}$ в $E_n(\mathbf{k})$ на $-i \text{grad}$, то для него мы найдем следующие свойства:

$$\begin{aligned} E_n(-i \text{grad}) \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) &= \sum_m E_{nm} e^{\mathbf{R}_m \cdot \text{grad}} \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \\ &= \sum_m E_{nm} \left(1 + (\mathbf{R}_m \cdot \text{grad}) + \frac{1}{2} (\mathbf{R}_m \cdot \text{grad})^2 + \dots \right) \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \\ &= \sum_m E_{nm} \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{R}_m) = \sum_m E_{nm} e^{i\mathbf{R}_m \cdot \mathbf{k}} \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = E_n(\mathbf{k}) \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}). \end{aligned} \quad (21.9)$$

Блоховские функции $\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ являются собственными функциями оператора $E_n(-i \text{grad})$ с собственными значениями $E_n(\mathbf{k})$.

Рассмотрим теперь уравнение Шредингера, зависящее от времени:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) + e\mathbf{E} \cdot \mathbf{r} \right) \psi = -\frac{\hbar}{i} \dot{\psi}. \quad (21.10)$$

При этом мы для простоты ограничиваемся случаем постоянного электрического поля. Электрон, описанный этим уравнением, мы представим в виде волнового пакета, который построен из всех

блоховских состояний зонной модели:

$$\psi = \sum_{n, k} c(\mathbf{k}, t) \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}). \quad (21.11)$$

Тогда получим

$$\begin{aligned} \sum_{n, k} c(\mathbf{k}, t) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) + e\mathbf{E} \cdot \mathbf{r} \right) \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) &= -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \psi = \\ &= \sum_{n, k} c(\mathbf{k}, t) (E_n(\mathbf{k}) + e\mathbf{E} \cdot \mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \\ &= \sum_{n, k} c(\mathbf{k}, t) (E_n(-i \text{ grad}) + e\mathbf{E} \cdot \mathbf{r}) \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}). \end{aligned} \quad (21.12)$$

Это уравнение можно дальше преобразовать, если ввести ограничивающее предположение, что электрическое поле не достаточно сильно для того, чтобы вызвать *переходы* из одной зоны в другую. Следовательно, электрон остается все время в одной зоне (индекс n). Пусть, кроме того, эта зона не вырождена. Тогда волновой пакет достаточно построить из состояний выбранной зоны и в (21.11) и (21.12) производить суммирование только по всем $\mathbf{k}$ в n -й зоне. В последнем выражении (21.12) скобка не содержит $\mathbf{k}$ и, следовательно, может быть вынесена за знак суммы. Тогда

$$\begin{aligned} (E_n(-i \text{ grad}) + e\mathbf{E} \cdot \mathbf{r}) \sum_{\mathbf{k}} c(\mathbf{k}, t) \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) &= \\ &= (E_n(-i \text{ grad}) + e\mathbf{E} \cdot \mathbf{r}) \psi = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial t} \psi. \end{aligned} \quad (21.13)$$

Мы получили новое уравнение Шредингера, которое отличается от (21.10) тем, что в него уже не входит в явном виде периодический потенциал $V(\mathbf{r})$. Для этого введен новый эквивалентный оператор Гамильтона вместо оператора кинетической энергии для свободных электронов. Это уравнение точно указывает на свойства квазичастицы — электрона в кристалле. Периодический потенциал включен в свойства электрона. Волновой пакет электрона ведет себя в электрическом поле как свободная частица с зарядом $-e$ и с дисперсионным соотношением $E_n(\mathbf{k})$ между энергией и волновым вектором. Соотношение $E_n(\mathbf{k})$ заменило теперь выражение $E = \hbar^2 k^2 / 2m$ для свободных электронов, а вторая производная функции $E_n(\mathbf{k})$ (см. (20.11)) заменила обратную массу свободного электрона.

При выводе (21.13) мы ограничились случаем постоянного электрического поля. Соответствующее выражение получается и для более общего случая — присутствия электрического и магнитного полей. Однако по-прежнему предпосылкой остается, наряду с отсутствием межзонных переходов, и ограничение слабыми магнит-

ными полями. При возрастании магнитного поля, как и в случае свободных электронов, будет происходить расщепление зонной структуры на «магнитные подуровни». Однако получающиеся в этом случае соотношения настолько сложны, что мы не хотим здесь на них останавливаться. Мы еще вернемся к этому в § 23.

Знание функции зонной структуры оказывается, таким образом, достаточным для вычисления движения электрона в кристалле под действием внешних сил. Для теории всех процессов взаимодействия, которые испытывает электрон в твердом теле, необходимо знание его зонной структуры.

Для наглядного описания движения электронов в кристалле метод эффективной массы имеет ограниченное значение. Изменение k -вектора электрона во времени связано с непрерывным изменением его эффективной массы. Только в случае, когда отступления зонной структуры от приближения свободных электронов малы, получаются простые соотношения. Это часто имеет место, в особенности вблизи экстремума энергии в зоне, где разложение функции $E_n(k)$ вблизи экстремальной точки может привести к квадратичной зависимости $E \sim k^2$. Тогда эффективная масса постоянна и движение электрона сходно с движением свободного электрона. Этот граничный случай, чрезвычайно важный для теории полупроводников, называется *приближением эффективной массы*. Здесь оператор $E_n(-i \text{ grad})$ может быть заменен оператором вида $(-\hbar^2/2m^*) \Delta^2$.

Обратимся вновь к движению электрона в кристалле в электрическом поле. Для этого рассмотрим электрон в зоне, изображенной на рис. 25. Пусть минимум зоны лежит при $k=0$ (точка A). В направлении компоненты k -вектора, параллельной электрическому полю, находятся точки B и B'

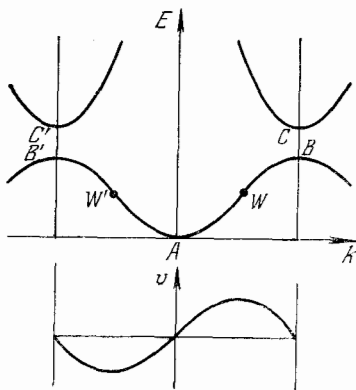


Рис. 25. К динамике электрона в энергетической зоне. Вверху: простая зона с минимумом в A , точками перегиба в W и W' и максимумами в B и B' . Кроме того, изображена нижняя часть второй зоны с минимумами в C и C' . Точки B и B' , как и точки C и C' , эквивалентны. Внизу: скорость электрона в нижней зоне в зависимости от k (схематически).

¹⁾ Обычно методом эффективной массы называют и тот случай, когда эффективная масса является не скаляром m^* , а тензором $m_{\alpha\beta}^{-1} = (1/\hbar^2) (\partial^2 E_n / \partial k_\alpha \partial k_\beta)$ из уравнения (20.11). В этом случае оператор $E_n(-i \text{ grad})$ может быть заменен оператором $(-\hbar^2/2) \sum_{\alpha, \beta} (1/m_{\alpha\beta}) (\partial/\partial x_\alpha) (\partial/\partial x_\beta)$. (Прим. ред.)

верхнего края зоны энергии, расположенные на границе зоны Бриллюэна. Над рассматриваемой зоной находится следующая зона с минимумами C, C' .

До включения электрического поля пусть электрон находится в состоянии $k=0$ и имеет скорость $v = (1/\hbar) \text{grad}_k E = 0$. В электрическом поле k -вектор электрона пробегает состояния с возрастающим k , пока в конце концов не достигнет точки B . На протяжении этого пути его скорость сначала возрастает, до точки перегиба W , и дальше падает снова, достигая нуля в точке B . Это падение скорости, несмотря на ускорение, вызываемое электрическим полем, конечно, означает, что действие решетки в этой области тормозит движение электрона сильнее, чем его ускоряет поле. В конце концов в точке B взаимодействие с решеткой полностью останавливает движение электрона (брэгговское отражение). Это влияние решетки описывается с помощью эффективной массы, которая равна второй производной энергии по k и выше точки перегиба — отрицательна! Но отрицательная (инертная) масса как раз и означает торможение в ускоряющем поле.

Когда k -вектор электрона достигает B , он покидает зону Бриллюэна. В использованной нами схеме повторяющихся зон он попадает в соседнюю зону. Так как функция $E(k)$ периодична, то мы можем описывать электрон с помощью эквивалентной k -точки, которая, выйдя из точки B' , движется в точке A . Таким образом, изменение k -вектора во времени мы можем описывать как периодическое явление, при котором точка k движется от B' через A к B , дальше перескакивает в B' и т. д. При этом энергия электрона колеблется между $E(A)$ и $E(B) = E(B')$. В геометрическом пространстве с этим также связано колебание, так как скорость $v \left(\sim \frac{dE}{dk} \right)$ периодически меняет свой знак.

Такое колебание, конечно, никогда не наблюдается, так как электрон в кристалле взаимодействует не только с внешними силами, но также и с колебаниями решетки. Последние вызывают процессы изменения его энергии и импульса (испускание фононов, ср. с гл. VIII), так что между двумя такими процессами электрон пробегает только короткие отрезки по оси k (рис. 25).

Тем не менее приведенное обсуждение существенно, так как в твердом теле зона занята не одним электроном, а всегда заполнена большим числом электронов. Как и в случае свободных электронов (рис. 6), сфера Ферми, заполненная электронами, перемещается как целое в k -пространстве. Так как и скорость, и эффективная масса зависят от k , то средняя скорость не линейно растет с k и эффективная масса не остается постоянной. Это делается особенно заметным, если вычислять ток, переносимый электронами. Рассмотрим сначала граничный случай целиком заполненной зоны. Все состояния остаются занятыми электронами независимо

от изменения во времени всех $\mathbf{k}$ -векторов. По теореме Крамерса (20.20) для каждого состояния $\mathbf{k}$ существует состояние $-\mathbf{k}$, поэтому средняя скорость совокупности электронов остается равной нулю. *Целиком заполненная зона не дает вклада в электрический ток.*

Этот результат одновременно означает, что сумма всех скоростей $\mathbf{v}(\mathbf{k})$ по всем $\mathbf{k}$ -состояниям в зоне равна нулю. Пусть теперь в зоне заняты состояния $\mathbf{k}_1$ и свободны состояния $\mathbf{k}_2$. Из этого следует:

$$I = -e \sum_{\mathbf{k}_1} \mathbf{v}(\mathbf{k}_1) = +e \sum_{\mathbf{k}_2} \mathbf{v}(\mathbf{k}_2). \quad (21.14)$$

Ток, переносимый электронами в состояниях $\mathbf{k}_1$, следовательно, равен току фиктивных положительно заряженных частиц, которые находятся в состояниях $\mathbf{k}_2$. Это соображение существенно для случая, когда зона почти заполнена. Пусть свободные состояния находятся в области, для которой справедливо приближение

$$E = E_0 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0} = E_0 - \frac{\hbar^2 k^2}{|2m_0|}. \quad (21.15)$$

Здесь индекс 0 указывает на верхний край зоны. В этой области эффективная масса m_0 отрицательна! Рассмотрим теперь одну из фиктивных положительно заряженных частиц. Ее ускорение в электрическом поле E

$$\dot{\mathbf{v}} = \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\hbar} \text{grad}_{\mathbf{k}} E \right) = - \frac{1}{|m_0|} \hbar \dot{\mathbf{k}} = \frac{e}{|m_0|} E. \quad (21.16)$$

Но это как раз соотношение для ускорения положительно заряженной частицы с положительной массой $|m_0|$. Если мы теперь хотим ток, переносимый большим числом электронов в состояниях $\mathbf{k}_1$, выразить через ток небольшого числа фиктивных частиц в состояниях $\mathbf{k}_2$, то мы должны этим частицам наряду с *положительным зарядом* приписать также и *положительную эффективную массу*.

Такие фиктивные носители заряда носят название *дырок*. Они играют существенную роль, в особенности в полупроводниках. Дырки простым способом описывают движение большого числа электронов в кристалле при почти заполненной зоне. Они являются *квазичастицами* в том же смысле, как электроны в кристалле.

Мы уже ввели в § 5 понятие дырок при возбуждении пар. Там мы под дыркой понимали свободное состояние в ранее целиком заполненной сфере Ферми. Здесь дырка является свободным состоянием в ранее целиком заполненной зоне (электрон — в ранее свободной зоне, дырка — в ранее заполненной зоне). Двухчастичное

возбуждение, следовательно, возможно и при зонной модели. Мы к этому вернемся в гл. VII.

Закончим этот параграф замечанием о приближении (21.12), в котором мы построили волновой пакет, описывающий электрон, только из блоховских состояний одной зоны. Примесь из блоховских функций других зон означает возможность переходов электронов в другую зону под влиянием электрического поля. Этот эффект называется *внутренней эмиссией в сильном поле* или часто — *эффектом Зинера*. Для пояснения этого явления рассмотрим, наряду с рис. 25, и рис. 26.

На рис. 26 к энергии электрона в зонной модели прибавлена его электростатическая энергия в электрическом поле. В постоянном электрическом поле электростатическая энергия линейно зависит от координаты, поэтому к оси энергий добавлена пространственная ось. В таком представлении зоны оказываются наклонными. Пространственные осцилляции, связанные с осцилляциями между E_A и E_B , на рис. 26 будут изображаться периодическим движением между точками A и B . Когда электрон достигает точки B ,

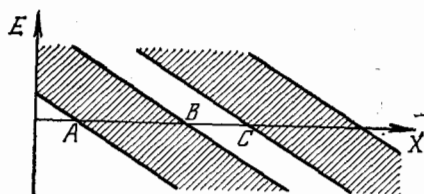


Рис. 26. Если к энергии зонной модели прибавить электростатическую энергию постоянного электрического поля, то зоны на диаграмме зависимости E от x оказываются наклонными. Электрон, перемещающийся из A в B , будет либо отражен обратно в зону, либо в результате туннельного эффекта переброшен в следующую, более высокую зону.

то он отражается обратно в точку A . Из рис. 26 видно, что, кроме того, существует некоторая вероятность туннелирования через запрещенную зону из точки B в точку C . Из рис. 25 видно, что, наряду с отражением из точки B в точку B' , существует возможность перехода в C . Для того чтобы вычислить вероятность перехода из B и C , т. е. прозрачность потенциального барьера между B и C , надо знать волновые функции по обе стороны барьера

Для этого возможны различные приближения, которые мы, однако, не будем рассматривать подробно. Вероятность туннелирования, конечно, зависит от расстояния BC , которое растет при увеличении ширины запрещенной зоны и уменьшении электрического поля (меньший наклон зон на рис. 26). В согласии с этим вероятность перехода имеет вид

$$w(B \rightarrow C) \sim \exp\left(-\frac{cE_G^{3/2}}{|E|}\right), \quad (21.17)$$

где константа c содержит эффективные массы на краях обеих зон.

В приведенных рассуждениях мы исключили из рассмотрения магнитное поле, так как для динамики электронов в кристалле гораздо важнее изменение энергии электронов за счет их ускорения в электрическом поле. В магнитном поле $\mathbf{k}$ -вектор электронов движется по поверхности постоянной энергии. Это важно для определения контуров энергетических поверхностей в зоне Бриллюэна, и мы этим займемся в § 23.

§ 22. Плотность состояний в зонной модели

В конце § 20 мы видели, что и в зонной модели плотность состояний (на зону) в $\mathbf{k}$ -пространстве задается выражением

$$z(\mathbf{k}) d\tau_{\mathbf{k}} = \frac{2}{(2\pi)^3} d\tau_{\mathbf{k}}. \quad (22.1)$$

Важнее «плотность состояний в энергетической шкале», т. е. число состояний в заданном интервале энергий, рассчитанное на объем основной области. Мы получим их следующим образом.

Рассмотрим энергетическую зону с минимумом в точке $\mathbf{k} = 0$. Для случая, когда зона имеет минимумы энергии в других точках $\mathbf{k}$ -пространства, доказательство легко видоизменяется. Число состояний с энергией, меньшей некоторой заданной энергии E_0 , равно $z(\mathbf{k})$, помноженному на объем области зоны Бриллюэна, заключенной под поверхностью $E = E_0$:

$$Z(E_0) = \int_{E_{\min}}^{E_0} z(E) dE = \int_{E_0} z(\mathbf{k}) d\tau_{\mathbf{k}}. \quad (22.2)$$

Интегрирование по $\mathbf{k}$ можно разделить на интегрирование по энергии и на интегрирование по поверхности постоянной энергии (некоторой зоны n):

$$Z_n(E_0) = \int_{E_{\min}}^{E_0} \int_{E=\text{const}} \frac{dE_n df}{|\text{grad}_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k})|} \frac{2}{(2\pi)^3}. \quad (22.3)$$

Из сравнения (22.2) с (22.3) следует для искомой плотности состояний

$$z_n(E) dE = \left\{ \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{E=\text{const}} \frac{df}{|\text{grad}_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k})|} \right\} dE, \quad (22.4)$$

т. е. $z_n(E)$ задано, если известна зонная структура $E_n(\mathbf{k})$ для данной полосы энергий.

Энергетические зоны могут *перекрываться*. Это значит: состояние самой высокой энергии n -й зоны может лежать выше, чем состояние самой низкой энергии следующей, $(n+1)$ -й зоны. В этом

случае состояния с равными энергиями складываются. Полная плотность состояний тогда получается из (22.4) суммированием по n .

Это схематически изображено на рис. 27. Три зоны по энергиям следуют одна за другой, зоны A и B перекрываются, тогда как между зонами B и C лежит энергетическая область без разрешенных состояний (*запрещенная зона*). Примеры для плотности состояний приведены дальше на рис. 35 и 38.

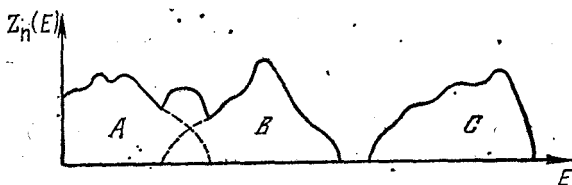


Рис. 27. Плотность состояний (схематически) для перекрывающихся зон и для зон, разделенных запрещенной зоной.

С помощью плотности состояний и распределения Ферми (6.10) мы можем определить распределение электронов в твердом теле $n(E)dE$. При $T=0$ все состояния, лежащие ниже граничной энергии E_F , будут заняты, все вышележащие состояния будут свободны. При $T \neq 0$ граница между занятыми и свободными состояниями будет размыта.

Все полосы энергий, представляющие замкнутые электронные оболочки единичных атомов (глубокие зоны), всегда целиком заполнены электронами. За этими зонами следует зона, содержащая валентные электроны (*валентная зона*). Для граничного состояния при $T=0$ мы различаем два случая.

а) Валентная зона целиком заполнена валентными электронами. Между самым высоким состоянием валентной зоны и самым глубоким состоянием следующей, более высокой зоны — *зоны проводимости* — лежит запрещенная зона.

б) Валентная зона (или группа перекрывающихся валентных зон) не полностью заполнена. За последним заполненным состоянием непосредственно следует первое незаполненное состояние.

Из этого можно сразу же сделать следующие выводы об электрических свойствах твердого тела. Так как заполненная зона не приводит к проводимости, то в случае а) твердое тело ведет себя как *изолятор*, тогда как в случае б) проявляет *металлические свойства*. Между этими двумя граничными случаями расположен *полупроводник*. Он относится к случаю а). Однако, в противоположность изоляторам, у него энергетический зазор между валентной зоной и зоной проводимости настолько мал, что термического возбуждения достаточно, чтобы переводить электроны из валентной

зоны в зону проводимости. Иначе говоря, область, определяемая распределением Ферми, в которой в заметном количестве существуют занятые и свободные состояния по соседству друг с другом, больше, чем ширина запрещенной зоны.

У металлов энергия Ферми лежит внутри зоны или многих перекрывающихся между собой зон. При $T=0$, следовательно, поверхность $E=E_F$ будет в зоне Бриллюэна разделять занятые и свободные состояния (*поверхность Ферми*). При $T \neq 0$ форма поверхности Ферми также будет определять свойства металла.

У полупроводников, у которых имеется только небольшое число электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне, нас будет интересовать зонная структура вблизи экстремумов зоны проводимости и валентной зоны.

Для изоляторов на первом месте стоит изучение таких оптических явлений, при которых электроны перебрасываются из более низкой в более высокую зону. Для описания таких явлений (которые, конечно, важны и для полупроводников и металлов) необходимо детально знать зонную структуру многих зон.

§ 23. Зонная структура металлов. Поверхности Ферми

Мы выяснили значение зонной структуры для определения распределения электронов в твердом теле по энергиям и их поведения во внешних полях. После этого, в настоящем и следующем параграфах, мы приведем примеры структуры функции $E_n(\mathbf{k})$ в металлах и полупроводниках (изоляторах).

Функция $E_n(\mathbf{k})$ — многозначная периодическая функция в $\mathbf{k}$ -пространстве. Период изменения определяется зоной Бриллюэна. Свойствами симметрии зоны Бриллюэна определяются некоторые точки и линии внутри зоны и на ее поверхности. Для обсуждения свойств твердого тела часто достаточно знать зонную структуру в таких точках и вдоль таких линий. На рис. 28 показаны их обозначения для зон Бриллюэна четырех важнейших точечных решеток.

В последних параграфах мы представили появление зонной структуры, а следовательно и участков разрешенной и запрещенной энергий, следующих друг за другом, с помощью брэгговского отражения. Последнее вырезает отдельные области энергий из непрерывного спектра энергии свободных электронов. Другое возможное качественное объяснение исходит из дискретных уровней энергии свободных атомов и объясняет зоны расширением атомных термов при взаимодействии с кристаллической решеткой. При таком толковании каждая полоса зонной структуры должна соответствовать определенному терму свободного атома.

Это часто имеет место и говорит об s -, p - и d -зонах. На рис. 29, *а* схематически показано образование в натрии $3s$ - и $3p$ -зон. При больших постоянных решетки атомные термы расщепляются слабо.

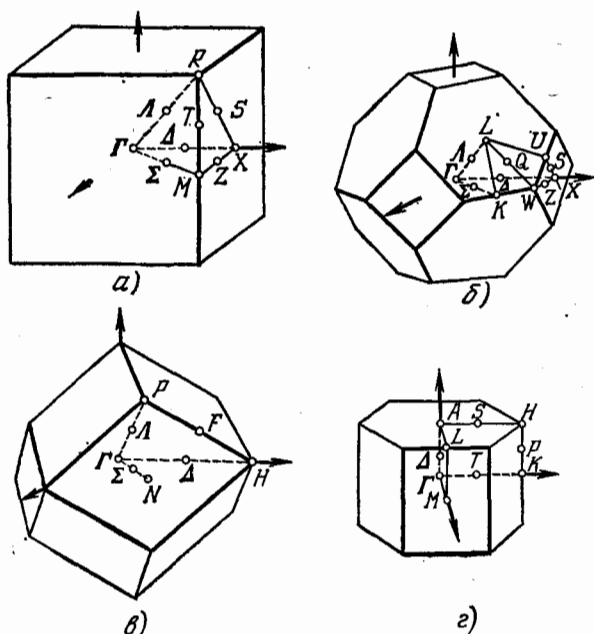


Рис. 28. Зоны Бриллюэна для решеток: а) простой кубической, б) кубической с центрированными гранями, в) объемноцентрированного куба и г) гексагональной. Указаны важнейшие точки и линии симметрии и их обозначения.

При сближении атомов полосы делаются все более широкими, и на расстоянии, соответствующем постоянной решетки натрия, зоны перекрываются. Это имеет место только тогда, когда в кристаллической решетке хотя бы приближенно сохраняются атомные состояния. Противоположным примером может служить алмаз, у которого s - и p -состояния свободного С-атома превращаются в кристалле в sp^3 -гибриды. Это происходит из-за направленных валентностей к четырем ближайшим соседям. В этом случае, как видно из рис. 29, б, зоны s и p остаются разделенными только при больших постоянных решетки. Затем следует область, в которой перекрываются обе зоны. Далее, из-за гибридизации, они вновь расщепляются на две разделенные зоны со смешанным s - и p -характером.

К этим вопросам мы еще вернемся в § 26, когда с помощью теории групп будем исследовать свойства симметрии волновых функций. Здесь эти замечания должны служить только для того,

чтобы сопоставить некоторые зоны обсуждаемых зонных структур с атомными термами. Это, во всяком случае, может нам помочь находить аргументы в пользу того, является ли заданное твердое тело металлом или изолятором (полупроводником). В обоих примерах, приведенных на рис. 29, очевидно, что натрий должен быть металлом, а алмаз, наоборот, — изолятором. Натрий даже в случае,

если бы в нем не перекрывались s - и p -зоны, был бы металлом. Так как $3s$ -уровень свободного атома содержит только один электрон, то и в s -зоне будет занята только половина состояний. В алмазе перекрытая $2s/2p$ -зона расщепляет-

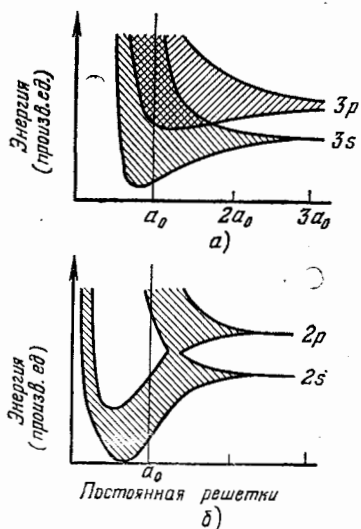


Рис. 29. Образование зонной структуры из дискретных уровней изолированных атомов при их сближении до образования кристалла. а) Из s - и p -уровней в натрии образуются s - и p -зоны, которые в кристалле перекрываются. б) В алмазе при сближении атомов s - и p -термы перестраиваются в равнозначные sp^3 -состояния. Появляются две зоны, разделенные запрещенной зоной. (Схематично, по Слэтеру или Хунду и Мровка.)

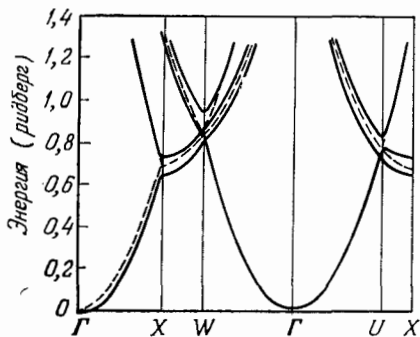


Рис. 30. Валентные зоны алюминия. (По Харрисону [10].)

ся на две, которые содержат каждая половину общего числа состояний, т. е. четыре состояния на атом. Четыре валентных электрона углерода как раз заполняют нижнюю из двух зон.

Обратимся теперь к зонной структуре некоторых важнейших металлов. Если мы остановимся сначала на *одновалентных щелочных металлах*, то обнаружим у них сравнительно простую структуру валентной зоны. Форма поверхности Ферми у них близка к сферической, поэтому приближение свободных электронов пра-

вомочно. При переходе от Li через Na, K к более тяжелым щелочным металлам зоны d -электронов (d -зоны) сдвигаются все выше и влияют на форму поверхности Ферми.

У *многовалентных металлов* часто тоже обнаруживаются очень простые соотношения. В качестве характерного примера приведем зонную структуру алюминия. На рис. 30 показаны эти структуры вдоль главных линий симметрии зоны Бриллюэна (ср. рис. 28, б). Пунктирными линиями показаны зоны, которые можно было бы ожидать, если бы валентные электроны ($3s$ - и $3p$ -электроны свободных атомов) были полностью свободными. Здесь не видно никакой связи с термами изолированных атомов. Эти явления, характерные для многих металлов (электроны внутренних оболочек в заполненных зонах, которые могут быть сопоставлены атомным термам; валентные электроны практически свободны), мы сможем истолковать в § 28.

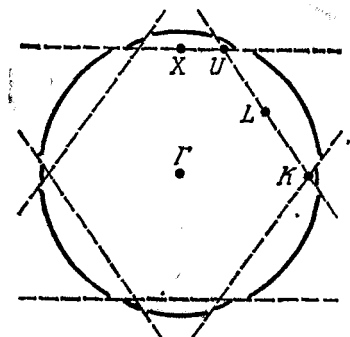


Рис. 31. Сфера Ферми у алюминия проходит через вторую, третью и четвертую зоны Бриллюэна. Ее форма слегка искажена по сравнению со случаем свободных электронов только вблизи брэгговского отражения. (По Харрисону [10].)

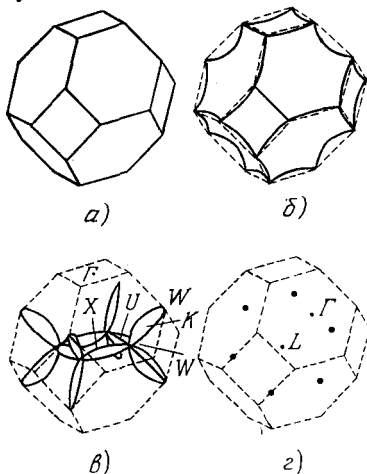


Рис. 32. Приведение сферы Ферми алюминия к первой зоне Бриллюэна. (Искажение сферы вблизи брэгговского отражения опущено.) Отдельные части рисунка от а) до г): приведение от первой до четвертой зоны (ср. рис. 31). Для того чтобы лучше показать поверхности Ферми на рис. в) и г), зоны Бриллюэна в повторяющейся зонной схеме смещены на половину вектора обратной решетки. (По Харрисону [10].)

Несмотря на это, поверхности Ферми в алюминии очень сложны. Это происходит потому, что примерно сферическая поверхность Ферми в расширенной зонной схеме лежит вне первой зоны Бриллюэна. На рис. 31 это показано в сечении в k -пространстве,

в котором вблизи центральной точки Γ лежат точки X , U , L и K (рис. 28, б). Круговое сечение ферми-сферы свободных электронов незначительно искажено только вблизи точек брэгговского отражения, однако сфера Ферми пересекает 2, 3 и 4 зоны Бриллюэна. Если привести эти зоны к первой зоне, то получатся поверхности Ферми, представленные на рис. 32. Первая зона целиком заполнена электронами. Вторая зона содержит электроны только вне (1) отмеченной поверхности Ферми, третья зона — только внутри сигарообразных поверхностей. В четвертой зоне электронами заполнено уже только небольшое пространство (электронные карманы).

При построении этого рисунка была использована сфера Ферми свободных электронов. Малые искажения, связанные с брэгговским отражением, не приняты во внимание. Ниже мы увидим, что форма этих поверхностей Ферми, полученных приведением к 1-й зоне сферы Ферми свободных электронов, в большой мере определима. При этом появилась терминология для обозначения ферми-поверхностей по признаку их разнообразной формы: иглы, сигары, линзы, четырехкрылые бабочки и т. д.

Множество линий в 3-й зоне, показанное на рис. 32, в, касается поверхности зоны. В повторяющейся зонной схеме k -пространство оказывается пронизанным сеткой связанных между собой поверхностей Ферми. Особенно отчетливо эта связь видна у ферми-поверхностей в меди (рис. 33). Эти поверхности внутри зоны Бриллюэна, изображенной на рис. 28, б, — сферы, которые слегка искажены вблизи от восьми шестиугольников. Вблизи этих мест в повторяющейся зонной схеме они связаны со сферами соседних зон.

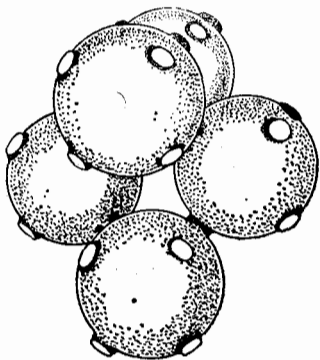


Рис. 33. Поверхности Ферми у меди в повторяющейся зонной схеме. (По Макинтошу [56].)

В качестве последнего примера рассмотрим *переходные металлы*. Они отличаются от рассмотренных до сих пор примеров тем, что у них не заполнены d -оболочки. Рис. 34 показывает зонную структуру никеля вдоль важнейших линий симметрии зоны Бриллюэна. Выходящие из Γ кривые являются параболами, которые продолжают выше энергии E_F . Они изображают зону $4s$ -электронов. На нее наслаивается большое число перекрывающихся d -зон. Энергия Ферми тесно примыкает к верхнему краю самой высокой d -зоны. На рис. 35 показана плотность состояний в области d -зон. Здесь видна сложная структура наслоений большого числа узких зон. Выше d -зон остается только плотность состояний $4s$ -зоны.

Можно с хорошим приближением принять, что все переходные металлы имеют примерно одинаковую зонную структуру и притом

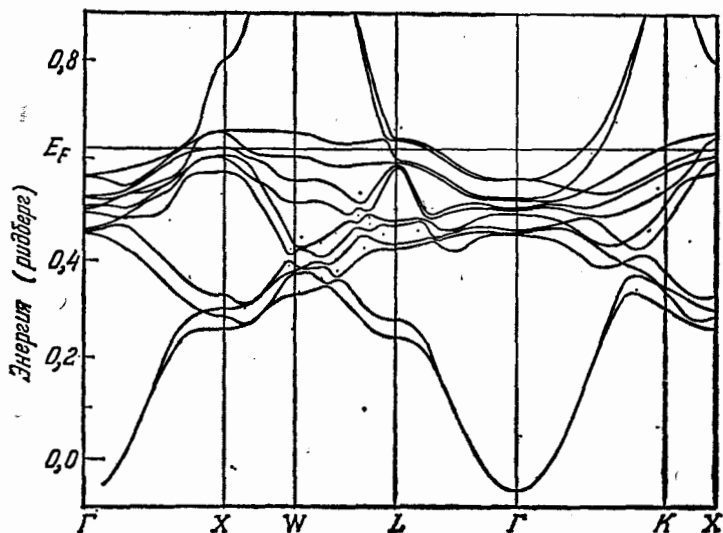


Рис. 34. Зонная структура никеля. (По Цорнбергу (Phys. Rev. B1, 244, 1970).)

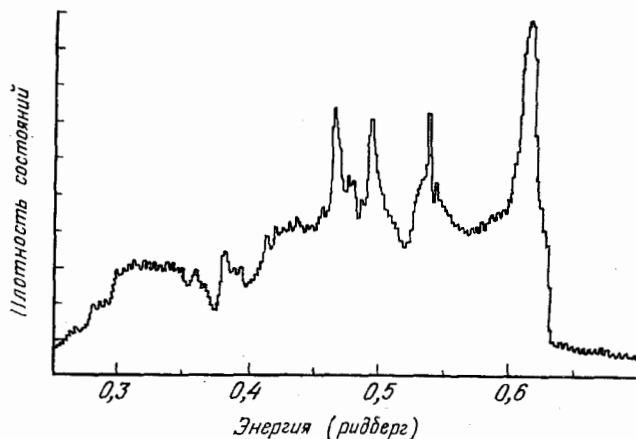


Рис. 35. Плотность состояний в никеле в области d -зон. (По Цорнбергу (там же).)

одинаковый вид распределения плотности состояний. Разница между Fe, Co и Ni (и далее Cu) заключается только в разной степени заполнения зон. У Fe большая часть d -зон свободна, у

Ni — только небольшая часть, тогда как у Si граница Ферми лежит в 4s-зоне. К этому мы еще вернемся в § 41.

Все важнейшие методы экспериментального определения формы поверхности Ферми основываются на изучении движения электронов в магнитном поле, так как это движение всегда происходит на поверхности постоянной энергии. О других методах определения см. литературу, приведенную в конце параграфа. Мы обсудим здесь только важнейший метод — эффект де Гааза — ван Альфена. В § 9 мы уже рассмотрели суть этого эффекта на примере свободных электронов. Нам остается только установить, как изменятся соотношения этого параграфа, если электроны движутся в плоскости, перпендикулярной магнитному полю, не по окружностям, а по произвольным орбитам.

Начнем с электрона, движущегося по произвольной орбите в k -пространстве. Примем только, что орбита плоская и лежит на поверхности постоянной энергии. Обегаемая при этом площадь F_k определяется из выражения

$$F_k = \int_0^E dE' \oint_{E'=\text{const}} \frac{dk}{|\text{grad}_k E'|_{\perp}}. \quad (23.1)$$

Частота обращения получается из

$$\hbar \dot{k} = \frac{e}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{B}, \quad \text{здесь } \hbar \dot{k} = \frac{e}{c} v_{\perp} B, \quad (23.2)$$

где k направлено вдоль орбиты, а $v_{\perp}$ — перпендикулярно к ней (и к магнитному полю). С помощью разделения переменных k и t и интегрирования получаем период T_c :

$$T_c = \frac{\hbar c}{eB} \oint \frac{dk}{v_{\perp}} = \frac{\hbar^2 c}{eB} \oint \frac{dk}{|\text{grad}_k E|_{\perp}}. \quad (23.3)$$

Сравнивая (23.1) с (23.3), находим частоту обращения (циклотронную частоту):

$$\omega_c = \frac{2\pi}{T_c} = \frac{2\pi eB}{\hbar^2 c} \left(\frac{dF_k}{dE} \right)^{-1}. \quad (23.4)$$

При $F_k = \pi k_{\perp}^2 = 2\pi mE/\hbar^2$ для свободных электронов она переходит в циклотронную частоту, определенную в § 8.

Рассмотрим теперь квантование этих орбит. По условию квантования Бора

$$\left| \oint \mathbf{p} \cdot d\mathbf{q} \right| = 2\pi \hbar (\nu + \gamma), \quad (23.5)$$

где γ — фазовая константа, для свободных электронов она принимает значение 1/2. Для импульса мы здесь имеем $\hbar \dot{k} + (e/c) \mathbf{A}$ и для пространственного вектора — радиус-вектор орбиты в геометрическом пространстве в плоскости, перпендикулярной магнитному

полно. Тогда для первой части интеграла получится

$$\oint \hbar \mathbf{k} \cdot d\mathbf{r}_\perp = \frac{e}{c} \oint (\mathbf{r} \times \mathbf{B}) \cdot d\mathbf{r}_\perp = -\frac{eB}{c} \oint \mathbf{r}_\perp \times d\mathbf{r} = -\frac{2eB}{c} F_r \quad (23.6)$$

и для второй части

$$\oint \frac{e}{c} \mathbf{A} \cdot d\mathbf{r}_\perp = \frac{e}{c} \int \text{rot } \mathbf{A} \cdot d\mathbf{f} = \frac{e}{c} B F_r, \quad (23.7)$$

и, следовательно, вместе

$$F_r = \frac{2\pi\hbar c}{eB} (\nu + \gamma). \quad (23.8)$$

Здесь F_r — площадь, заключенная внутри орбиты в геометрическом пространстве. С F_k величина F_r , по (23.2), связана множителем $(eB/\hbar c)^2$, так что

$$F_k = \frac{2\pi eB}{\hbar c} (\nu + \gamma). \quad (23.9)$$

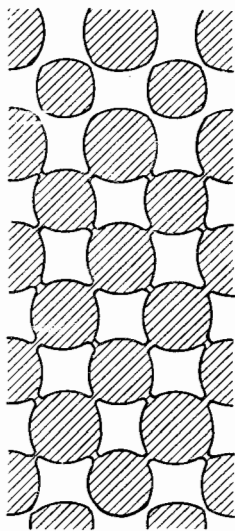
Вспомним теперь с помощью рис. 9 объяснение эффекта де Гааза—ван Альфена для свободных электронов. Непрерывное распределение состояний в $\mathbf{k}$ -пространстве стягивалось в магнитном поле в концентрические цилиндры. При этом площади сечений цилиндров были поверхностями орбит, допускаемых квантованием $F_k = \pi k_\perp^2$. Осцилляции магнитной восприимчивости появлялись именно тогда, когда поверхность одного из цилиндров пересекала сферу Ферми и находящиеся на ней электроны переходили в состояния соседней, глубже лежащей, поверхности цилиндра.

То же объяснение мы можем теперь перенести на случай поверхности Ферми любой формы. Квантованные поверхности F_k — уже не площади окружностей, но и поперечные сечения концентрических трубок — уже не круговые поверхности. Это, однако, ничего не изменяет в аргументации. Каждый раз, когда при возрастающем магнитном поле «трубка» покидает поверхность Ферми, наступает внезапное изменение свободной энергии и вместе с тем — намагничения. Период осцилляций де Гааза—ван Альфена определяется *экстремальным сечением поверхности Ферми* в направлении, перпендикулярном к магнитному полю. Рассматривая, например, рис. 33, мы, в зависимости от ориентации магнитного поля, обнаружим экстремальные орбиты разного вида. Важнейшие типы показаны на рис. 36. Для заданного направления может существовать много экстремальных орбит. Осцилляции в этом случае получаются наложением различных частот.

Все наши рассуждения ограничены *замкнутыми орбитами*. Наряду с ними могут существовать и открытые орбиты, которые в повторяющейся зонной схеме проходят через $\mathbf{k}$ -пространство.

Такой пример изображен на рис. 36. Для дальнейшего обсуждения поверхностей Ферми и экспериментальных методов их

Рис. 36. Поверхности Ферми у меди в повторяющейся зонной схеме на плоскости, слегка наклоненной по отношению к плоскости (001) в k -пространстве. Если магнитное поле направлено по нормали, то электроны движутся по линиям пересечения этой плоскости с поверхностью Ферми. Различают замкнутые орбиты, которые охватывают заполненные состояния (электронные орбиты) и охватывают свободные состояния (дырочные орбиты). Направления движения в обоих случаях противоположны. Наряду с этими двумя типами орбит на рисунке изображена открытая орбита. Экстремальные орбиты, которые проявляются в эффекте де Гааза—ван Альфена, здесь прежде всего круговые орбиты, окружающие сферы Ферми, и узкие перемычки, связывающие сферы Ферми друг с другом (орбиты «живота» или «бутылочного горла»), и дырочные орбиты, которые соприкасаются с четырьмя сферами («орбиты-розетки» или «орбиты собачьей кости»). (По Макинтошу [56].)



установления рекомендуем среди прочих обзоры Макинтоша в [56] и Шёнберга в [55], а также Харрисона [46, 92, 10] и Займана [21].

§ 24. Зонная структура полупроводников и изоляторов

После рассмотрения металлов обратимся к полупроводникам и изоляторам. Здесь мы можем быть более краткими, так как в настоящей серии уже издан один том, посвященный основам полупроводников [95].

На рис. 37 изображена зонная структура кремния, на рис. 38 — плотность состояний этого полупроводника. Вдоль основных осей симметрии — (зона Бриллюэна соответствует рис. 28, б) — мы видим большое число перекрывающихся отдельных зон, которые распадаются на две группы, разделенные запрещенной зоной. Нижняя группа образует отдельные части *валентной зоны*, верхняя — *зоны проводимости*. Ширина запрещенной зоны между самым высоким уровнем валентной зоны в точках Г и самым глубоким уровнем зоны проводимости на оси Δ несколько больше одного электронвольта. При низких температурах валентная зона целиком заполнена, зона проводимости полностью свободна. Тогда кремний ведет себя как изолятор. Из сравнения плотности состояний рис. 38 с зонной структурой ясно видно, что некоторые участки отдельных зон вносят особенно большой вклад в плотность состояний. Обсуждение этого вопроса, для которого важно

понятие о так называемых критических точках в плотности состояний, мы отложим до гл. IX. В ней мы обсудим оптические переходы между валентной зоной и зоной проводимости.

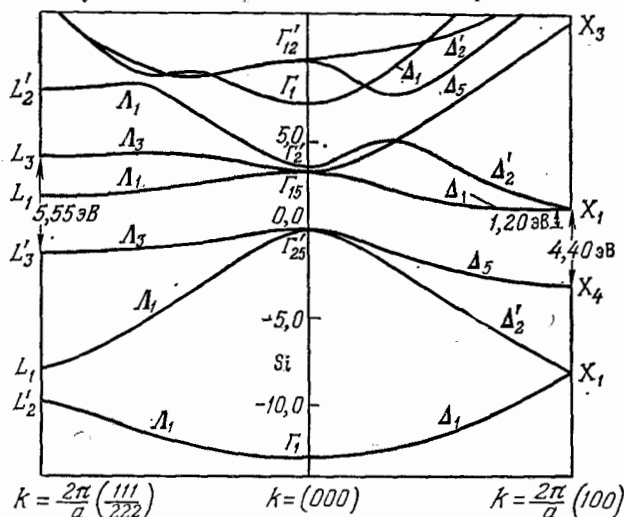


Рис. 37. Зонная структура кремния вдоль основных осей симметрии зоны Бриллюэна. Объяснение указанных символов симметрии см в § 26. (По Кардона и Поллаку (Phys. Rev. 142, 530, 1966).)

Мы уже раньше отмечали, что в полупроводниках наибольший интерес представляют области энергий вблизи верхнего края валентной зоны и нижнего края зоны проводимости, так как

в этих областях находятся состояния, которые в равновесии заняты электронами или соответственно дырками. Вблизи края зоны, следовательно вблизи экстремума функции $E_n(\mathbf{k})$, можно эту функцию разложить и, если ограничиться квадратичным членом, получить

$$E(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k}_0 + \mathbf{x}) = E(\mathbf{k}_0) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \frac{\partial^2 E}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} \kappa_\alpha \kappa_\beta, \quad (24.1)$$

где $\mathbf{k}_0$ соответствует экстремуму в зоне Бриллюэна. Множитель

при κ_α и κ_β во втором члене представляет собой как раз тензор эффективной массы уравнения (20.11). Таким образом, если можно ограничиться квадратичным членом разложения, то носители

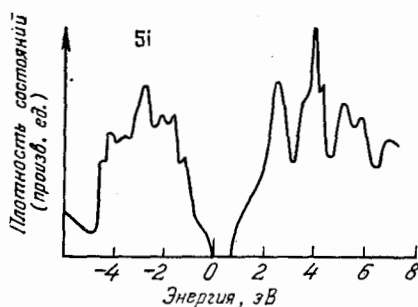


Рис. 38. Плотность состояний в кремнии. (По Крамеру, Томасу и Машке. Не опубликовано.)

тока (электроны или дырки) будут описываться постоянной эффективной массой, хотя, может быть, и зависящей от направления. Это приближение в теории полупроводников почти всегда допустимо. Поверхности постоянной энергии вблизи экстремума в этом случае — концентрические эллипсоиды. В особых случаях,

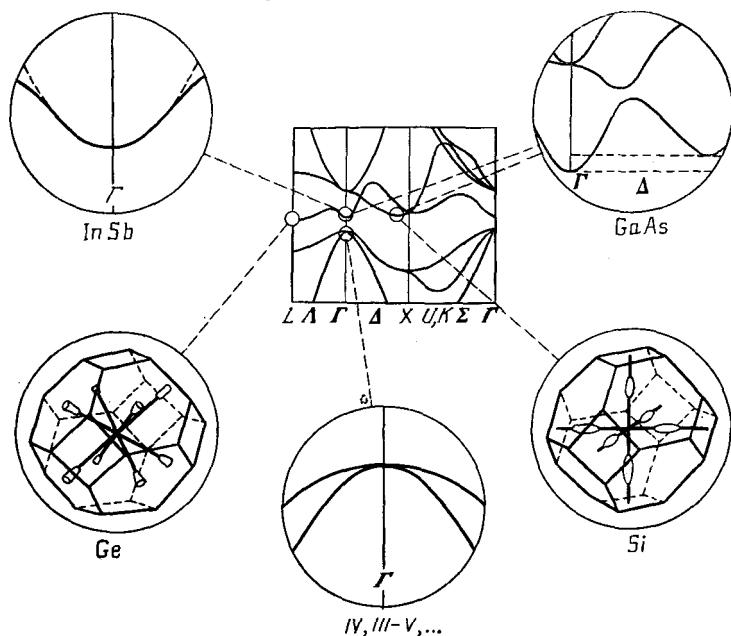


Рис. 39. Важнейшие детали зонной структуры полупроводника.

когда эффективная масса — скаляр, т. е. не зависит от направления, как это приближенно имеет место в точке $\mathbf{k} = 0$, теоретическое описание делается особенно простым¹⁾. Электроны тогда ведут себя как свободные электроны с постоянной скалярной эффективной массой, только отличающейся от массы m . То же справедливо и для дырок, которым, наряду с эффективной массой, надо приписать положительный заряд.

Эта чрезвычайно простая модель усложняется следующими возможностями (см. рис. 39). На этом рисунке в центре изображена зонная структура, сходная с изображенной на рис. 37, — в данном случае структура германия. Из этой структуры выделены некоторые области. Начнем с точки Γ , т. е. с центра зоны Бриллюэна. Если нижний край зоны проводимости лежит в этой точке (рис. наверху слева), то это соответствует изотропной параболической зоне. Это значит, что состояния описываются посто-

¹⁾ Это справедливо только для кубических кристаллов. (Прим. ред.)

янной, не зависящей от направления, эффективной массой. Только при возрастающей энергии зависимость $E(k)$ отстает от параболы, эффективная масса начинает зависеть от энергии.

Этот случай, например, реализуется в полупроводниковом соединении — антимониде индия.

Верхний край валентной зоны у многих полупроводников (полупроводники IV группы периодической системы и соединения III—V групп) лежит в точке $k=0$. Здесь, однако, две разные зоны имеют общий экстремум (рис. 39, средний внизу). Вблизи экстремума могут существовать дырки из обеих зон, которые, однако, в зависимости от зоны, будут иметь разные эффективные массы. Здесь, в рамках модели свободных носителей тока, надо одновременно учитывать два различных сорта дырок. Если экстремумы зоны лежат не в $k=0$, то из соображений симметрии (ср. со следующим параграфом) должно существовать некоторое число эквивалентных экстремумов. Поверхности постоянной энергии вблизи таких экстремумов, вообще говоря, должны быть эллипсоидами вращения. Такой случай, встречающийся в германии и кремнии, показан на рис. 39 снизу, слева и справа.

Остается еще обсудить рис. 39, верхний справа. Он показывает перекрытие двух отдельных зон с экстремумами при близких энергиях, но в различных точках зоны Бриллюэна. Здесь также приходится принимать два сорта носителей тока (электронов) с различными эффективными массами. Так как минимумы лежат на разной глубине по энергиям, то наиболее глубокий минимум будет уже при более низких температурах удерживать электроны из валентной зоны. Отношение концентраций обоих сортов электронов будет, таким образом, зависеть от температуры. Примером этого может служить арсенид галлия.

Важнейшим параметром у полупроводников является эффективная масса, т. е. вторая производная энергии по k -вектору. Поверхностей Ферми у полупроводников нет, так как энергия Ферми у них лежит в запрещенной зоне, между валентной зоной и зоной проводимости¹⁾. Для определения эффективных масс, как и в эффекте де Гааза — ван Альфена, используется орбита носителей тока в магнитном поле. При постоянной эффективной массе получаются круговые орбиты, частота обращения тогда есть циклотронная резонансная частота уравнения (8.7). Подробнее об этом можно найти в [95] и гл. IX. Наряду с этим, при изучении всех оптических переходов между занятыми и свободными состояниями зонной модели, интересна структура зоны проводи-

¹⁾ Определение уровня Ферми в полупроводниках см., например, Ансельм А. И. Введение в теорию полупроводников. — 2-е изд., перераб. — М.: Наука, 1978, с. 343. (Прим. ред.)

мости и валентной зоны во всей зоне Бриллюэна. Кроме зонной структуры интерес представляют вероятности переходов между отдельными состояниями. Для этого надо знать волновые функции для собственных значений $E_n(\mathbf{k})$ или по крайней мере их свойства симметрии.

§ 25. Следствия из инвариантности оператора Гамильтона по отношению к операциям симметрии пространственной группы

Внутри зоны Бриллюэна функция $E_n(\mathbf{k})$ обладает большим числом симметрий. Для того чтобы их охватить, сопоставим $\{\alpha | \mathbf{a}\}$ некоторые операторы, аналогично тому как мы в § 18 сопоставили $R_i = \{E | R_i\}$ операторы T_{R_i} :

$$S_{\{\alpha | \mathbf{a}\}} f(\mathbf{r}) = f(\{\alpha | \mathbf{a}\} \mathbf{r}) = f(\alpha \mathbf{r} + \mathbf{a}). \quad (25.1)$$

Таким образом, в соответствии с (15.4), получим¹⁾

$$S_{\{\alpha | \mathbf{a}\}} S_{\{\beta | \mathbf{b}\}} = S_{\{\alpha\beta | \alpha\mathbf{b} + \mathbf{a}\}}. \quad (25.2)$$

Оператор, обратный $S_{\{\alpha | \mathbf{a}\}}$, равен $S_{\{\alpha^{-1} | -\alpha^{-1}\mathbf{a}\}} = S_{\{\alpha^{-1} | -\alpha^{-1}\mathbf{a}\}}$, как это следует из (15.3).

Аналогично (15.5),

$$S_{\{\alpha | \mathbf{a}\}}^{-1} T_{R_i} S_{\{\alpha | \mathbf{a}\}} f(\mathbf{r}) = T_{\alpha^{-1} R_i} f(\mathbf{r}), \quad (25.3)$$

или

$$T_{R_i} S_{\{\alpha | \mathbf{a}\}} = S_{\{\alpha | \mathbf{a}\}} T_{\alpha^{-1} R_i}. \quad (25.4)$$

Учитывая, что скалярное произведение двух векторов не меняется, если оба вектора подвергаются ортогональному преобразованию ($\mathbf{k} \cdot \alpha^{-1} \mathbf{R}_i = \alpha \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i$), получим

$$\begin{aligned} T_{R_i} S_{\{\alpha | \mathbf{a}\}} \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) &= S_{\{\alpha | \mathbf{a}\}} T_{\alpha^{-1} R_i} \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \\ &= S_{\{\alpha | \mathbf{a}\}} e^{i\mathbf{k} \cdot \alpha^{-1} \mathbf{R}_i} \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = S_{\{\alpha | \mathbf{a}\}} e^{i\alpha \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \\ &= e^{i\alpha \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} S_{\{\alpha | \mathbf{a}\}} \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}). \end{aligned} \quad (25.5)$$

С другой стороны,

$$T_{R_i} \psi_n(\alpha \mathbf{k}, \mathbf{r}) = e^{i\alpha \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i} \psi_n(\alpha \mathbf{k}, \mathbf{r}). \quad (25.6)$$

Сравнивая (25.5) с (25.6), мы видим, что функции $S_{\{\alpha | \mathbf{a}\}} \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ и $\psi_n(\alpha \mathbf{k}, \mathbf{r})$ являются собственными функциями оператора T_{R_i} для одного и того же собственного значения $\exp(i\alpha \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i)$. Это

¹⁾ Мы исправили опьски в оригинале при изложении материала от (25.2) до (25.8). (Прим. ред.)

значит, что

$$\psi_n(\alpha \mathbf{k}, \mathbf{r}) = \lambda S_{\{\alpha | a\}} \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad |\lambda|^2 = 1. \quad (25.7)$$

В результате получим

$$\begin{aligned} E_n(\alpha \mathbf{k}) &= \langle \psi_n(\alpha \mathbf{k}, \mathbf{r}) | H | \psi_n(\alpha \mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle = \\ &= \langle S_{\{\alpha | a\}} \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | H | S_{\{\alpha | a\}} \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle = \\ &= \langle \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) | H | \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \rangle = E_n(\mathbf{k}). \end{aligned} \quad (25.8)$$

При переходе от второго равенства к третьему мы подвергли функцию и гамильтониан матричного элемента ортогональному преобразованию $S_{\{\alpha | a\}}^{-1}$ (относительно которого гамильтониан инвариантен).

Таким образом,

$$E_n(\mathbf{k}) = E_n(\alpha \mathbf{k}). \quad (25.9)$$

Этот важный результат показывает, что функция $E_n(\mathbf{k})$ в зоне Бриллюэна обладает полной симметрией точечной группы $\{\alpha | 0\}$ и в том случае, когда решетка не инвариантна по отношению к некоторым $\{\alpha | 0\}$. Здесь впервые проявляется значение точечной группы решетки независимо от свойств пространственной группы. Зона Бриллюэна, как отсюда видно, имеет тоже полную симметрию точечной группы.

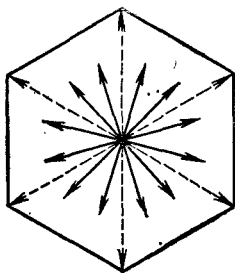


Рис. 40. Звезда двух $\mathbf{k}$ -векторов в гексагональной точечной решетке.

По (25.9) все векторы $\mathbf{k}' = \alpha \mathbf{k}$ приводят к одинаковым энергиям.

Совокупность всех векторов $\mathbf{k}'$ называют *звездой* $\mathbf{k}$. Если все $\mathbf{k}' = \alpha \mathbf{k}$ являются различными $\mathbf{k}$ -векторами, то $\mathbf{k}$ обозначают как *общую точку* в зоне Бриллюэна. В этом случае звезда $\mathbf{k}$ имеет столько «зубцов», сколько элементов содержит точечная группа.

Для дальнейшего рассмотрения важными являются точки симметрии и линии симметрии в зоне Бриллюэна, которые инвариантны по отношению к $\{\alpha | 0\}$. Если, например, вектор $\mathbf{k}$ инвариантен по отношению к n из g элементов точечной группы, то его звезда имеет (g/n) зубцов.

На рис. 40 показаны две звезды для различных $\mathbf{k}$ -векторов в зоне Бриллюэна гексагональной точечной решетки. Для $E_n(\mathbf{k})$ таким образом (в повторяющейся зонной схеме) имеются следующие симметрии:

$$E_n(\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k} + \mathbf{K}_m), \quad (25.10)$$

$$E_n(\mathbf{k}) = E_n(-\mathbf{k}), \quad (25.11)$$

$$E_n(\mathbf{k}) = E_n(\alpha \mathbf{k}). \quad (25.12)$$

Теорема Крамерса (25.11) содержится в (25.12), если точечная группа содержит инверсию I ($I\mathbf{k} = -\mathbf{k}$), т. е. только у кристаллов с центром инверсии. В противном случае (25.11) дает дополнительное утверждение, которое, как будет видно из последующих соображений, называют также симметрией, связанной с обращением времени.

§ 26. Неприводимые представления пространственных групп

Уравнения (25.10)—(25.12) содержат уже множество утверждений о свойствах симметрии зонной структуры, в частности о форме поверхностей постоянной энергии в зоне Бриллюэна. Наряду с качественными утверждениями они делают возможным существенное упрощение проблемы количественного определения структуры зоны. Они сводят область, в которой надо вычислять функцию $E_n(\mathbf{k})$, к части зоны Бриллюэна.

При этом возникают следующие вопросы:

1. Какой симметрией могут обладать волновые функции $|n\mathbf{k}\rangle$ и каково вырождение энергетических термов $E_n(\mathbf{k})$ при заданном $\mathbf{k}$ и заданной симметрии решетки?

Ответом на этот вопрос является *классификация собственных значений*, похожая на классификацию состояний в свободном атоме на s -, p -, d -, ...-состояния.

2. Пусть задан вырожденный уровень энергии при заданном $\mathbf{k}$. Остается ли вырождение неизменным, если перейти к соседнему значению $\mathbf{k} + \mathbf{\kappa}$, или уровень энергии при этом расщепляется?

Такая постановка вопроса аналогична вопросу о том, будет ли у атомной системы заданной симметрии сниматься вырождение при включении возмущения более низкой симметрии или останется прежним.

3. Пусть заданы два состояния при энергиях $E_n(\mathbf{k})$ и $E_{n'}(\mathbf{k}')$. Возможны ли переходы между этими двумя термами, связанными с матричным элементом взаимодействия $\langle \mathbf{k}' | L | \mathbf{k} \rangle$, или они запрещены из «соображений симметрии»?

Для ответа на эти вопросы требуются некоторые сведения из теории групп, специально о неприводимых представлениях конечных групп. Мы рассмотрим методы теории групп и их применения в физике твердого тела в Приложении Б. В этом параграфе мы приведем только краткое резюме представлений, наиболее важных для теории зонных моделей. Для более глубокого обсуждения ср. Приложение Б и приведенные в литературе работы [84—88].

Представлением группы называется совокупность матриц D_{ik} , которые однозначно сопоставляются элементам группы. Это означает: из $AB = C$ следует $D(A)D(B) = D(C)$. Сопоставление не

требует одно-однозначности; это значит, что $D(M)D(N) = D(P)$ не требует $MN = P$.

С такими представлениями мы уже встречались в § 18. Представление трансляционной группы там «создавалось» с помощью «базиса» из f вырожденных ортогональных собственных функций ψ_{nk} . Мы видели, что с помощью преобразования базисных функций получаются новые эквивалентные представления. Среди них было отмечено одно представление, у которого все матрицы содержали только диагональные элементы.

Представление называется *приводимым*, если оно, с помощью преобразований, может быть переведено в другое эквивалентное представление, в котором все матрицы принимают форму

$$\begin{vmatrix} D^{(1)} & & & \\ & D^{(2)} & 0 & \\ & 0 & D^{(3)} & \\ & & & \dots \end{vmatrix}.$$

Все матричные элементы, кроме «блоков» $D^{(i)}$, расположенных по диагонали, должны быть нулями. В этом случае матрицы $D^{(i)}$ сами по себе образуют также представления группы. Говорят: D разлагается в *прямую сумму* $D = D^{(1)} \oplus D^{(2)} \oplus D^{(3)} \oplus \dots$ представлений меньшей размерности. $D^{(i)}$, которые дальше не могут быть разложены, образуют *неприводимые представления* группы.

Для представлений, построенных на базисе вырожденных собственных функций ψ_k , это означает, что уравнение

$$A\psi_k = \sum_{k'=1}^f D_{kk'}(A)\psi_{k'}, \quad k=1 \dots f, \quad (26.1)$$

может с помощью надлежащего выбора новых $\bar{\psi}_k$ быть приведено к виду

$$A\bar{\psi}_i = \sum_{\kappa_i=1}^{f_i} D_{i\kappa_i}^{(i)}(A)\bar{\psi}_{i\kappa_i}, \quad i=1 \dots n, \quad \kappa_i=1 \dots f_i, \quad \sum_i f_i = f. \quad (26.2)$$

Совокупность f вырожденных базисных функций $\bar{\psi}_k$ расщепляется на n отдельных совокупностей $\bar{\psi}_{k_i}$, так что операции A группы преобразуют $\bar{\psi}_{k_i}$ в линейные комбинации только $\bar{\psi}_{k_i}$. По отношению к операциям группы, следовательно, только $\bar{\psi}_{k_i}$ вырождены относительно друг друга. Преобразование представления трансляционной группы (18.5) и (18.8) при этом способе выражения означает сведение представлений λ к прямой сумме одномерных

представлений $\Lambda_{\text{жж}}$. Возможность этого преобразования вытекает из некоторой теоремы теории групп: абелева группа обладает только одномерными неприводимыми представлениями.

Следовательно, для вопросов, поставленных в начале этого параграфа, важно знать неприводимые представления группы свойств симметрии, которые относятся к состоянию $E_n(\mathbf{k})$ при заданном $\mathbf{k}$. Для этого нам потребуется ввести еще два понятия.

Под *классом* будем понимать все элементы A группы, которые получаются из элемента A' с помощью произведения $A = X^{-1}A'X$. При этом X должно пробегать все элементы группы. Можно показать, что всякая группа может быть однозначно разложена на классы.

Под *характером* χ матрицы представления понимают ее шпур, т. е. сумму всех диагональных элементов $\chi(A) = \sum_i D_{ii}(A)$. Все матрицы одного класса имеют одинаковый шпур и, следовательно, одинаковый характер.

Из теории групп следует:

1. Каждое приводимое представление с помощью преобразования может для всех элементов A быть приведено к прямой сумме в форме

$$D(A) = n_1 D^{(1)}(A) \oplus n_2 D^{(2)}(A) \oplus n_3 D^{(3)}(A) \oplus \dots,$$

где $D^{(i)}$ — неприводимые представления, n_i — целые числа.

2. Каждая конечная группа порядка g (состоящая из g элементов) имеет конечное число неприводимых представлений. Это число равно числу классов этой группы.

3. Сумма квадратов размерностей неприводимых представлений равна порядку группы:

$$\sum_{\alpha} n_{\alpha}^2 = g. \quad (26.3)$$

4. Для того чтобы представление было неприводимым, необходимо и достаточно условие

$$\sum_A |\chi(A)|^2 = g. \quad (26.4)$$

5. Для характеров неприводимых представлений справедливы условия ортогональности

$$\sum_A \chi_{\alpha}^*(A) \chi_{\beta}(A) = g \delta_{\alpha\beta}, \quad \sum_{\alpha} \chi_{\alpha}^*(A) \chi_{\alpha}(A') = \frac{g}{h_A} \delta_{AA'}, \quad (26.5)$$

где индексы α и β обозначают различные представления одной группы и h_A — число элементов класса A .

Эти соотношения достаточны для определения числа неприводимых представлений данной (конечной) группы, для получе-

ния всех характеров всех неприводимых представлений и для определения свойств симметрии базисных функций, соответствующих неприводимому представлению. Теперь, в принципе, могут быть получены ответы на все вопросы, поставленные в начале этого параграфа.

Группа трансляционных операторов T_{R_l} (при циклических граничных условиях) конечна и порядка N . Так как T_{R_l} коммутативны, то $T_{R_m}^{-1} T_{R_l} T_{R_m} = T_{R_l}$ для произвольных T_{R_m} . Каждый элемент, следовательно, сам представляет собой класс. Имеется N классов и, следовательно, также N неприводимых представлений. Вид этих представлений легко установить, если принять во внимание, что вследствие $R_l = l_1 a_1 + l_2 a_2 + l_3 a_3$ справедливо и $T_{R_l} = T_{a_1}^{l_1} T_{a_2}^{l_2} T_{a_3}^{l_3}$. Группа трансляций, следовательно, может рассматриваться как произведение групп «трансляций в направлении a_i ». Каждая такая группа имеет N_i элементов $T_{a_i}^{l_i}$, где $l_i = 0, 1, \dots, N_i - 1$. При циклических граничных условиях должно выполняться $(T_{a_i}^{l_i})^{N_i} = E$. Так как неприводимые представления T_{a_i} одномерны, т. е. являются числами, то для них $D(T_{a_i}^{l_i})^{N_i} = 1$. Это может осуществляться N различными способами:

$$D(T_{a_i}^{l_i}) = \left(e^{\frac{2\pi i n_i l_i}{N_i}} \right)^{l_i} \quad (26.6)$$

с $n_i = 1 \dots N_i$ и

$$D(T_{R_l}) = e^{2\pi i \left(\frac{n_1 l_1}{N_1} + \frac{n_2 l_2}{N_2} + \frac{n_3 l_3}{N_3} \right)}. \quad (26.7)$$

По (20.17) и (17.4) это идентично выражению

$$D(T_{R_l}) = e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_l}, \quad (26.8)$$

где $\mathbf{k}$ может принимать $N = N_1 N_2 N_3$ различных значений. Таким образом, блоховский множитель $\exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_l)$ есть не что иное, как неприводимое представление группы трансляций.

Обратимся теперь к неприводимым представлениям пространственной группы. Ограничимся, однако, при этом только самыми главными фактами, которые понадобятся для общих утверждений.

В заключительном выражении (25.9) мы рассмотрели звезду вектора $\mathbf{k}$ как совокупность векторов $\mathbf{k}_i$, получающихся из вектора $\mathbf{k}$ применением элементов точечной группы $\{\alpha | 0\}$. Если точечная группа имеет g элементов и звезда n различных векторов $\mathbf{k}_i = \alpha \mathbf{k}$, то точечная группа может быть разделена на n частей из g/n элементов, которые переводят $\mathbf{k}$ в определенные $\mathbf{k}_i$

через выражение $\beta_i \mathbf{k} = \mathbf{k}_i$. Первоначально это справедливо только для точек в зоне Бриллюэна. На поверхности зоны Бриллюэна, однако, лежат пары эквивалентных точек, отличающиеся только на величину вектора обратной решетки $\mathbf{K}_m$. Условие для β_i можно записать точнее: $\beta_i \mathbf{k} = \mathbf{k}_i + \mathbf{K}_m$. Среди набора $\{\beta_i | 0\}$ имеется один набор $\{\beta | 0\}$, который оставляет $\mathbf{k}$ инвариантным с точностью до вектора обратной решетки $\mathbf{K}_m$. Мы определим в качестве *группы вектора $\mathbf{k}$* операции $\{\beta | \mathbf{b}\}$ из $\{\alpha | \mathbf{a}\}$, для элементов вращения которых

$$\beta \mathbf{k} = \mathbf{k} + \mathbf{K}_m. \quad (26.9)$$

В качестве примера назовем: а) для произвольной точки в зоне Бриллюэна группа вектора $\mathbf{k}$ содержит только примитивные трансляции; б) для $\mathbf{k} = 0$ группа $\mathbf{k}$ инвариантна по отношению ко всем $\{\alpha | 0\}$ и является полной пространственной группой.

Группа вектора $\mathbf{k}$ всегда является подгруппой пространственной группы. К векторам звезды $\mathbf{k}_i$ тогда будут относиться другие элементы пространственной группы, которые получаются из подгруппы применением вращения β_i .

Для точек внутри зоны Бриллюэна неприводимые представления группы вектора $\mathbf{k}$ даются выражением

$$D(\{\beta | \mathbf{b}\}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{b}} D(\beta), \quad (26.10)$$

где $D(\beta)$ есть неприводимое представление точечной группы β и $\mathbf{b}$ включает примитивные и непримитивные трансляции. Доказать это просто, если принять во внимание, что так как $\mathbf{k} \cdot \mathbf{b}' = = \beta^{-1} \mathbf{k} \cdot \mathbf{b}' = \mathbf{k} \cdot \beta \mathbf{b}'$, то

$$\begin{aligned} D(\{\beta | \mathbf{b}\}) D(\{\beta' | \mathbf{b}'\}) &= e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{b}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{b}'} D(\beta) D(\beta') = e^{i(\mathbf{b} + \beta \mathbf{b}') \cdot \mathbf{k}} D(\beta \beta') = \\ &= D(\{\beta \beta' | \mathbf{b} + \beta \mathbf{b}'\}) = D(\{\beta | \mathbf{b}\} \{\beta' | \mathbf{b}'\}). \end{aligned} \quad (26.11)$$

Тем самым, матрицы (26.10) удовлетворяют тем же правилам перемножения, как и сама пространственная группа. Неприводимость представления следует из предположения о неприводимости $D(\beta)$. Для $\mathbf{k}$ -векторов на поверхности зоны Бриллюэна ($\mathbf{K}_m \neq 0$) выражение (26.11) можно доказать, только если пространственная группа симморфна, т. е. не содержит непримитивных трансляций. Именно тогда $\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_i = \beta^{-1}(\mathbf{k} + \mathbf{K}_m) \cdot \mathbf{R}_i = \mathbf{k} \cdot \beta \mathbf{R}_i + \mathbf{K}_m \cdot \beta \mathbf{R}_i = \mathbf{k} \cdot \beta \mathbf{R}_i +$ целое кратное 2π .

Для несимморфных групп возникают трудности, которые выходят за рамки настоящего рассмотрения. По этому и другим вопросам данного параграфа см. Костер [57.5].

Уравнение (26.10) дает неприводимые представления для всех операторов $\{\beta | \mathbf{b}\}$ пространственной группы, которые относятся к группе вектора $\mathbf{k}$. Неохваченные $\{\alpha | \mathbf{a}\}$ относятся к операциям α точечной группы, которые переводят $\mathbf{k}$ в другие $\mathbf{k}_i$ -звезды. Относящиеся к этим $\{\alpha | \mathbf{a}\}$ неприводимые представления могут быть

сведены к представлениям $D(\{\beta|b\})$. На этих преобразованиях мы здесь не будем останавливаться подробнее, так как при дальнейшем обсуждении они нам не понадобятся. Для нас важно только, что все неприводимые представления пространственной группы для заданного вектора k (кроме упомянутого особого случая) определены через неприводимые представления трансляционной группы $e^{ik \cdot R_i}$ и точечной группы, относящейся к k .

Общие соображения, высказанные в настоящем параграфе, мы дополним следующими специальными сведениями, существенными для зонной модели:

1. Каждому состоянию $E_n(k)$ соответствует неприводимое представление. Размерности возможных неприводимых представлений для заданного k определяют возможное вырождение для этого k .

2. Так как собственные функции, относящиеся к определенному $E_n(k)$, являются базисными функциями соответствующего неприводимого представления, то знание неприводимых представлений дает также свойства преобразований, иначе говоря, симметрию $\psi_n(k, r)$.

3. Если перейти из точки k в соседнюю точку с меньшей симметрией ($k + \kappa$), то представление, которое было неприводимым в k , может быть в $k + \kappa$ приводимым. Вырожденный уровень в этом случае, при переходе от k к $k + \kappa$, расщепляется.

В твердом теле представления зонной структуры обозначаются символами (например, Γ_2 , Δ_5 , ...). Буквы при этом обозначают группу вектора k (см. рис. 28 и 37), индексы обозначают соответственные неприводимые представления. Уже сами эти символы дают обширную информацию о симметрии и вырождении волновых функций данного собственного значения.

Поясним это на примере гексагональной точечной решетки, которую мы уже использовали в качестве примера на рис. 17, 20, 21, 23 и 24. Теперь можно ответить на следующий вопрос. На рис. 24 мы сравнили между собой зонные структуры гексагональной точечной решетки для свободных и почти свободных электронов. При этом мы нашли, что для случая свободных электронов потенциал решетки приводит к снятию вырождения.

Можем ли мы из рассмотрения свойств симметрии предсказать, какие вырождения будут сняты и на сколько отдельных компонент расщепится вырожденный уровень?

Пространственная группа плоской гексагональной точечной решетки состоит из примитивных трансляций $\{E | n_1 a_1 + n_2 a_2\}$, оба a_i определены на рис. 17. К ним добавляются двенадцать операций точечной группы (обозначаемой C_{6v}), при которых шестиугольник остается инвариантным. Непримитивные трансляции отсутствуют. Пространственная группа, следовательно, симморфна: $\{\alpha | R_n\} = \{\alpha | 0\} \{E | R_n\}$.

Операции α (распределенные по классам) будут:

E — единичная операция,

C_2 — вращение на 180° вокруг центра шестиугольника,

C_3 — два вращения на $\pm 120^\circ$,

C_6 — два вращения на $\pm 60^\circ$,

σ — три зеркальных отражения от прямых, проходящих через любые противоположащие углы,

σ' — три зеркальных отражения от прямых, проходящих через середины двух любых противоположащих сторон.

Все это составляет двенадцать операций. Так как пространственная группа симморфна, то мы должны интересоваться только неприводимыми представлениями точечной группы $\{\alpha | 0\}$. Трансляции дают зону Бриллюэна, форму которой мы уже знаем. Точечная группа имеет шесть классов и, следовательно, шесть неприводимых представлений.

Из $\sum_{\alpha} n_{\alpha}^2 = 12$ (см. (26.3)) при целочисленных n_{α} следует, что имеются два неприводимых представления размерности 2 и четыре — размерности 1: $(2^2 + 2^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2 + 1^2) = 12$. Характеристики приведем в следующей таблице характеров:

	E	C_2	C_3	C_6	σ	σ'
D_1	1	1	1	1	1	1
D_2	1	1	1	1	-1	-1
D_3	1	-1	1	-1	-1	1
D_4	1	-1	1	-1	1	-1
D_5	2	-2	-1	1	0	0
D_6	2	2	-1	-1	0	0

Отсюда вытекают все интересующие нас выводы:

Группа k -вектора для центральной точки зоны Бриллюэна Γ ($k=0$) есть полная пространственная группа. Соответствующая ей точечная группа имеет представления от D_1 до D_6 , которые мы теперь обозначим от Γ_1 до Γ_6 . Термы $E_n(\Gamma)$ будут классифицироваться этими возможными типами симметрии. Уровни от Γ_1 до Γ_4 — невырожденные, Γ_5 и Γ_6 — дважды вырожденные.

Перейдем теперь к оси T (для обозначений ср. с рис. 24 и 41). k -вектор вдоль оси T имеет в качестве группы элементы E и σ . Они являются двумя классами и двумя одномерными представлениями. Вдоль оси T , следовательно, имеются только простые зоны. В точке K (конечная точка оси T) k имеет группу из операций симметрии E , C_3 (2) и σ (3). Четыре из этих операций переводят k в другой угол, который удален на K_m . Это дает три класса и столько же неприводимых представлений (два — размер-

ности 1 и одно — размерности 2). Для всех других точек в зоне Бриллюэна имеются только неприводимые представления размерности 1. В нашем простом примере, следовательно, только в Γ и K встречаются вырожденные уровни. Зоны, которые возникают из таких термов, расщепляются вдоль осей.

Анализ свойств симметрии волновых функций в точках Γ и K для свободных электронов (рис. 24 и 41) дает следующее: для

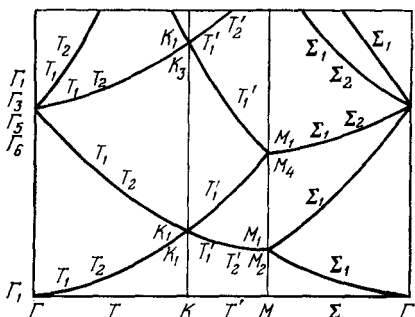


Рис. 41. Классификация по симметрии зон свободных электронов в гексагональной точечной решетке.

свободных электронов в точках симметрии большое число зон вырождается. В точке Γ самое глубокое собственное значение энергии $E_1(\Gamma)$ не вырождено, следующее $E_2(\Gamma)$ — шестикратно вырождено. При этом $E_1(\Gamma)$ соответствует Γ_1 , $E_2(\Gamma)$ — суперпозиции Γ_1 , Γ_3 , Γ_5 и Γ_6 . В точке K оба самых глубоких собственных значения $E(K)$ трехкратно вырождены. Возмущение, иначе говоря, конечный потенциал решетки, вызывает расщепление $E_2(\Gamma)$ на два невырожденных и два дважды вырожденных уров-

ня, а каждый $E(K)$ может расщепиться на один дважды вырожденный и один невырожденный уровень. Все вырождения, оставшиеся в Γ и K , расщепляются на осях. Это все показано на рис. 24. При этом порядок в расположении точек симметрии произволен. Какие зоны остаются связанными между собой, где сохраняются возможные случайные вырождения, в какой последовательности располагаются расщепленные уровни по точкам симметрии — это определяет уже количественный ход потенциала. Эти ответы можно получить только с помощью численных решений.

§ 27. Учет спина. Обращение времени

Мы до сих пор не принимали во внимание спин в уравнении Шредингера для электрона в периодическом поле. Введение спина, прежде всего, удваивает все уровни $E_n(\mathbf{k})$, так как каждому $\mathbf{k}$ соответствует два состояния. Спин-орбитальное взаимодействие может привести к расщеплению части вырожденных уровней.

Для количественного учета поправок к предыдущему рассмотрению дополним оператор Гамильтона членом спин-орбитальной связи

$$\Sigma = \frac{\hbar^2}{4im^2c^2} \sigma \cdot (\text{grad } V \times \text{grad}). \quad (27.1)$$

Σ действует на спиноры $\psi(\mathbf{r}, s)$, при этом градиент в скобках действует на пространственную часть и спин-оператор σ — на часть, зависящую от спина. Если записать $\psi(\mathbf{r}, s)$ как двухкомпонентные спиноры:

$$\psi(\mathbf{r}, s) = \begin{pmatrix} \psi_1(\mathbf{r}) \\ \psi_2(\mathbf{r}) \end{pmatrix}, \quad (27.2)$$

то компоненты σ равны

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (27.3)$$

Полный оператор Гамильтона при $\varepsilon = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ имеет вид

$$H = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) \right) \varepsilon + \frac{\hbar^2}{4im^2c^2} \sigma \cdot (\text{grad } V \times \text{grad}). \quad (27.4)$$

Элементы пространственной группы теперь тоже должны быть дополнены операторами, которые действуют на часть, зависящую от спина. Оператор $S_{\{\alpha|a\}}$ не коммутирует с (27.1). Следовательно, $S_{\{\alpha|a\}}$ недостаточно дополнить ε (как это имеет место для части оператора, не зависящей от спина). Обсуждение этого вопроса мы переносим в Приложение Б.

Мы установили ранее, что если не учитывать спин, то функции $\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ и $\psi(-\mathbf{k}, \mathbf{r})$, а следовательно, $E(\mathbf{k})$ и $E(-\mathbf{k})$ вырождены. Этот результат мы хотим теперь обобщить. Для этого введем оператор обращения времени K . Он обращает состояние движения системы. В не зависящем от времени уравнении Шредингера это означает, что K оставляет инвариантным пространственный оператор, но в то же время обращает операторы импульса и спина:

$$K\mathbf{r}K^{-1} = \mathbf{r}, \quad K\mathbf{p}K^{-1} = -\mathbf{p}, \quad K\sigma K^{-1} = -\sigma. \quad (27.5)$$

Это осуществляется, если

$$K = -i\sigma_y K_0, \quad (27.6)$$

где K_0 определено выражением $K_0\psi = \psi^*$ и σ_y — выражением (27.3).

Так как $\mathbf{p} = (\hbar/i)\text{grad}$, то K_0 означает изменение знака $\mathbf{p}$, тогда как σ_y вызывает изменение знака у спина ($\sigma_y\sigma\sigma_y^{-1} = \sigma^*$). По (27.5) оператор Гамильтона инвариантен относительно K , $KH\psi = HK\psi$. Следовательно, $K\psi$ и ψ вырождены. При отсутствии спина ($K = K_0$) это означает, что ψ вырождено относительно ψ^* . При наличии спина

$$K \begin{pmatrix} \psi \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ \psi^* \end{pmatrix}, \quad K \begin{pmatrix} 0 \\ \psi \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \psi^* \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (27.7)$$

Из (27.7) следует, что K «переворачивает» спин, а функцию Блоха $\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ преобразует в $\psi^*(\mathbf{k}, \mathbf{r})$. Те же соображения, как при выводе (20.20), показывают, что $\psi(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ со «спином вверх» вырождено по отношению к $\psi(-\mathbf{k}, \mathbf{r})$ со «спином вниз». Следовательно, и здесь справедлива теорема Крамерса: $E(\mathbf{k}) = E(-\mathbf{k})$, но с дополнением, что оба собственных значения принадлежат состояниям с противоположно направленными спинами. *Вырождение*, связанное с *обращением времени*, не ограничено приведенным примером. Собственные значения, которые из соображения симметрии не должны быть вырожденными, могут оказаться таковыми из-за обращения времени.

§ 28. Псевдопотенциал

В § 17 и 19 мы подошли к зонной модели, рассматривая брэгговское отражение. Непрерывный спектр $E(\mathbf{k})$ свободных электронов в периодическом поле ионов решетки расщепляется на зоны. В § 19 наше рассмотрение было ограничено случаем слабых потенциалов. Только в этом случае можно считать $V(\mathbf{r})$ в уравнении Шредингера малым возмущением. В этом приближении зонная структура вытекает из решения секулярного определителя в первом приближении теории возмущений

$$\det \left| \left(\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{K}_n)^2 - E(\mathbf{k}) \right) \delta_{nm} + V(\mathbf{K}_n - \mathbf{K}_m) \right| = 0, \quad (28.1)$$

где $V(\mathbf{K}_i)$ — i -я фурье-компонента потенциала. Уравнение (28.1) есть обобщение рассмотренного уравнения (19.6), ограниченного двумя значениями $\mathbf{K}_i$. На самом деле потенциал решетки недостаточно мал, чтобы считать его малым возмущением. Вследствие этого волновая функция $\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ не имеет характера плоской волны. По (18.12) ψ всегда записывается в виде блоховской функции, иначе говоря, в виде плоской волны, модулированной с периодом решетки. Модулирующий множитель $u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ будет сильно осциллировать сходно с волновой функцией свободного атома, во всяком случае вблизи иона решетки. В области слабого потенциала между ионами решетки, напротив, блоховские функции будут вести себя примерно как плоские волны. Предположение, что блоховская функция имеет вид (19.2), при котором она может быть построена из суперпозиции только плоских волн, таким образом, нецелесообразно, так как в этом случае для описания блоховской функции требуется учитывать слишком большое число плоских волн.

Для того чтобы обойти это затруднение, будем исходить из следующих соображений. Разделим зоны в твердом теле на две группы: глубоколежащие зоны электронов внутренних оболочек и валентные зоны и зоны проводимости. Для первых предположим,

что они относительно узки и что их положение не сильно смещено по сравнению с атомными уровнями, из которых они произошли. Состояния электронов в этих зонах тогда можно с хорошим приближением аппроксимировать состояниями электронов внутренних оболочек в атомах. Вторая группа является для нас наиболее интересной. Нашей целью является нахождение собственных значений уравнения Шредингера $E_n(\mathbf{k})$ для этих зон.

Блоховские функции для валентной зоны и зоны проводимости и волновые функции состояний на внутренних оболочках должны быть взаимно ортогональными решениями одного и того же уравнения Шредингера.

Обозначим состояния на внутренних оболочках через φ_j и их энергии — через E_j ($H\varphi_j = E_j\varphi_j$), тогда условие ортогональности

$$\langle \varphi_j | \psi \rangle = 0 \quad (28.2)$$

будет удовлетворяться, если положить

$$\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \chi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) - \sum_j \langle \varphi_j | \chi_n \rangle \varphi_j, \quad (28.3)$$

так как в этом случае

$$\langle \varphi_{j'} | \psi \rangle = \langle \varphi_{j'} | \chi \rangle - \sum_j \langle \varphi_j | \chi \rangle \langle \varphi_{j'} | \varphi_j \rangle = \langle \varphi_{j'} | \chi \rangle - \sum_j \langle \varphi_j | \chi \rangle \delta_{jj'} = 0. \quad (28.4)$$

Если для $\chi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ выбрать плоские волны, то (28.3) называют *ортгонализованной плосковой волной* (ОПВ). Предположение в форме (28.3) с такими ОПВ может служить основой для количественного определения зонной структуры. Мы к этому вернемся в конце параграфа.

Пока мы не будем определять вид функции χ . Подстановка (28.3) в уравнение Шредингера дает в качестве уравнения, определяющего $\chi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$,

$$H\chi_n - \sum_j \langle \varphi_j | \chi_n \rangle H\varphi_j = E_n(\mathbf{k})(\chi_n - \sum_j \langle \varphi_j | \chi_n \rangle \varphi_j), \quad (28.5)$$

или

$$H\chi_n + \sum_j (E_n(\mathbf{k}) - E_j) \varphi_j \langle \varphi_j | \chi_n \rangle = E_n(\mathbf{k}) \chi_n. \quad (28.6)$$

Если ввести интегральный оператор $V_p = \sum_j (E_n(\mathbf{k}) - E_j) \varphi_j \langle \varphi_j |$, то вытекает формально простое уравнение:

$$(H + V_p) \chi_n = (H_0 + V(\mathbf{r}) + V_p) \chi_n = E_n(\mathbf{k}) \chi_n. \quad (28.7)$$

Здесь по сравнению с исходным уравнением блоховская функция $\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ заменена *псевдволновой функцией* $\chi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ и потенциал $V(\mathbf{r})$ — псевдопотенциалом $V_{ps} = V(\mathbf{r}) + V_p$. Оператор V_p , очевидно, по своей сути положителен, так как $E_n(\mathbf{k})$ всегда больше E_j . Поскольку потенциал $V(\mathbf{r})$, наоборот, отрицателен, то обе части,

в какой-то мере, компенсируются. Псевдопотенциал, таким образом, меньше, чем реальный потенциал, но зато он не локализован, так как V_p — интегральный оператор, а волновая функция в $V_p \chi$ стоит под интегралом. Мы уже встречались с аналогичными трудностями в выражении для периодического потенциала, в котором появлялись нелокальные обменные члены. Как и в § 3, мы теперь должны описать нелокальные члены через локальное приближение.

В выражении (28.3) χ может быть дополнена произвольной линейной комбинацией $\sum_i a_i \varphi_i$ без изменения левой части. Это

справедливо, так как аддитивные члены, при любой комбинации волновых функций электронов остова, всегда выпадают из правой части (28.3). Псевдопотенциал и относящиеся к нему волновые функции, таким образом, определены неоднозначно. Это существенно помогает упростить решение волнового уравнения псевдопотенциала. С помощью вариационного метода можно так выбрать коэффициенты a_i в аддитивной части χ , что либо псевдопотенциал будет иметь наименьшее значение, либо волновая функция псевдопотенциала будет возможно более гладкой. Оба эти условия приближенно эквивалентны. Оптимизированные таким образом волновые функции в этом случае могут быть аппроксимированы небольшим числом членов суперпозиции плоских волн (19.2).

Введение псевдопотенциала позволило нам сделать следующий шаг. Оператор Гамильтона $H = H_0 + V$ был заменен новым оператором Гамильтона $H_{ps} = H_0 + V_{ps}$, который, если пренебречь не интересующими нас глубокими зонами, для валентной зоны и зоны проводимости имеет те же собственные значения $E_n(\mathbf{k})$, как и оператор H . Относящиеся к этому случаю волновые функции χ , однако, более гладкие и потому лучше аппроксимируются меньшим числом членов суперпозиции плоских волн.

Если для χ использовать предположение (19.2), то появляется секулярное уравнение (28.1), в котором теперь $V(\mathbf{K}_n - \mathbf{K}_m)$ есть фурье-компоненты псевдопотенциала

$$V_{ps}(\mathbf{K}_n - \mathbf{K}_m) = \frac{1}{V_g} \int e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{K}_n) \cdot \mathbf{r}} V_{ps} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{K}_m) \cdot \mathbf{r}} d\tau. \quad (28.8)$$

В этом представлении V_{ps} — еще интегральный оператор. Аппроксимируя его локальной функцией $V_{ps}(\mathbf{r})$, получим

$$V_{ps}(\mathbf{q}) = \frac{1}{V_g} \int V_{ps}(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\tau \quad (\mathbf{q} = \mathbf{K}_n - \mathbf{K}_m). \quad (28.9)$$

Целесообразно разложить $V_{ps}(\mathbf{r})$ на вклады от отдельных узлов решетки.

Пусть при нескольких базисных атомах в вигнер-зейтцевской ячейке, которые отличаются трансляцией $\mathbf{R}_\alpha$,

$$V_{ps}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} v_{\alpha}(\mathbf{r} - (\mathbf{R}_n + \mathbf{R}_{\alpha})). \quad (28.10)$$

Теперь $V_{ps}(q)$ может быть записано как

$$V_{ps}(q) = \frac{1}{V_g} \sum_{\alpha n} \int v_{\alpha}(r - R_n - R_{\alpha}) e^{-iq \cdot r} d\tau = \\ = \frac{N}{V_g} \sum_{\alpha} e^{-iq \cdot R_{\alpha}} \int e^{-iq \cdot r} v_{\alpha}(r) d\tau = \sum_{\alpha} e^{-iq \cdot R_{\alpha}} F_{\alpha}. \quad (28.11)$$

Множитель F_{α} называется *формфактором*. Если все базисные атомы одинаковы, то F_{α} не зависит от α . Тогда $V_{ps}(q)$ есть произведение *структурного фактора* и формфактора, из которых только в первый входит симметрия решетки и только второй содержит потенциал.

Если псевдопотенциал достаточно гладкий, то существенны коэффициенты Фурье только с малыми q . Детерминант (28.1) имеет тогда малый порядок. Этот метод позволяет вычислять зонную структуру, если известны формфакторы F_{α} . Их определение возможно тремя способами:

а) Псевдопотенциал вычисляется прямо из действительного потенциала. Тогда этот метод эквивалентен вышеупомянутой суперпозиции ОПВ, и введение псевдопотенциала не дает никаких преимуществ.

б) Формфактор определяется эмпирическим подбором значений, удовлетворяющих экспериментальным данным.

в) Используется *модельный потенциал*; это значит, что вводятся простые предположения о потенциале с одним или несколькими свободными параметрами, которые позднее определяются подбором.

Мы здесь не будем входить в подробности, а отсылаем читателя к ниже цитируемой литературе. На рис. 42 в качестве примера приведен модельный потенциал V_{ps} , при котором в области вблизи иона решетки потенциал заменяется постоянным значением. Размер области подобран таким образом, что псевдоволновая функция в этих местах совпадает с блоховской функцией.

Введение псевдопотенциала, наряду с очевидным упрощением уравнения Шредингера, показывает (и это достаточно наглядно), что поведение валентных электронов в металлах приближенно совпадает с поведением свободных электронов. Однако при этом должно быть выполнено основное условие использованного приближения, что множество электронов в металле может быть однозначно разделено на электроны внутренних оболочек и валентные электроны. Если появятся вышележащие d -зоны, то в приведенной здесь форме этот метод непригоден.

В качестве литературы для дальнейшего изучения метода псевдопотенциала в применении к большому числу вопросов физики твердого тела рекомендуем, прежде всего, книгу Харрисона [92], далее, статьи: Хейне и др. [57.24], Зандрока [58.10] и

Займана [59.2]. Важную роль при количественном вычислении зонных структур играют также *метод ОПВ* и *метод псевдопотенциала* с эмпирическим подбором формфакторов из эксперимента.

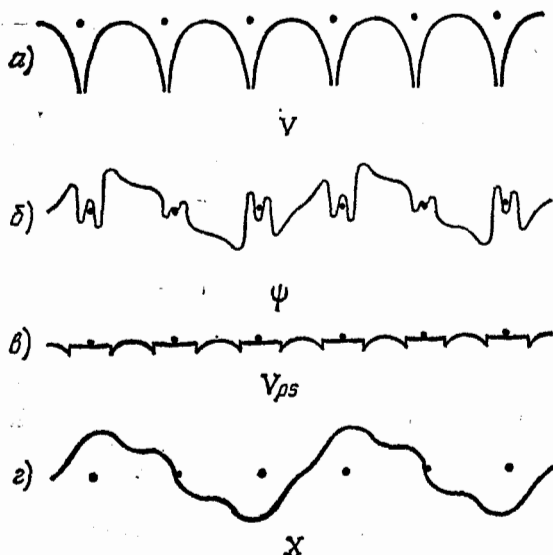


Рис. 42. Сравнение заданного потенциала а) и соответствующей волновой функции б) с модельным псевдопотенциалом в) и соответствующей волновой функцией г). (По Харрисону [10].)

Мы не можем здесь заняться этими вопросами достаточно полно. Для дальнейшего ознакомления укажем: Займан [57.26], Калавей [91], Лукс [94], Тройш в [58.7], Займан в [56] и сводные тома [47, 50].

Г л а в а V

КОЛЕБАНИЯ РЕШЕТКИ. ФОНЫ

§ 29. Введение

После того, как в трех последних главах мы занимались движением электронов, обратимся теперь к движению атомов (ионов) решетки. Динамика кристаллической решетки играет большую роль во многих областях физики твердого тела. Тепловое движение заставляет ионы решетки колебаться вокруг своих положений равновесия. Удерживающими силами являются силы химической связи. Все упругие свойства, сжимаемость и распространение акустических волн определяются этими силами. Эти свойства в большинстве случаев описываются в рамках континуальной теории, в которой не учитывается атомная структура.

Континуальное приближение является граничным случаем микроскопической теории, которая рассматривает динамику самих ионов решетки. Здесь прежде всего можно написать уравнения движения классической механики для ионов решетки и получить из них энергию и частоту «нормальных колебаний» решетки. При описании дисперсионных соотношений этих нормальных колебаний мы опять встретимся с математическими вспомогательными приемами, как-то: пространство обратной решетки, представление зоны Бриллюэна — и другими, которые были введены в последних главах. Вообще мы сможем провести многочисленные параллели с предыдущими результатами, что позволит сократить обсуждение в этой главе.

Следующий § 30 посвящается классическому описанию колебаний решетки. Если сообщить тепловую энергию одному из ионов решетки, то с помощью взаимодействия между ионами она быстро распределится на всю решетку. Таким образом, возбуждение локального колебания приводит к *коллективному колебанию* совокупности ионов.

Поэтому при математическом описании целесообразно перейти от координат ионов к коллективным координатам (нормальным координатам). В этом новом представлении колебания решетки

легко квантуются. Соответственными квантами являются элементарные возбуждения, которые называют *фононами*. Фононы являются бозе-частицами, и к ним, следовательно, надо применять другую статистику, чем к электронам. Фононам посвящен § 31.

В качестве первого применения понятия фононов в § 32 рассмотрим энергию колебаний решетки и теплоемкость. В § 33 коснемся решения дисперсионных соотношений для фононов. Аналогично тому как из зонной модели для электронов следует плотность состояний одноэлектронного приближения, так из дисперсионного спектра для фононов получается соответствующая плотность состояний. Из-за большого сходства обоих случаев мы сможем быть краткими при обсуждении этого вопроса в § 34.

В обоих последних параграфах этой главы мы перейдем к предельному случаю длинноволновых колебаний решетки. Когда длина волны велика по сравнению с атомными расстояниями, то микроскопическая структура твердого тела не играет роли. Здесь осуществляется переход к классической континуальной теории. В приближении, которым мы будем пользоваться, потенциальная энергия ионов решетки разлагается по степеням мгновенного отклонения и используется только первый, исчезающий (гармонический) член. Это — *гармоническое приближение*. В этом приближении оператор Гамильтона может быть разложен в сумму независимых частей, которые имеют форму операторов Гамильтона гармонических осцилляторов. Это разложение лежит в основе квантования и дает возможность описывать колебания решетки как газ невзаимодействующих фононов. Учет более высоких ангармонических членов в разложении означает учет *взаимодействия между фононами* и является предметом последней главы (гл. XI). Область, связанная с рассмотрением колебаний решетки в гармоническом приближении, излагается во многих работах. Большое число нижеприведенных литературных ссылок выходит за рамки приводимого в этой главе материала: поправки на ангармонические члены, взаимодействие фононов с другими элементарными возбуждениями и с локальными нарушениями решетки. Специальную литературу к этим вопросам мы приведем в последующих главах.

Во введениях в физику твердого тела и в теорию твердого тела особое внимание на колебания решетки обращено в трудах: Хельвег [5], Брауэр [9], Хауг [11], Лудвиг [14] и Займан [20, 21]. Специально проблемам колебаний решетки посвящены книги: Марадудин, Монтролл и Вейсс [69], Уоллис [51], Стивенсон [40], Энс и Херинг [43], Бак [96] и Борн и Хуанг [97]. Хорошие обзоры представляют собой статьи Лейбфрида [60. VII/1] и Кочрана и Каули [60. XXV/2a] в «Энциклопедии физики», как и статья Лейбфрида в [56] и Паррота в [49]. Серия книг [56] содержит большое число специальных статей.

§ 30. Классические уравнения движения

Теперь мы рассмотрим ион-ионное взаимодействие, не рассматривая движения электронов. Таким образом, моделью является модель, описанная уравнением (2.8). Ионы решетки колеблются вокруг своих положений равновесия. Между ними действуют силы, которые коррелируют отдельные колебания. Совокупность электронов заменяется усредненным постоянным отрицательным объемным зарядом (обратная континуальная модель). Ионную решетку мы опять рассмотрим в некоторой основной области с циклическими граничными условиями. Пусть число вигнер-зейтцевских ячеек в основной области будет N . Ионы решетки могут занимать положения равновесия $R_{n\alpha} = R_n + R_\alpha$. Здесь R_n — соответствующая точка отсчета внутри вигнер-зейтцевской ячейки, а R_α — пространственные векторы, отсчитанные от этой точки к α -овому базисному атому. Если базис состоит из r ионов, то индекс α принимает значения от 1 до r . Мгновенные отклонения n_α -го иона от положения равновесия могут быть заданы вектором смещения, зависящим от времени, $s_{n\alpha}(t)$.

В этом параграфе мы рассматриваем классическую проблему. Функция Гамильтона составляется из кинетической энергии всех ионов и их энергии взаимодействия.

Кинетическая энергия равна

$$T = \sum_{n\alpha i} \frac{M_\alpha}{2} \dot{s}_{n\alpha i}^2, \quad n=1 \dots N, \alpha=1 \dots r, i=1, 2, 3. \quad (30.1)$$

Здесь M_α — масса α -ового базисного атома. Индекс i дает три декартовы координаты вектора $s_{n\alpha}$.

Потенциальную энергию взаимодействия мы разложим по возрастающим степеням отклонений $s_{n\alpha i}$. Первый (постоянный) член в этом разложении есть потенциальная энергия ионной решетки в равновесии. Мы здесь опустим эту часть, как и отрицательный фон, так как они ничего не вносят в динамику колебаний решетки, единственно интересующую нас в данный момент.

Второй член разложения — линейный относительно $s_{n\alpha i}$. Так как мы ведем разложение вокруг положения равновесия, то и этот член должен исчезнуть.

Третий член квадратичен в смещениях и имеет вид

$$\frac{1}{2} \sum_{\substack{n\alpha i \\ n'\alpha' i'}} \frac{\partial^2 V}{\partial R_{n\alpha i} \partial R_{n'\alpha' i'}} s_{n\alpha i} s_{n'\alpha' i'} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{n\alpha i \\ n'\alpha' i'}} \Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'} s_{n\alpha i} s_{n'\alpha' i'}. \quad (30.2)$$

Входящая сюда матрица $\Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'}$ имеет $3rN$ столбцов и строк. Мы ограничиваем разложение этим первым, исчезающим членом (*гармоническое приближение*). Поправки к этому приближению мы рассмотрим только в гл. XI.

Физический смысл $\Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha'i'}$ выясняется из уравнений движения

$$M_{\alpha} \ddot{s}_{n\alpha i} = - \frac{\partial V}{\partial s_{n\alpha i}} = - \sum_{n'\alpha'i'} \Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha'i'} s_{n'\alpha'i'}. \quad (30.3)$$

Здесь $\Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha'i'}$ — сила, действующая в i -м направлении на α -овый ион в n -й элементарной ячейке, когда α' -овый ион в n' -й ячейке смещен на единичную длину в i' -м направлении. Величины $\Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha'i'}$ называют атомными силовыми константами. Для них справедливо большое число соотношений симметрии.

Прежде всего, из (30.2) следует, что силовые константы симметричны:

$$\Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha'i'} = \Phi_{n'\alpha'i'}^{n\alpha i}. \quad (30.4)$$

Кроме того, они очевидно, вещественны.

Дальнейшие соотношения получаются, если использовать тот факт, что потенциальная энергия должна быть инвариантна по отношению к (бесконечно малой) трансляции или вращению кристалла. Пусть трансляция задается как $s_{n\alpha i} = \delta s_i$ для всех n, α, i и вращение — как $s_{n\alpha i} = \sum_k \delta \omega_{ik} R_{n\alpha k}$ ($\delta \omega_{ik} = -\delta \omega_{ki}$). Тогда при этих операциях на ионы решетки не действуют никакие силы и правая часть (30.3) должна исчезнуть. Это приводит для трансляции и вращений к выражениям

$$\sum_{i'} \delta s_{i'} \sum_{n'\alpha'} \Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha'i'} = 0, \quad \sum_{i'k'} \delta \omega_{i'k'} \sum_{n'\alpha'} \Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha'i'} R_{n'\alpha'i'} = 0 \quad (30.5)$$

и отсюда — к соотношениям симметрии¹⁾

$$\sum_{n\alpha} \Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha'i'} = 0, \quad (30.6)$$

$$\sum_{n\alpha} \Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha'i'} R_{n\alpha k} = \sum_{n\alpha} \Phi_{n'\alpha'k'}^{n\alpha i} R_{n\alpha i}. \quad (30.7)$$

Кроме этих общих соотношений существует еще большое число других соотношений, которые получаются, если использовать *симметрию решетки*. Мы позднее вернемся к этому вопросу, но сначала симметрию решетки исключим из рассмотрения. Позднее мы сможем легче высказать общие соображения, вытекающие специально из симметрии решетки.

Теперь мы ищем периодические во времени решения уравнений движения. Для этого примем

$$s_{n\alpha i}(t) = \frac{1}{\sqrt{M_{\alpha}}} u_{n\alpha i} e^{-i\omega t}, \quad (30.8)$$

где $u_{n\alpha i}$ не зависят от времени. При этом выделим множитель $M_{\alpha}^{-1/2}$. Уравнения движения при таком предположении будут

¹⁾ Более подробно см. [69], с. 22. (Прим. ред.)

иметь вид

$$\omega^2 u_{nai} = \sum_{n'\alpha'i'} D_{nai}^{n'\alpha'i'} u_{n'\alpha'i'}. \quad \left(D \equiv \frac{\Phi}{\sqrt{M_\alpha M_{\alpha'}}} \right). \quad (30.9)$$

Это — уравнения для собственных значений вещественной симметричной матрицы $D_{nai}^{n'\alpha'i'}$ с $3rN$ вещественными собственными значениями ω_j^2 . Сами ω_j могут быть либо только вещественными, либо чисто мнимыми. Последняя возможность отпадает, так как в этом случае выражение (30.8) привело бы к неограниченному во времени возрастанию или уменьшению s_{nai} .

Собственные векторы u_{nai} уравнений (30.9) обозначаются соответственным индексом j ; это значит, что каждому ω_j соответствует $3rN$ величин $u_{nai}^{(j)}$. Они называются *нормальными колебаниями*¹⁾.

Теперь мы примем во внимание трансляционную симметрию решетки. Из нее следует, что $\Phi_{nai}^{n'\alpha'i'}$ (или $D_{nai}^{n'\alpha'i'}$) не могут зависеть от самих индексов ячеек n' и n , но только от их разности $n' - n$: $\Phi_{nai}^{n'\alpha'i'} = \Phi_{ai}^{n'\alpha'i'}(n' - n)$.

При этом условии и предположении

$$u_{nai} = c_{ai} e^{iq \cdot R_n} \quad (30.10)$$

уравнения (30.9) превращаются в

$$\omega^2 c_{ai} = \sum_{\alpha'i'} \left[\sum_{n'} \frac{1}{\sqrt{M_\alpha M_{\alpha'}}} \Phi_{ai}^{n'\alpha'i'}(n' - n) e^{iq \cdot (R_n - R_{n'})} \right] c_{\alpha'i'}. \quad (30.11)$$

или, так как суммирование по n' может быть заменено суммированием по $n' - n$,

$$\omega^2 c_{ai} = \sum_{\alpha'i'} D_{ai}^{n'\alpha'i'}(q) c_{\alpha'i'}. \quad (30.12)$$

Таким образом, периодичность решетки снизила систему из $3rN$ уравнений (30.9) до системы из $3r$ уравнений. Этой системе соответствуют тогда только $3r$ собственных значений, т. е. $3r$ величин ω_j . Однако они являются функциями вектора q :

$$\omega = \omega_j(q), \quad j = 1, \dots, 3r. \quad (30.13)$$

Для каждого ω_j уравнение (30.12) имеет решение $c_{ai} = e_{ai}^{(j)}(q)$. Эти решения можно записать в векторной форме. Тогда они определены с точностью до произвольного множителя, который может быть выбран так, чтобы $e_{ai}^{(j)}(q)$ были нормированы (и друг к другу ортогональны).

¹⁾ Терминология автора может ввести читателя в заблуждение; конечно, величины u_{nai} не являются нормальными координатами системы, которые вводятся только в следующем параграфе. (Прим. ред.)

Для смещений $s_{n\alpha}(t)$ в этом случае справедливы в качестве специальных решений уравнений движения (30.3) выражения

$$s_{n\alpha}^{(j)}(q, t) = \frac{1}{\sqrt{M_\alpha}} e_\alpha^{(j)}(q) e^{i(q \cdot R_n - \omega_j(q)t)}, \quad (30.14)$$

из которых могут быть составлены общие решения.

Прежде чем подробнее обсуждать (30.14), рассмотрим *дисперсионные соотношения* (30.13). $\omega_j(q)$ — с точностью до множителя $\hbar$ — есть энергия, q — вектор в обратной решетке. Функция $\omega(q)$ играет для колебаний решетки ту же роль, как функция $E_n(k)$ для движения электронов в решетке.

Мы можем перенести сюда все существенные качественные результаты гл. IV.

а) Функция $\omega_j(q)$ периодична в q -пространстве, поэтому мы можем рассматривать только одну зону Бриллюэна, форма которой определяется трансляционной группой кристалла.

б) Благодаря циклическим граничным условиям, наложенным на кристалл, число значений q будет конечным. Если основная

область содержит N элементарных ячеек, то N значений q лежит в зоне Бриллюэна. Так как j может принимать $3r$ значений, то имеется $3rN$ различных $\omega_j(q)$, т. е. столько же, сколько кристалл имеет внутренних степеней свободы.

в) Частота $\omega_j(q)$ является аналитической функцией в зоне Бриллюэна в том же смысле, как $E_n(k)$ является аналитической

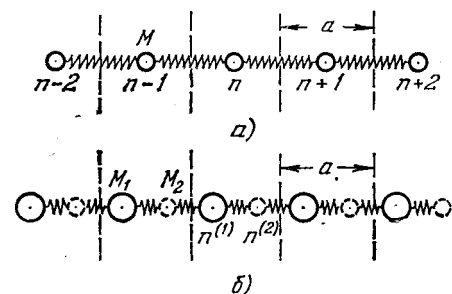


Рис. 43. Линейная цепочка: а) с одним атомом и б) с двумя атомами в ячейке.

функцией k . Однако, тогда как индекс n в $E_n(k)$ может принимать произвольно большое число целочисленных значений, j имеет только $3r$ различных значений; $\omega_j(q)$ имеет $3r$ ветвей.

г) Частота $\omega_j(q)$ в зоне Бриллюэна имеет ту же симметрию, что и зонная структура $E_n(k)$. В особенности следует отметить, что, наряду со всеми элементами симметрии пространственной группы, из-за симметрии по отношению к обращению времени всегда $\omega_j(q) = \omega_j(-q)$.

Существенно поведение $\omega_j(q)$ для $q \rightarrow 0$. Основные результаты можно получить уже на примере колеблющейся цепочки. Пусть цепочка из идентичных шариков связана пружинами с одинаковыми константами упругости в f (рис. 43, а). Пусть, далее, a — расстояние между двумя шариками в состоянии равновесия и s_n — смещение n -го шарика по отношению к положению равнове-

сия. Тогда уравнения движения (30.3) будут иметь вид

$$M\ddot{s}_n = -f(s_n - s_{n+1}) + f(s_{n-1} - s_n). \quad (30.15)$$

Используя (30.8) и (30.10), получим

$$s_n = \frac{1}{\sqrt{M}} c e^{i(qan - \omega t)}. \quad (30.16)$$

Из этого следует:

$$\omega^2 M = f(2 - e^{-iqa} - e^{iqa}), \quad (30.17)$$

$$\omega = \sqrt{\frac{f}{M}} 2 \left| \sin \frac{qa}{2} \right|, \quad (30.18)$$

т. е. ω есть периодическая функция от q . Первый период (зона Бриллюэна) лежит между $-\pi/a$ и $+\pi/a$ (рис. 44). Если в единичной ячейке находятся два атома, то вместо (30.15) будут справедливы

$$\begin{aligned} M_1 \ddot{s}_n^{(1)} &= -f(2s_n^{(1)} - s_n^{(2)} - s_{n-1}^{(2)}), \\ M_2 \ddot{s}_n^{(2)} &= -f(2s_n^{(2)} - s_{n+1}^{(1)} - s_n^{(1)}). \end{aligned} \quad (30.19)$$

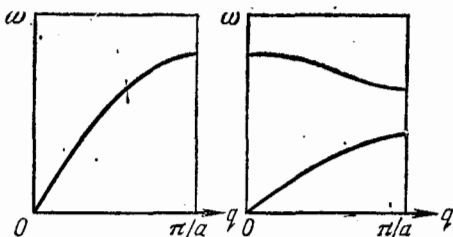


Рис. 44. Дисперсионное соотношение $\omega(q)$ для линейной цепочки с одним и с двумя атомами в ячейке (левая и соответственно правая часть).

Обозначения показаны на рис. 43, б.

Мы делаем предположение, что

$$\begin{aligned} s_n^{(1)} &= \frac{1}{\sqrt{M_1}} c_1 e^{i\left(q\left(n - \frac{1}{4}\right)a - \omega t\right)}, \\ s_n^{(2)} &= \frac{1}{\sqrt{M_2}} c_2 e^{i\left(q\left(n + \frac{1}{4}\right)a - \omega t\right)} = e^{i\frac{qa}{2}} \frac{c_2}{c_1} s_n^{(1)} \sqrt{\frac{M_1}{M_2}}; \end{aligned} \quad (30.20)$$

тогда

$$\begin{aligned} -\omega^2 \sqrt{M_1} c_1 &= -\frac{2f}{\sqrt{M_1}} c_1 + \frac{2f}{\sqrt{M_2}} c_2 \cos \frac{qa}{2}, \\ -\omega^2 \sqrt{M_2} c_2 &= -\frac{2f}{\sqrt{M_2}} c_2 + \frac{2f}{\sqrt{M_1}} c_1 \cos \frac{qa}{2} \end{aligned} \quad (30.21)$$

и в качестве решения определителя

$$\begin{vmatrix} \frac{2f}{\sqrt{M_1}} - \omega^2 \sqrt{M_1} & -\frac{2f}{\sqrt{M_2}} \cos \frac{qa}{2} \\ -\frac{2f}{\sqrt{M_1}} \cos \frac{qa}{2} & \frac{2f}{\sqrt{M_2}} - \omega^2 \sqrt{M_2} \end{vmatrix} = 0 \quad (30.22)$$

получим

$$\omega_{\pm}^2 = f \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \pm f \sqrt{\left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^2 - \frac{4}{M_1 M_2} \sin^2 \frac{qa}{2}}. \quad (30.23)$$

Величина ω , следовательно, имеет два решения: $\omega_+(q)$ и $\omega_-(q)$, которые при $q=0$ принимают значения $\sqrt{2f(1/M_1 + 1/M_2)}$ и 0, а при $q = \pm \pi/a$ — значения $\sqrt{2f/M_1}$ и $\sqrt{2f/M_2}$ (рис. 44). Для двух граничных значений $q=0$ и $\pm \pi/a$ (по (30.18)) отношение амплитуд c_2/c_1 будет

$$\begin{aligned} \frac{c_2}{c_1} &= + \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \quad \text{для } q=0 \quad \text{и } \omega = \omega_-, \\ &= - \sqrt{\frac{M_1}{M_2}} \quad \text{для } q=0 \quad \text{и } \omega = \omega_+, \end{aligned} \quad (30.24)$$

$$\begin{aligned} \frac{c_2}{c_1} &= 0 \quad \text{для } q = \pi/a \quad \text{и } \omega = \omega_+, \\ &= \infty \quad \text{для } q = -\pi/a \quad \text{и } \omega = \omega_-. \end{aligned} \quad (30.25)$$

Эти граничные случаи соответствуют характерным формам колебаний. Так как $|q| = 2\pi/\lambda$, то для $q=0$ колебания соответствуют бесконечной длине волны. Все элементарные ячейки колеблются одинаково. При этом для $\omega = \omega_-$ амплитуды обоих базисных атомов в элементарной ячейке имеют одинаковое направление, тогда как для $\omega = \omega_+$ они направлены в противоположные стороны. Первый случай является граничным случаем для акустических волн; соответственно ветвь, исчезающая при $q=0$, называется *акустической ветвью*. Вторая форма колебаний в ионных кристаллах легко возбуждается оптически. Соответствующая ветвь колебаний поэтому называется *оптической ветвью*.

При $q = \pm \pi/a$ базисные атомы одного сорта (M_1 или M_2) лежат как раз в узлах колебаний с длиной волны $2a$. Если каждая элементарная ячейка содержит r базисных атомов, то наряду с акустической ветвью возбуждается $r-1$ оптическая ветвь колебаний.

Из (30.15) не видно, описывает ли это уравнение *поперечные колебания*, т. е. отклонения, перпендикулярные к цепочке, или *продольные колебания*, т. е. смещения в направлении цепочки. Уравнение (30.15) справедливо в обоих случаях, пока амплитуды колебаний малы. При этом, конечно, смысл константы f для обоих случаев различен. При малых амплитудах каждое трехмерное колебание цепочки может быть разложено на три независимые части, из которых одна состоит из продольных колебаний и две — из поперечных. Оба поперечных колебания лежат во взаимно перпендикулярных плоскостях, линия пересечения которых является направлением цепочки в положении равновесия.

В общем случае при колебании цепочки мы находим три акустические и $3(r-1)$ оптические ветви как функции $\omega_j(q)$.

При переходе от этого примера к кристаллу с r атомами в каждой элементарной ячейке качественная картина остается той же. Частота $\omega_j(q)$ состоит из трех акустических ветвей, вырожденных в точке $q=0$, и $3(r-1)$ оптических ветвей. Эти ветви теперь являются функциями вектора q . Попарное вырождение обеих поперечных ветвей, имевшее место в одномерном случае, сохраняется теперь только в точках или линиях высокой симметрии в зоне Бриллюэна. В произвольной точке q расщеплены все $3r$ ветви.

Название *оптическая ветвь* не всегда надо понимать дословно. Имеются нормальные колебания, относящиеся к оптической ветви, которые не могут быть возбуждены оптически. Так же, кроме как при $q=0$, колебания оптической ветви не всегда находятся в противофазе и акустической ветви — в фазе. Здесь могут появляться сложные смешанные колебания двух ветвей, реализованных в граничном случае (30.24) в точке $q=0$. Так же только в точках и вдоль линий высокой симметрии колебания будут строго продольными или поперечными.

§ 31. Нормальные координаты. Фононы

Функция Гамильтона для колебаний решетки, по (30.1) и (30.2), имеет следующий вид:

$$H = \sum_{n\alpha i} \frac{M_\alpha}{2} \dot{s}_{n\alpha i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{n\alpha i \\ n'\alpha' i'}} \Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'} s_{n\alpha i} s_{n'\alpha' i'}. \quad (31.1)$$

Величины $s_{n\alpha i}(t)$ являются линейными комбинациями специальных решений (30.14):

$$s_{n\alpha i}(t) = \frac{1}{\sqrt{NM_\alpha}} \sum_{jq} Q_j(q, t) e_{\alpha i}^{(j)}(q) e^{iq \cdot R_n}, \quad (31.2)$$

где зависящий от времени экспоненциальный множитель в (30.14) включен в $Q_j(q, t)$ и множитель $1/\sqrt{N}$ выделен.

Подставив (31.2) в (31.1), можно выразить функцию Гамильтона через *нормальные координаты* Q_j . При преобразовании мы используем:

$$a) \quad \sum_n e^{i(q - q') \cdot R_n} = N \Delta(q - q'), \quad (31.3)$$

где $\Delta(q)$ равно единице, если q равно нулю или вектору обратной решетки K_m ; при других значениях $\Delta(q)$ равно нулю.

Так как $s_{n\alpha i}(t)$ вещественны, то

$$б) \quad e_{\alpha i}^{*j}(q) Q_j^*(q, t) = e_{\alpha i}^{(j)}(-q) Q_j(-q, t). \quad (31.4)$$

Это выполняется, если потребовать

$$e_{\alpha i}^{*(j)}(q) = e_{\alpha i}^{(j)}(-q) \quad \text{и} \quad Q_j^*(q, t) = Q_j(-q, t). \quad (31.5)$$

При этом мы допустили комплексные $e_{\alpha i}$.

По (30.12) $c_{\alpha i}$ могут быть выбраны взаимно ортогональными. Тогда дальше для $e_{\alpha i}$ будет справедливо

$$\sum_{\alpha i} e_{\alpha i}^{*(j)}(q) e_{\alpha i}^{(j')}(q) = \delta_{jj'}. \quad (31.6)$$

После некоторых вычислений¹⁾, учитывая (31.3) и (31.6), получаем

$$H = \frac{1}{2} \sum_{iq} (\dot{Q}_i^*(q, t) \dot{Q}_j(q, t) + \omega_j^2 Q_j^*(q, t) Q_j(q, t)). \quad (31.7)$$

При введении нормальных координат функция Гамильтона распадается на сумму $3rN$ членов. Связанные колебания отдельных ионов формально заменены несвязанными коллективными колебаниями. Используемые здесь нормальные координаты комплексны. Вместо них можно также выбрать вещественные нормальные координаты.

Импульс P , сопряженный с Q^* , находится из функции Лагранжа $L = T - V$ (см. (31.1)), в соответствии с которой

$$P_j(q, t) = \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_j^*(q, t)} = \dot{Q}_j(q, t). \quad (31.8)$$

Тогда оператор Гамильтона

$$H = \frac{1}{2} \sum_{iq} (P_j^*(q, t) P_j(q, t) + \omega_j^2(q) Q_j^*(q, t) Q_j(q, t)). \quad (31.9)$$

Уравнение Гамильтона ($\dot{P} = -\partial H / \partial Q^*$) приводит к

$$\dot{P}_j(q, t) = \ddot{Q}_j(q, t) = -\omega_j^2(q) Q_j(q, t). \quad (31.10)$$

Для нормальных координат $Q_j(q, t)$ уравнение движения тогда будет

$$\ddot{Q}_j(q, t) + \omega_j^2(q) Q_j(q, t) = 0, \quad (31.11)$$

и оно формально совпадает с уравнением движения гармонического осциллятора с частотой $\omega_j(q)$ ²⁾.

Теперь легко осуществить переход к квантовомеханическому описанию. Для этого надо только Q и P считать операторами,

¹⁾ См. Дополнение VII. (Прим. ред.)

²⁾ Для многих приложений и для перехода к квантовомеханическому описанию удобнее пользоваться вещественными нормальными координатами; см. [69] гл. II § 3. (Прим. ред.)

которые подчиняются перестановочным соотношениям:

$$[Q_j(q), P_{j'}(q')] = i\hbar \delta_{qq'} \delta_{jj'}. \quad (31.12)$$

Оператор Гамильтона (31.9) вместе с перестановочным соотношением (31.12) точно соответствует уравнениям Приложения (А.1) и (А.2).

Следовательно, мы можем рассматривать квантованные комплексные колебания как *элементарные возбуждения*. Они называются *фононами*. Если ввести операторы рождения и уничтожения фононов, то оператор Гамильтона приобретет вид

$$H = \sum_{jq} \hbar \omega_j(q) \left(a_j^\dagger(q) a_j(q) + \frac{1}{2} \right). \quad (31.13)$$

Каждому состоянию, определяемому парой j, q , соответствует некоторое число заполнения фононами $n_j(q)$ с энергией $\hbar \omega_j(q)$. Вклад одного такого состояния (одного нормального колебания) в полную энергию равен $n_j(q) \hbar \omega_j(q)$, а полная энергия (включая нулевую энергию) будет

$$E = \sum_{jq} \hbar \omega_j(q) \left(n_j(q) + \frac{1}{2} \right). \quad (31.14)$$

Фононный газ, описанный в гармоническом приближении с помощью (31.13), состоит из невзаимодействующих частиц. Поэтому целесообразно провести сравнение с невзаимодействующим электронным газом, рассмотренным в гл. II. Основное различие в обоих случаях заключается в том, что электроны являются *фермионами*, тогда как фононы, напротив, являются *бозонами*. Каждое состояние спектра колебаний решетки, следовательно, может быть заполнено произвольным числом (неразличимых) фононов. Кроме того, число фононов зависит от энергии колебаний решетки, т. е. от температуры. При $T=0$ фононы не возбуждены и решетка обладает только нулевой энергией.

Вследствие этого изменяется также постановка вопроса для статистики. Нас теперь интересует не распределение N неразличимых фермионов по заданным состояниям энергии (при заданной температуре), как в § 6, но число возбужденных бозонов в осцилляторных состояниях как функция температуры. При этом учтем, что каждый осциллятор, независимо от других, имеет энергию возбуждения $E_n = \hbar \omega (n + 1/2)$ с вероятностью, пропорциональной $e^{-E_n/k_B T}$. Эта вероятность, очевидно, из-за $\sum_n P_n = 1$ будет

$$P_n = \frac{e^{-E_n/k_B T}}{\sum_n e^{-E_n/k_B T}} = \frac{e^{-n\hbar\omega/k_B T}}{\sum_n e^{-n\hbar\omega/k_B T}}. \quad (31.15)$$

Так как $\sum_n x^n = (1-x)^{-1}$ (во всех суммах n пробегает значения от $n=0$ до $n=\infty$), то

$$P_n = e^{-n\hbar\omega/k_B T} (1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}), \quad (31.16)$$

и поэтому средняя энергия осциллятора

$$\bar{E} = \sum_n E_n P_n = E_0 + \sum_n n\hbar\omega P_n. \quad (31.17)$$

Так как $\sum_n n x^n = x/(1-x)^2$, то окончательно получаем

$$\bar{E} = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} + \frac{\hbar\omega}{2}. \quad (31.18)$$

Средняя вероятность заполнения осциллятора, или, иначе, *среднее число фононов*, в состоянии j , $\mathbf{q}$ тогда будет

$$\bar{n}_j(\mathbf{q}) = \frac{1}{e^{\hbar\omega_j(\mathbf{q})/k_B T} - 1} \quad (\text{распределение Бозе}). \quad (31.19)$$

В § 30 было показано, что колебания решетки распадаются на $3r$ ветвей (изменяющийся индекс j), которые могут быть представлены как функции $\mathbf{q}$ в $\mathbf{q}$ -пространстве. Так как каждой (квазидискретной) точке $\mathbf{q}$ каждой ветви соответствует определенное состояние, то надо различать фононы различных ветвей. Как мы различали ранее ветви по значению при $\mathbf{q}=0$ и по поляризации нормальных колебаний, так теперь различаем *акустические* и *оптические продольные* и *поперечные фононы*. Так как их свойства при взаимодействии с другими квазичастицами или с коллективными возбуждениями различны, то, когда это необходимо, используют обозначения: TA -, TO -, LA - и LO -фононы¹⁾.

Закончим двумя существенными замечаниями. Переход к нормальным координатам и полученное благодаря этому разделение функции Гамильтона на независимые нормальные колебания оказались возможными потому, что функция Гамильтона (31.1) — определенно положительная квадратичная форма. Всякая такая форма может быть диагонализирована.²⁾ В связи с (30.9) мы, просто приняв во внимание периодичность решетки, уже смогли сделать переход к квантовой механике и ввести фононы. Теперь появление элементарных возбуждений не связано со свойствами решетки. Разделение всех ω_j на ветви, которые могут быть представлены в $\mathbf{q}$ -пространстве зоны Бриллюэна, во всяком случае является следствием периодичности. Если бы мы не ограничились

¹⁾ T — поперечные, L — продольные, A — акустические и O — оптические. (Прим. ред.)

вторым членом в разложении (30.2), то было бы невозможно приведение к диагональному виду. Учет более высоких ангармонических членов приводит к появлению *взаимодействия между фононами* (гл. XI).

§ 32. Энергия колебаний решетки. Теплоемкость

По (31.14) и (31.19) полная энергия колебаний решетки при заданной температуре T

$$E = \sum_{jq} \left(\frac{1}{e^{\hbar\omega_j/k_B T}} + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_j(q). \quad (32.1)$$

Суммирование по всем q и всем ветвям j легко выполняется в двух граничных случаях.

а) *Высокая температура.* Если $k_B T$ велико по сравнению с $\hbar\omega_j$, то экспоненциальная функция в знаменателе может быть разложена, откуда следует:

$$E = \sum_{jq} k_B T \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\hbar\omega_j(q)}{k_B T} + \dots \right) \approx 3rNk_B T. \quad (32.2)$$

Каждый из $3rN$ осцилляторов в первом приближении вносит в общую энергию вклад $k_B T$ (закон Дюлонга—Пти). Это классический результат, квантовые эффекты здесь не сказываются.

б) *Низкая температура.* В этом случае мы не можем считать $k_B T$ малым, по сравнению с $\hbar\omega_j$, так как частота $\hbar\omega_j$ принимает все значения от нуля до $\hbar\omega_j \gg k_B T$.

Из (32.1), напротив, можно заключить, что частоты с $\hbar\omega_j \gg k_B T$ ничего не вносят. Поэтому мы можем ограничить суммирование тремя акустическими ветвями. Здесь тоже будут играть роль только самые низкие частоты, для которых дисперсионное соотношение $\omega_j = \omega(q)$ может быть выражено приближенно линейной зависимостью $\omega_j(q) = s_j(\vartheta, \varphi) \cdot q$. Тогда будет

$$E = \sum_{jq} \frac{\hbar s_j q}{e^{\hbar s_j q/k_B T} - 1} + E_0, \quad (32.3)$$

где E_0 — нулевая энергия. При достаточно большой основной области мы можем заменить суммирование по дискретным q -точкам интегрированием в q -пространстве: $\sum_q = V_g/(2\pi)^3 \int d\tau_q$. Тогда (32.3) будет

$$E - E_0 = \frac{V_g}{(2\pi)^3} \sum_j \int \frac{\hbar s_j q}{e^{\hbar s_j q/k_B T} - 1} d\tau_q = \frac{V_g}{(2\pi)^3} \frac{(k_B T)^4}{\hbar^3} \sum_j \int \frac{d\Omega}{s_j^3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}. \quad (32.4)$$

Здесь оказалось возможным распространить интегрирование до бесконечности, так как большие x ничего не вносят в интегрирование. Если еще усреднить s_j^{-3} по направлениям и ветвям, то

$$E = \frac{\pi^2}{10} \frac{V_g}{\hbar^3} \frac{(k_B T)^4}{s^3} + E_0, \quad (32.5)$$

где справа определенный интеграл был заменен его значением $\pi^4/15$.

Для температурного интервала, лежащего между двумя рассмотренными граничными случаями, использованные приближения недостаточны. Прежде всего отметим, что под суммой по q в (32.1) стоит функция $\omega_j(q)$. Следовательно, при замене суммирования на интегрирование можно сразу перейти к интегрированию по ω_j . Для этого, как и в § 22, введем *плотность состояний* $z(\omega)$:

$$z(\omega) d\omega = \frac{V_g}{(2\pi)^3} \int_{\omega=\text{const}} \frac{df_q}{|\text{grad}_q \omega_j(q)|} d\omega. \quad (32.6)$$

(В отличие от § 22 мы здесь не нормировали $z(\omega)$ на основную область, равную 1.)

Учитывая (32.6), получим

$$\sum_q g(\omega) = \frac{V_g}{(2\pi)^3} \int g(\omega) d\tau_q = \int_0^\infty g(\omega) z(\omega) d\omega. \quad (32.7)$$

Для приближения $\omega_j(q) = \bar{s}_j q$ (с s_j , уже усредненным по углам), например, будет

$$z_j(\omega_j) d\omega_j = \frac{V_g}{2\pi^2} \frac{\omega_j^2 d\omega_j}{s_j^3}, \quad (32.8)$$

$$\begin{aligned} E - E_0 &= \sum_j \int_0^\infty \frac{\hbar \omega_j}{e^{\hbar \omega_j / k_B T} - 1} z_j(\omega_j) d\omega_j = \\ &= \sum_j \frac{V_g}{2\pi^2} \frac{(k_B T)^4}{\hbar^3} \frac{1}{s_j^3} \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx. \end{aligned} \quad (32.9)$$

Но это точно тот же результат, который мы выше получили для граничного случая низких температур.

В настоящей формулировке мы можем внести поправку хотя бы в одном отношении: интегрирование плотности состояний (32.6) по всем ω должно давать как раз число N значений q одной ветви (ур. (32.7) с $g=1$). В линейном приближении мы должны, следовательно, обрезать спектр $\omega_j(q)$ при некоторой частоте ω_D (*частота Дебая*) так, чтобы выполнялось вышеназванное усло-

вие. Это приводит к выражению

$$\frac{V_g}{2\pi^2} \frac{1}{s_j^3} \frac{\omega_{jD}^3}{3} = N \quad (32.10)$$

или при $q_{jD} = \omega_{jD}/\bar{s}_j$, независимо от j ,

$$q_{jD} = \left(\frac{6\pi^2 N}{V_g} \right)^{1/3} = (6\pi^2 n)^{1/3}. \quad (32.11)$$

Здесь N/V_g — обратный объем вигнер-зейтцевской ячейки, равный объему бриллюэновской зоны, деленному на $(2\pi)^3$. Если это подставить в (32.11), то непосредственно видно, что q_D есть радиус шара с объемом, равным объему бриллюэновской зоны. Исползованное здесь *дебаевское приближение* состоит, следовательно, из трех допущений относительно спектра $\omega(\mathbf{q})$: пренебрежение оптическими ветвями, линейная аппроксимация для акустических ветвей, замена зоны Бриллюэна шаром того же объема и предположение о независимости от направления линейного приближения в этом шаре.

Для нашего приближения дебаевская поправка означает замену верхней границы ∞ в интеграле (32.4) на $\hbar\omega_D/k_B T$ и, тем самым, приводит к умножению приближенной формулы на множитель, зависящий от температуры:

$$\frac{15}{\pi^4} \int_0^{\hbar\omega_D/k_B T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = f\left(\frac{\hbar\omega_D}{k_B T}\right) = f\left(\frac{\theta_D}{T}\right), \quad (32.12)$$

где еще введена *дебаевская температура* θ_D с помощью соотношения $k_B \theta_D = \hbar\omega_D$.

Коснемся здесь еще модели, предложенной Эйнштейном, применение которой нам понадобится позднее. Делается предположение, что имеется вообще только одна-единственная частота колебаний: $\omega_j(\mathbf{q}) = \omega_E$. Тогда плотность состояний будет

$$z(\omega_j) d\omega_j = N \delta(\omega_j - \omega_E) d\omega_j \quad (32.13)$$

и из (33.9) следует:

$$E - E_0 = \frac{N \hbar \omega_E}{e^{\hbar\omega_E/k_B T} - 1}. \quad (32.14)$$

Каким бы грубым ни выглядело это предположение, оно оказалось чрезвычайно важным для того, чтобы дополнить дебаевское приближение. Из рис. 44 видно, что в случае линейной цепочки с двумя атомами в ячейке дебаевское приближение очень хорошо аппроксимирует акустическую ветвь. Для аппроксимации оптической ветви, однако, гораздо лучше предположение о постоянной частоте всех оптических фононов, чем линейное дебаевское приближение.

Для сравнения с экспериментом менее существенной оказалась рассматриваемая до сих пор полная энергия, чем ее изменение с температурой, т. е. чем *теплоемкость*.

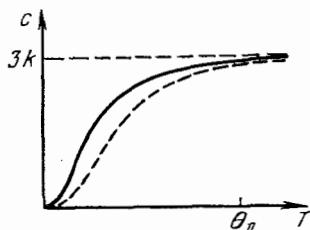


Рис. 45. Теплоемкость в приближении Дебая (сплошная кривая) и в приближении Эйнштейна (пунктирная кривая).

В гармоническом приближении нет необходимости различать c_v и c_p , так как это приближение не включает теплового расширения решетки.

Для дебаевского приближения теплоемкость получается при дифференцировании (32.9) и (32.12) по температуре:

$$c_D(T) = 3Nk_B f_D\left(\frac{\theta_D}{T}\right), \text{ где } f_D(x) = \frac{3}{x^3} \int_0^x \frac{y^4 dy}{(e^y - 1)^2}. \quad (32.15)$$

Для больших значений θ_D/T (низкие температуры) f_D аппроксимируется значением $4\pi^4/5x^3$. В этом приближении теплоемкость пропорциональна T^3 (T^3 -закон Дебая).

Если ввести температуру Эйнштейна θ_E , соответствующую температуре Дебая, и множитель 3, соответствующий трем оптическим ветвям, то для приближения Эйнштейна получим

$$c_E(T) = 3Nk_B f_E\left(\frac{\theta_E}{T}\right), \text{ где } f_E(x) = \frac{x^2}{(e^x - 1)^2}. \quad (32.16)$$

Температурный ход в обоих приближениях изображен на рис. 45.

§ 33. Расчет дисперсионных кривых

Как уже отмечалось в § 30, функция $\omega_j(\mathbf{q})$ может быть представлена в зоне Бриллюэна $\mathbf{q}$ -пространства аналогично тому, как зонная структура $E_n(\mathbf{k})$ в зоне Бриллюэна $\mathbf{k}$ -пространства. В особенности отметим одинаковую симметрию в обоих случаях. Прежде чем перейти к расчету таких дисперсионных кривых, покажем некоторые существенные результаты на простом примере двумерной квадратной сетки.

Функция $\omega_j(\mathbf{q})$ вытекает из уравнений (30.12), если известна матрица $D_{\alpha i' i}^{\alpha' i'}(\mathbf{q})$ размерности $3r$. Последняя определяется силовыми константами из выражения

$$D_{\alpha i' i}^{\alpha' i'}(\mathbf{q}) = \sum_{n'} \frac{1}{\sqrt{M_{\alpha} M_{\alpha'}}} \Phi_{n \alpha i}^{\alpha' i' i'} e^{i \mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n'})}. \quad (33.1)$$

Для нашей модели примем, как мы это делали в § 30 для одномерного случая, что между соседними атомами действуют ква-

зиупругие силы. Вследствие предположения, что эти силы сильнее всего действуют между ближайшими соседями и убывают с возрастающим расстоянием при переходе ко вторым, третьим и т. д. соседям, мы ограничимся рассмотрением квазиупругих сил между ближайшими и следующими за ними соседями (рис. 46). Ограничить рассмотрение только ближайшими соседями уже потому было бы нереально, что квадратная сетка (как и объемная кубическая решетка) при квазиупругих связях только между ближайшими соседями была бы неустойчива по отношению к скалывающим напряжениям.

Рассмотрим теперь некоторый атом $n=0$; i -я компонента силы, действующей на этот атом, когда n' -й атом смещен из своего положения равновесия на вектор $\mathbf{s}_{n'}$, будет

$$\mathbf{F}_{n' \rightarrow 0} = a_{n'} \mathbf{e}_{n'} (\mathbf{e}_{n'} \cdot \mathbf{s}_{n'}). \quad (33.2)$$

Здесь $a_{n'}$ — квазиупругая константа, связывающая выбранный атом, $\mathbf{e}_{n'}$ — единичный вектор, задающий направление $\mathbf{R}_{n'}$. Сравнив это выражение с (30.3), в котором можно исключить индекс α при рассмотрении решетки Браве, мы найдем для силовых констант

$$\Phi_{0i}^{n'i'} = -a_{n'} \mathbf{e}_{n'i} \mathbf{e}_{n'i'} \quad (n' \neq 0). \quad (33.3)$$

Силовая константа $\Phi_{0i}^{0i'}$, которая описывает силу, действующую на атом 0 при смещении этого атома на вектор $\mathbf{s}_0$, очевидно, равняется сумме всех сил, которые возникли бы при смещении всех других атомов на вектор $-\mathbf{s}_0$:

$$\Phi_{0i}^{0i'} = - \sum_{n' (\neq 0)} \Phi_{0i}^{n'i'} = \sum_{n' (\neq 0)} a_{n'} \mathbf{e}_{n'i} \mathbf{e}_{n'i'}. \quad (33.4)$$

Из (33.3) и (33.4) мы легко можем получить все силовые константы для нашего специального примера. Пусть упругие константы между ближайшими соседями будут f_1 , между следующими по расстоянию соседями — f_2 и постоянная решетки — a ; тогда

$$\begin{aligned} \Phi_{01}^{11} &= \Phi_{01}^{21} = \Phi_{02}^{32} = \Phi_{02}^{42} = -f_1, \\ \Phi_{0i}^{6i'} &= \Phi_{0i}^{8i'} = -\frac{f_2}{2} \quad (i, i' = 1, 2), \\ \Phi_{0i}^{7i} &= \Phi_{0i}^{8i} = -\frac{f_2}{2} \quad (i = 1, 2), \\ \Phi_{0i}^{7i} &= \Phi_{0i}^{8i} = +\frac{f_2}{2} \quad (i \neq j = 1, 2), \\ \Phi_{01}^{01} &= \Phi_{02}^{02} = 2(f_1 + f_2). \end{aligned} \quad (33.5)$$

Все остальные $\Phi_{0i}^{n'i'} = 0$.

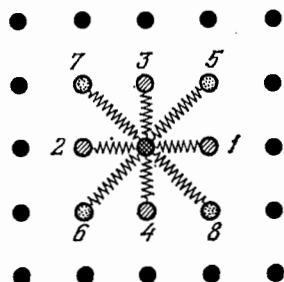


Рис. 46. Упругие связи с ближайшими и следующими за ними соседями в квадратной сетке.

Нумерация отдельных соседних атомов показана на рис. 46.

С помощью (33.5) можно вычислить $D_i''(\mathbf{q})$ и подставить в (30.12). Выражение (30.12) есть система уравнений, которая имеет решения, только если равен нулю детерминант:

$$|D_i''(\mathbf{q}) - \omega^2 \delta_{ii'}| = 0. \quad (33.6)$$

Это условие в рассматриваемом случае приводит к уравнению

$$\begin{vmatrix} [f_1(1 - \cos q_x a) + f_2(1 - \cos q_x a \cos q_y a)] - \frac{M}{2} \omega^2 \sin q_x a \sin q_y a \\ \sin q_x a \sin q_y a [f_1(1 - \cos q_y a) + f_2(1 - \cos q_x a \cos q_y a)] - \frac{M}{2} \omega^2 \end{vmatrix} = 0. \quad (33.7)$$

Здесь q_x и q_y — компоненты $\mathbf{q}$ в (двухмерной) зоне Бриллюэна. Последняя для квадратной сетки сама является квадратом с длиной сторон π/a .

Уравнение (33.7) приводит к двум решениям для $\omega_j(\mathbf{q})$, соответственно к двум ветвям, которые возможны при двухмерной сетке Браве. Мы приведем их для некоторых точек и линий симметрии. Символы симметрии те же, что на рис. 28, a (зона Бриллюэна кубической решетки в $\mathbf{k}$ -пространстве), которые лежат в квадрате при $k_z = 0$. Центральная точка Γ , следовательно ось Δ , идет к середине стороны квадрата, X , ось Σ — к середине ребра квадрата, M . Стороны квадрата $X-M-X \dots$ являются осями Z . Для двухмерного случая точечные группы, относящиеся к отдельным точкам и линиям, очевидно, другие.

Из (33.7) следует:

$$\begin{aligned} \Delta\text{-ось } (\Gamma \rightarrow X): \quad \omega_1 &= \sqrt{\frac{2}{M} (f_1 + f_2) (1 - \cos q_x a)}, \\ \omega_2 &= \sqrt{\frac{2}{M} f_2 (1 - \cos q_x a)}; \\ \Sigma\text{-ось } (\Gamma \rightarrow M): \quad \omega_1 &= \sqrt{\frac{2}{M} (f_1 (1 - \cos q_x a) + f_2 (1 - \cos 2q_x a))}, \\ \omega_2 &= \sqrt{\frac{2}{M} f_1 (1 - \cos q_x a)}; \\ Z\text{-ось } (X \rightarrow M): \quad \omega_1 &= \sqrt{\frac{2}{M} (2f_1 + f_2 (1 + \cos q_y a))}, \\ \omega_2 &= \sqrt{\frac{2}{M} (f_1 + f_2 - (f_1 - f_2) \cos q_y a)}. \end{aligned} \quad (33.8)$$

Дисперсионные кривые для произвольно выбранного численного значения упругих связей ($f_1/f_2 = 2$) приведены на рис. 47. Этот рисунок, кроме того, содержит символы неприводимых представлений, которые соответствуют ω_i в точках и на линиях высокой

симметрии. Мы не будем здесь рассматривать этот вопрос с точки зрения теории групп. Это рассмотрение аналогично примеру, приведенному в гл. IV. Сделаем еще одно важное замечание.

Если решения $\omega_j(\mathbf{q})$ подставить в уравнения (30.12), то можно определить $c_i^{(j)}$. Тогда на оси Δ для ω_1 находим $c_x^1 = 1$, $c_y^1 = 0$. Ветвь ω_1 , следовательно, описывает продольные колебания решетки. Соответственно для ω_2 находим поперечные колебания ($c_x^2 = 0$, $c_y^2 = 1$). На оси Σ также верхняя ветвь соответствует продольным колебаниям и нижняя ветвь — поперечным колебаниям. Напротив, колебания с $\mathbf{q}$ -вектором на оси Z нельзя классифицировать таким способом. Таким образом, разделение на продольные и поперечные колебания возможно только для определенных значений $\mathbf{q}$.

Расчеты моделей, аналогичных рассмотренной модели, проведены для многих твердых тел. Применимость метода при этом ограничена следующими фактами:

а) Модель, в которой химические связи между атомами заменены квазиупругими силами, может быть применима только в том случае, если химические связи являются центральными силами. Это имеет место в ионных кристаллах, где электростатические силы между ионами решетки ответственны за связи.

У ковалентно связанных решеток связи направленные и, следовательно, зависят от угла между ними. Такие связи плохо описываются квазиупругими силами. Тем не менее и в этом случае получены относительно хорошие результаты.

б) При замене ионов решетки твердыми шарами, связанными пружинками, не учитываются поляризуемость ионов и их сжимаемость.

в) Силы связи действуют не только между ближайшими соседями, и, в принципе, эти силы должны быть учтены вплоть до очень отдаленных ионов. При этом, однако, в результаты входит все большее число параметров, которые должны быть определены подбором из результатов эксперимента. В этом случае нецелесообразно уточнять модель за счет еще большего числа свободных параметров, если только они не могут быть определены экспериментальными измерениями.

В рамках модели квазиупругих связей самой простой является модель несжимаемых ионов. Однако если нельзя ограничиться близкими соседями, то число необходимых параметров очень

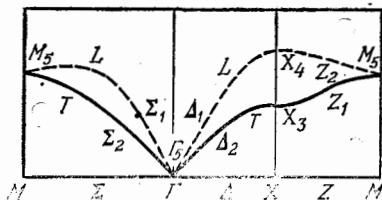


Рис. 47. Дисперсионные кривые для квадратной решетки при учете упругих связей между ближайшими и следующими по расстоянию соседями ($f_1/f_2 = 2$).

велико. Так, например, для германия, как показали вычисления Хермана, необходимо учитывать шесть следующих соседей, чтобы получить удовлетворительные результаты.

Теория существенно улучшается, если учитывать поляризуемость ионов решетки. Это можно сделать, описав валентные электроны иона как отрицательно заряженную оболочку с нулевой массой, которая связана с положительным остовом иона изотропными упругими силами (*оболочечная модель*). Для германия

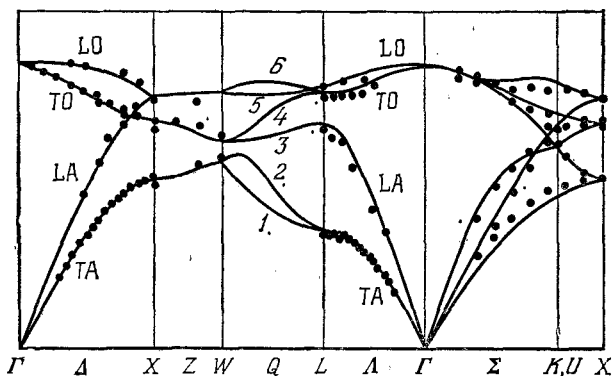


Рис. 48. Дисперсионные кривые $\omega_j(q)$ для алмаза. (По Бильцу [58.6].)

удовлетворительное совпадение с экспериментом было получено при учете только ближайших соседей с помощью оболочечной модели, причем в результат вошло только пять свободных параметров. Однако и здесь число параметров быстро возрастает, если пытаться уточнить колебательный спектр.

Дальнейшее существенное улучшение этой модели получается при учете сжимаемости ионов решетки посредством предположения о сжимаемой оболочке («дышащая» оболочечная модель). Это уточнение во многих случаях привело к количественному совпадению с экспериментом. Для подбора параметров в первую очередь служат константы упругости и диэлектрическая проницаемость (§ 35 и 36). В большинстве случаев их не хватает, чтобы определить все свободные параметры. Тогда для подбора используют результаты экспериментальных измерений колебательных спектров. Экспериментальные измерения дисперсионных кривых возможны с помощью неупругого рассеяния нейтронов, причем для твердых тел этот метод ограничивается не слишком большим сечением рассеяния. На рис. 48 показаны ветви функции $\omega_j(q)$ для алмаза вдоль важнейших осей внутри и на поверхности зоны Бриллюэна. Самые существенные результаты рис. 48 могут быть выведены уже из соображений симметрии, как мы в этом убедились в § 26.

Мы здесь не будем входить во все уточнения, которые еще возможны при расчете дисперсионных кривых. В частности, для ковалентных кристаллов возможно в определенных границах учитывать силы, зависящие от углов.

Для металлов важна экранировка ион-ионного взаимодействия газом валентных электронов. В этом пункте, следовательно, электрон-электронное взаимодействие должно быть включено в теорию.

В принципе силовые константы могут, конечно, быть получены также из уравнения Шредингера для полной системы. Для металлов здесь помогает понятие *псевдопотенциала*, которое позволяет развить приближенный метод для расчета дисперсионных кривых и отказаться от нефизического введения упругих сил. Здесь мы можем только рекомендовать литературу, особенно Харрисона [10, 92] и Зандрока [59.X].

§ 34. Плотность состояний

Знание дисперсионной кривой для всей зоны Бриллюэна, т. е. функции $\omega_j(\mathbf{q})$, позволяет вычислить плотность состояний из уравнения (32.6). На рис. 49, а показана плотность состояний для одномерного случая линейной цепочки с двумя атомами в ячейке для двух различных отношений масс атомов. При двух одинаковых массах (левая часть рисунка) плотность состояний соответствует случаю простой линейной цепочки. Имеется только одна акустическая ветвь. Изображенная на верхнем левом рисунке верхняя ветвь является простым продолжением нижней акустической ветви.

Действительно, если линейную цепочку с одним атомом в элементарной ячейке рассматривать как цепочку с удвоенной постоянной решетки и с двумя одинаковыми атомами в элементарной ячейке, то относящаяся к этому случаю зона Бриллюэна будет вдвое меньше. Акустическая ветвь обычного представления в этом случае должна быть приведена к первой зоне Бриллюэна нового представления. Она образует тогда верхнюю ветвь, которая соединяется с нижней частью на поверхности (одномерной) зоны Бриллюэна. Если массы обоих атомов в ячейке отличаются бесконечно мало, то обе ветви расщепляются и верхняя ветвь будет «настоящей» оптической ветвью. Уже из этого рассмотрения видно, что названия «оптическая» и «акустическая», точно так же как «поперечная» и «продольная», имеют точный смысл только в определенных случаях.

В двухмерном и трехмерном случаях плотности состояний различных ветвей могут перекрываться. Спектр будет сложнее по сравнению с одномерным случаем, где плотность состояний состоит из энергетически разделенных частей обеих ветвей. Как и при зонной структуре $E_n(\mathbf{k})$, для вычисления плотности состоя-

ний нужна функция $\omega(q)$ во всей зоне Бриллюэна. Здесь мы не будем останавливаться на методах расчета. Часто такие спектры аппроксимируются комбинацией плотности состояний в приближении Дебая и Эйнштейна. Рис. 49, а показывает, что в грубом приближении акустическая ветвь может быть получена с помощью дебаевского спектра (приближение $\omega_{ak}(q) \sim q$). Оптические ветви

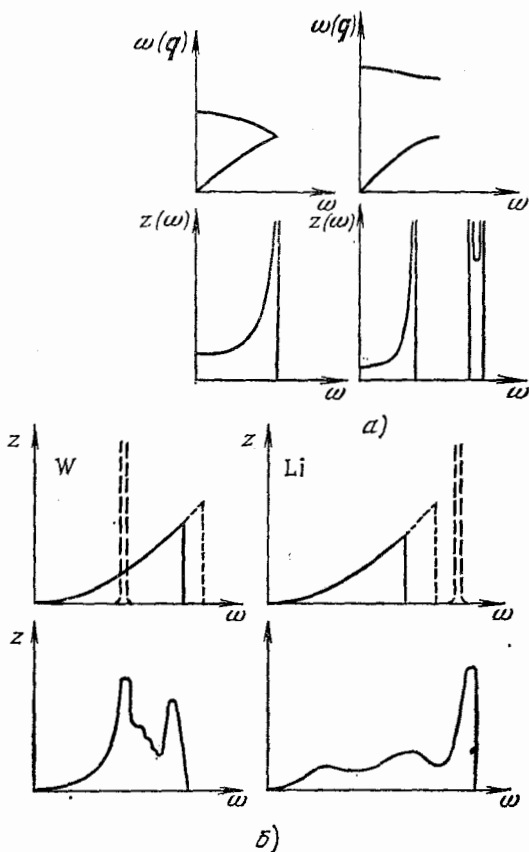


Рис. 49. а) Дисперсионные кривые и плотность состояний для линейной цепочки с двумя атомами в ячейке для различного отношения масс ($M_1 = M_2$, $M_1 \neq M_2$). б) Приближение для плотности состояний у вольфрама и лития по Дебаю и Эйнштейну. (По Лейбфриду [60.VII/1].)

часто бывают очень пологими. Если полностью пренебречь частотной зависимостью, то оптическая ветвь может быть аппроксимирована δ -функцией с эйнштейновской частотой. Комбинируя обе возможности, можно аппроксимировать плотность состояний настолько хорошо, чтобы ее использовать для вычисления темпе-

ратурного хода теплоемкости. Рис. 49, б показывает такую аппроксимацию для вольфрама и лития. При комбинировании дебаевских и эйнштейновских членов температура Дебая должна быть понижена так, чтобы суммирование по всем состояниям у обеих ветвей давало полное число нормальных колебаний.

§ 35. Граничный случай длинных волн — акустическая ветвь

Граничный случай длинных волн (малые q) по многим причинам особенно интересен. Здесь мы сперва рассмотрим акустическую ветвь; к оптической ветви мы перейдем в следующем параграфе. У акустической ветви все атомы в одной ячейке колеблются в одинаковой фазе. Для больших длин волн амплитуда колебаний мало меняется и при переходе от одной элементарной ячейки к другой. В этом случае атомная структура играет малую роль и возможен переход к континууму. Переход осуществляется следующим образом.

Прежде всего представим все атомы ячейки сосредоточенными в центре тяжести (полная масса M). Тогда достаточно рассмотреть решетку Браве и уравнения движения будут

$$M\ddot{s}_{ni} = - \sum_{n'i'} \Phi_{ni}^{n'i'} s_{n'i'}. \quad (35.1)$$

Теперь мы определим (медленно меняющееся) поле смещения $\mathbf{s}(\mathbf{r}, t)$, которое в узлах решетки должно быть идентично с дискретным полем $\mathbf{s}_n(t)$:

$$\mathbf{s}(\mathbf{r} = \mathbf{R}_n, t) = \mathbf{s}_n(t). \quad (35.2)$$

Это поле смещения мы подставим в уравнение (35.1). Поле $\mathbf{s}$ в точке $\mathbf{R}_{n'}$ разложим вблизи точки $\mathbf{R}_n = 0$ и положим, что вклад в сумму в (35.1) вносят только те участки, в которых $\mathbf{s}$ мало меняется. Тогда можно ограничить разложение первым, не исчезающим членом:

$$s_{n'i'} = s_{i'}(\mathbf{R}_{n'}) = s_{i'}(0) + \sum_j \frac{\partial s_{i'}}{\partial r_j} R_{n'j} + \frac{1}{2} \sum_{kl} \frac{\partial^2 s_{i'}}{\partial r_k \partial r_l} R_{n'k} R_{n'l}. \quad (35.3)$$

При подстановке этого разложения в (35.1) первый член исчезает из-за уравнения (30.6), а второй член — вследствие условия $\Phi_{0i}^{n'i'} = \Phi_{0i}^{-n'i'}$. Тогда остается

$$M\ddot{s}_{ni} = - \frac{1}{2} \sum_{\substack{n'i' \\ kl}} \Phi_{ni}^{n'i'} R_{n'k} R_{n'l} \frac{\partial^2 s_{i'}}{\partial r_k \partial r_l}. \quad (35.4)$$

Введем в это уравнение плотность $M/V_{WSZ} = \rho$ и сокращение

$$C_{i'kl} = - \frac{1}{2V_{WSZ}} \sum_{n'} \Phi_{ni}^{n'i'} R_{n'k} R_{n'l}. \quad (35.5)$$

Получим окончательно

$$\ddot{\rho s}_i = \sum_{i'kl} C_{ii'kl} \frac{\partial^2 s_{i'}}{\partial r_k \partial r_l}. \quad (35.6)$$

Величины $C_{ii'kl}$ обладают рядом симметрий. В особенности существенно, что

$$C_{iklm} = C_{lmik}. \quad (35.7)$$

Мы не будем выводить это соотношение в общем случае. Если между всеми частицами решетки действуют центральные силы, то оно следует из более общих соотношений симметрии, которые мы здесь и приведем. Для центральных сил потенциал

$$V = \sum_{ss'} v(|R_{s'} - R_s|) \quad (35.8)$$

и силовые константы будут

$$\Phi_{ni}^{n'i'} = g(|R_{n'} - R_n|) R_{n'i} R_{n'i'}. \quad (35.9)$$

Подставив это в (35.5), увидим, что в этом специальном случае все индексы $C_{ii'kl}$ могут переставляться.

Тогда (35.6) можно записать и так:

$$\ddot{\rho s}_i = \sum_k \sum_{mn} C_{ikmn} \frac{\partial}{\partial r_k} \frac{1}{2} \left(\frac{\partial s_m}{\partial r_n} + \frac{\partial s_n}{\partial r_m} \right). \quad (35.10)$$

Но это как раз уравнение движения упругой среды. Величина $\frac{1}{2}((\partial s_m / \partial r_n) + (\partial s_n / \partial r_m))$ есть тензор деформации ϵ_{mn} , который связан с тензором упругости соотношением Гука:

$$\sigma_{ik} = \sum_{mn} C_{ikmn} \epsilon_{mn}. \quad (35.11)$$

Теперь мы можем тензор упругости C_{ikmn} уравнения (35.11) идентифицировать с соответственным тензором (4-го ранга) уравнения (35.10) и получить

$$\ddot{\rho s}_i = \sum_k \frac{\partial}{\partial r_k} \sigma_{ik}. \quad (35.12)$$

Таким образом найдена связь с механикой непрерывной среды.

Эти результаты мы можем использовать для того, чтобы находить неизвестные параметры при вычислении силовых констант (например, в оболочечной модели) из измерений подходящих компонент тензора упругости.

Тензоры напряжений и деформаций, как и тензор упругости, симметричны. Мы, как это принято, заменим группу индексов 11, 22, 33, 23, 13, 12 индексами 1, 2, 3, 4, 5, 6 и запишем теперь

(35.11) в виде

$$\sigma_{\alpha} = \sum_{\beta} C_{\alpha\beta} \varepsilon_{\beta}. \quad (35.13)$$

Симметричная матрица 6-го ранга $C_{\alpha\beta}$ имеет 21 независимый параметр (*упругие константы*). Из условий симметрии большая часть этих констант равна нулю или друг другу. Кубический кристалл описывается тремя упругими константами $C_{11} = C_{22} = C_{33}$, $C_{12} = C_{23} = C_{31}$, $C_{44} = C_{55} = C_{66}$, тогда как все остальные C_{ik} равны нулю.

Изотропное тело описывается двумя упругими константами. Для этого достаточно трех вышеприведенных кубических упругих констант при условии $C_{11} = C_{12} + 2C_{44}$. Сложные кристаллы могут иметь до 21 различных упругих констант. Для случая центральных сил, т. е. при применимости (35.9), это число ограничивается 15 (*соотношения Коши*).

Изучая динамику решетки в последнем параграфе, мы рассматривали решения уравнений движения волнового характера. Здесь мы тоже будем искать решения (35.10) в виде

$$\mathbf{s} = e e^i (\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t). \quad (35.14)$$

Это для изотропной среды приводит к уравнению

$$\rho \omega^2 \mathbf{e} = (C_{12} + C_{44}) \mathbf{q} (\mathbf{q} \cdot \mathbf{e}) + C_{44} q^2 \mathbf{e}. \quad (35.15)$$

Оно имеет одно решение, которое соответствует продольным волнам ($\mathbf{q} \parallel \mathbf{e}$), и два решения, приводящие к поперечным волнам ($\mathbf{q} \perp \mathbf{e}$). Для обоих случаев дисперсионные соотношения будут

$$\begin{aligned} \rho \omega_l^2 &= (C_{12} + 2C_{44}) q^2 = C_{11} q^2, \\ \rho \omega_t^2 &= C_{44} q^2. \end{aligned} \quad (35.16)$$

В обоих случаях ω пропорциональна q , волны распространяются с продольной или, соответственно, поперечной скоростью звука;

$$c_l = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}}, \quad c_t = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}. \quad (35.17)$$

Мы обнаруживаем, что линейная связь между ω и q этого приближения как раз соответствует приближению Дебая. Используемая в том случае константа $\bar{s}_l^{-3}$ для каждой из трех акустических ветвей будет равна c_l^{-3} или, соответственно, c_t^{-3} . Усреднение по всем трем ветвям будет

$$\frac{1}{\bar{s}^3} = \frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3}. \quad (35.18)$$

Это то выражение, которое надо подставлять в плотность состояний (32.8).

Обсудим еще кратко соответствующие соотношения для кубических кристаллов. Здесь будет

$$\rho \ddot{s}_x = C_{11} \frac{\partial^2 s_x}{\partial x^2} + (C_{12} + C_{44}) \left(\frac{\partial^2 s_y}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 s_z}{\partial x \partial z} \right) + C_{44} \left(\frac{\partial^2 s_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 s_x}{\partial z^2} \right). \quad (35.19)$$

Два следующих уравнения для y - и z -компоненты $\mathbf{s}$ получаются при циклической перестановке x, y, z . Здесь появляются продольные и поперечные решения только для специальных направлений, тогда как для произвольного направления вектор $\mathbf{e}$ не перпендикулярен и не параллелен $\mathbf{q}$.

§ 36. Граничный случай длинных волн — оптическая ветвь

В граничном случае длинных волн для оптической ветви отдельные базисные атомы вигнер-зейтцевской ячейки колеблются относительно друг друга, тогда как движение в соседних ячейках практически одинаково. Рассмотрим твердое тело с двумя противоположно заряженными ионами в ячейке, тогда обе ионные решетки колеблются практически как целое относительно друг друга.

Рассмотрим мгновенное отклонение $\mathbf{s}_{\pm}$ одного иона. Пусть его эффективный заряд будет $\pm e^*$. Тогда это отклонение может быть формально описано также внесением дополнительного диполя с моментом $\pm e^* \mathbf{s}_{\pm}$ (внесением заряда $\pm e^*$ на место $\mathbf{s}_{\pm}$ и заряда $\mp e^*$ в положение равновесия для компенсации заряда иона). Поляризация ячейки тогда будет $e^*(\mathbf{s}_+ - \mathbf{s}_-) \equiv e^* \mathbf{s}$. Однако при этом из-за смещения зарядов могут возникнуть внутренние поля, которые в свою очередь индуцируют дипольные моменты у ионов решетки. Отсюда получается дополнительный вклад в поляризацию ячейки, равный αE_{eff} ($\alpha = \alpha_+ + \alpha_-$). $\alpha_{\pm}$ есть поляризуемость ионов, а E_{eff} — эффективное поле в месте расположения иона. Это локальное поле, как известно, связано с макроскопическим полем в случае простой решетки:

$$E_{\text{eff}} = E + \frac{4\pi}{3} P. \quad (36.1)$$

Для вывода этого соотношения¹⁾ на достаточном расстоянии от рассматриваемого иона проводят шаровую поверхность и всю решетку вне шара рассматривают как однородный диэлектрик. В шаре суммируются вклады всех других ионов решетки в виде эффективного поля. Этот вклад для кубической решетки исче-

¹⁾ См., например, Тамм И. Е. Основы теории электричества. — М.: Гос-техиздат, 1956, § 28. (Прим. ред.)

зает. Тогда остается как раз вклад, приведенный в уравнении (36.1).

Полная поляризация в основной области для N вигнер-зейтцевских ячеек, если применимо уравнение (36.1), будет

$$P = \frac{N}{V_g} (e^* s + \alpha E_{\text{eff}}) = \frac{N}{V_g} \frac{e^* s + \alpha E}{1 - \frac{4\pi}{3} \frac{N}{V_g} \alpha}. \quad (36.2)$$

Для смещений s_+ и s_- справедливы уравнения движения

$$\begin{aligned} M_+ \ddot{s}_+ &= -k(s_+ - s_-) + e^* E_{\text{eff}}, \\ M_- \ddot{s}_- &= +k(s_+ - s_-) - e^* E_{\text{eff}}, \end{aligned} \quad (36.3)$$

где k — коэффициент пропорциональности квазиупругой силы. С приведенной массой $\bar{M} = M_+ M_- / (M_+ + M_-)$ получим

$$\bar{M} \ddot{s} = -ks + e^* E_{\text{eff}}. \quad (36.4)$$

Если здесь выразить эффективное поле через макроскопическое поле, то получатся два уравнения, которые связывают s , E и P . Целесообразно перейти от вектора s к вектору $w = \sqrt{N\bar{M}/V_g} s$, тогда уравнения (36.2) и (36.4) примут вид

$$\begin{aligned} \ddot{w} &= b_{11} w + b_{12} E, \\ P &= b_{21} w + b_{22} E \end{aligned} \quad (36.5)$$

с симметричными коэффициентами ($b_{12} = b_{21}$). Эти коэффициенты мы можем выразить через параметры, доступные измерению.

В статическом случае $\ddot{w} = 0$, и тогда

$$P = \left(b_{22} - \frac{b_{12} b_{21}}{b_{11}} \right) E = \frac{1}{4\pi} (\epsilon_0 - 1) E, \quad (36.6)$$

где ϵ_0 — статическая диэлектрическая проницаемость.

Для очень больших частот внешнего электрического поля ионы не успевают следовать за высокочастотной силой. Тогда $\ddot{w} = 0$ и, обозначив диэлектрическую проницаемость для этого граничного случая через ϵ_∞ , получим

$$P = b_{22} E = \frac{1}{4\pi} (\epsilon_\infty - 1) E. \quad (36.7)$$

Для колебаний решетки будем рассматривать решения уравнений (36.5) в виде $\exp(i(q \cdot r - \omega t))$. Пусть внешние поля отсутствуют. Разделим w на две части — безвихревую часть и часть с расходимостью, равной нулю: $w = w_l + w_t$, $\text{rot } w_l = 0$, $\text{div } w_t = 0$. При нашем предположении о том, что волны плоские, обе части как раз соответствуют продольным и, соответственно, поперечным волнам. Учтем, кроме того, соотношение $\text{div } D = \text{div } (E + 4\pi P) = 0$.

Отсюда следует:

$$\operatorname{div}(\mathbf{E} + 4\pi b_{21}\mathbf{w} + 4\pi b_{22}\mathbf{E}) = 0. \quad (36.8)$$

Тогда

$$\mathbf{E} = -\frac{4\pi b_{21}}{1 + 4\pi b_{22}} \mathbf{w}_l. \quad (36.9)$$

Если это выражение подставить в первое уравнение (36.5), то

$$\ddot{\mathbf{w}}_t + \ddot{\mathbf{w}}_l = b_{11}(\mathbf{w}_t + \mathbf{w}_l) - \frac{4\pi b_{12}b_{21}}{1 + 4\pi b_{22}} \mathbf{w}_l. \quad (36.10)$$

Если теперь разделить это уравнение на безвихревой член и член, свободный от расходимости, то получим уравнения

$$\ddot{\mathbf{w}}_t = b_{11}\mathbf{w}_t, \quad \ddot{\mathbf{w}}_l = \left(b_{11} - \frac{4\pi b_{12}b_{21}}{1 + 4\pi b_{22}}\right) \mathbf{w}_l = b_{11} \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty} \mathbf{w}_l. \quad (36.11)$$

Обозначим частоты поперечных и продольных колебаний соответственно через ω_t и ω_l (это как раз граничные частоты соответствующих оптических ветвей для $\mathbf{q}$, стремящегося к нулю), тогда окончательно получим

$$b_{11} = -\omega_t^2, \quad b_{11} \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty} = -\omega_l^2 \quad (36.12)$$

и, следовательно,

$$\omega_l^2 = \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty} \omega_t^2. \quad (36.13)$$

Это последнее соотношение носит название *соотношения Лиддена—Закса—Теллера*. Оно устанавливает связь между граничными частотами обеих оптических ветвей для ионных кристаллов с двумя атомами в базисе вигнер-зейтцевской ячейки. В приведенной форме это соотношение ограничено случаем кубической решетки, как это следует из замечания к уравнению (36.1).

Такое классическое рассмотрение оптических колебаний решетки будет существенно при обсуждении взаимодействия фононов с фотонами в гл. IX.

В заключение еще раз напомним пределы применимости выведенных соотношений. Формализм, приведенный здесь и в предыдущем параграфе, применим в граничном случае, когда длины волн колебаний решетки велики по сравнению с постоянной решетки. Так как мы полностью пренебрегли поверхностными эффектами, то мы должны помнить, что длины волн одновременно должны быть много меньше размеров кристалла (основной области). Оптические колебания могут возбуждаться светом. Для того чтобы уравнения были справедливы, длина волны света должна быть велика по сравнению с длиной волны колебаний решетки. Если величины обеих сравнимы, то поле фотонов и поле фононов должны рассматриваться совместно (Поляритоны, гл. IX).

Г л а в а VI

СПИН ИОНОВ РЕШЕТКИ. МАГНОНЫ

§ 37. Введение

В рассмотренных до сих пор элементарных возбуждениях мы в большинстве случаев не учитывали *спин* электронов и ионов решетки. Кроме краткого обсуждения влияния спин-орбитального расщепления на зонную структуру твердого тела в § 28, спин учитывался нами только в принципе Паули. Принцип Паули ответствен за обменное взаимодействие (§ 3), которое было в общем виде принято нами во внимание в одноэлектронном уравнении Шредингера. Однако спином ионов решетки мы еще не занимались. Если ионы решетки обладают спином, то и в этой спиновой системе из-за обменного взаимодействия возможны коллективные возбуждения, которые называются *спиновыми волнами*. Относящиеся к ним кванты называются *магнонами*.

Коллективные возбуждения—это самые низкие состояния возбуждения над основным состоянием. Следовательно, основное состояние спиновой системы существенно. Если все спины направлены одинаково, то твердое тело—*ферромагнетик*. Если спины направлены одинаково только в различных подрешетках, то мы имеем дело с *ферримагнетиками* и *антиферромагнетиками*. В следующем параграфе мы обратимся к спиновым волнам в ферромагнетиках и на этом простом примере изучим основы представлений о магнонах. Эти результаты тогда легко будет распространить на ферри- и антиферромагнетизм. Это будет сделано в § 39.

Рассматривая элементарные возбуждения в магнитных твердых телах, мы охватываем только одну часть важных явлений магнетизма. Поэтому мы расширим это рассмотрение в § 40, где кратко опишем приближение молекулярного поля. Последнее существенно для объяснения свойств ферромагнетиков вблизи точки Кюри.

Для вопросов магнетизма важен не только спин ионов решетки. Мы уже раньше видели, что разделение на ионы решетки

и валентные электроны является идеализацией, которая не всегда пригодна. В особенности это разделение оказывается невозможным, когда в игру входят d -электроны. Поэтому мы рассмотрим в § 41 вопросы упорядоченного магнетизма при участии валентных электронов и электронов проводимости. Так как здесь мы выбрали для изложения представления элементарных возбуждений, то в этой главе мы охватим только часть всей проблемы магнетизма в твердых телах. Для дальнейшего изучения мы рекомендуем общие учебники и монографии [98—102]. Специально для изучения спиновых волн укажем статьи Кефера [60, XVIII/2], добавление Эллиотта в [49] и соответственные главы в книгах Хельвеге [5], Харрисона [10] и Киттеля [12]. В сборнике [37] имеется много статей по магнетизму переходных металлов. (Ср. также Бюнди в [56].) Наконец, назовем обзоры Киттеля [57.22] и Нагамия [57.20].

§ 38. Спиновые волны в ферромагнетиках. Магноны

При описании возбужденных состояний мы до сих пор всегда исходили из основного состояния, в котором спины валентных электронов взаимно компенсированы. Основанием к этому служило то, что в энергетической схеме одноэлектронного приближения следующие друг за другом состояния могут быть заняты двумя электронами с противоположно направленными спинами. Основным состоянием мы считали такое, при котором в энергетической схеме заняты все состояния до некоторой граничной энергии E_F и свободны все состояния выше E_F . Такое состояние не имеет ни полного спина, ни полного импульса (так как $E(\mathbf{k}) = E(-\mathbf{k})$).

Этот аргумент не справедлив, когда мы учитываем взаимодействие электронов. В этом легко убедиться уже из приближения Хартри—Фока. Электрон Хартри—Фока, как следует из результатов § 11, имеет среднюю кинетическую энергию, пропорциональную k_F^2 , и среднюю обменную энергию, пропорциональную $-k_F$ (если обменный интеграл сам положителен). Энергия основного состояния при скомпенсированных спинах тогда будет $N(ak_F^2 - bk_F)$. Если мы теперь направим все спины параллельно друг другу, то электронные состояния будут заключаться в сфере двойного объема в $\mathbf{k}$ -пространстве. Энергия такого «ферромагнитного» состояния будет $N(a2^{2/3}k_F^2 - b2^{1/3}k_F)$. Эта энергия лежит ниже энергии состояния со скомпенсированными спинами, если k_F меньше чем $0,44b/a$. Для электронного газа с малой плотностью (малый радиус сферы Ферми), следовательно, будет выгодным «ферромагнитное» состояние.

При этом описании мы не учитывали кулоновское взаимодействие. Оно препятствует тому, чтобы при низких плотностях

спины устанавливались параллельно. Этот пример тем не менее показывает, что обменное взаимодействие может оказаться ответственным за спиновую корреляцию, как это наблюдается в *ферромагнетиках* (одинаковое направление спинов) и в *антиферромагнетиках* и *ферримагнетиках* (различные направления коррелированных спиновых систем в различных подрешетках).

Сделаем еще один шаг в рассмотрении ферромагнитного электронного газа Хартри—Фока. Энергия основного состояния задается выражением (3.8), где все волновые функции имеют одинаково направленные спины. Вследствие ортогональности спиновых функций это означает, что спиновые функции выпадают как раз из (3.8) и q_i могут быть заменены r_i . Рассмотрим теперь возбужденное состояние, в котором повернут спин одного электрона. Энергия этого состояния следует из (3.8), если $N-1$ электрону приписать спиновую функцию $\alpha(j)$, а i -му электрону — спиновую функцию $\beta(i)$. Тогда выпадают все обменные интегралы, которые связывают этот один электрон с другими электронами. Разность энергий между возбужденным и основным состояниями будет

$$E_i - E_0 = \frac{e^2}{2} \sum_{j(\neq i)} \int \frac{\varphi_j^*(r_1) \varphi_j(r_2) \varphi_i^*(r_2) \varphi_i(r_1)}{|r_1 - r_2|} d\tau_1 d\tau_2 \equiv \frac{1}{2} \sum_{j(\neq i)} J_{ij}. \quad (38.1)$$

Рассмотренное возбужденное состояние $|i\rangle$ вырождено относительно всех состояний $|n\rangle$, в которых какой-нибудь другой электрон имеет противоположно направленный спин. Решение уравнения Шредингера для возбужденного состояния с этой энергией, следовательно, надо конструировать как линейную комбинацию всех $|n\rangle$: $\Phi = \sum_n a_n |n\rangle$.

Мы здесь имеем положение, аналогичное случаю колебаний решетки, когда кинетическая энергия, подведенная к одному иону, благодаря кулоновскому взаимодействию распространялась на все ионы решетки. Результирующее возбуждение может быть описано состояниями волнового типа. Соответственно рассматриваемая проблема имеет и решения волнового вида ($a_n \sim e^{ik \cdot r_n}$). Энергия, затраченная на поворот спина, распределяется по всей спиновой системе (*спиновые волны*, рис. 50). Спиновые волны могут квантоваться так же, как волны решетки. Здесь, следовательно, возникают *магноны* в виде новых коллективных возбуждений. Однако мы не будем изучать этот новый тип элементарных возбуждений с помощью уравнений Хартри—Фока для свободного электронного газа, а сделаем некоторое общее предположение. В большинстве случаев спины, корреляция которых приводит к спонтанному магнитному моменту при ферромагне-

тизме и родственных ему явлениях, локализованы на ионах решетки. Часто бывает, что несколько электронов вносят свой вклад в полный спин иона решетки. Состояние ферромагнетизма в этом случае будет определяться обменным взаимодействием между этими полными спинами различных ионов решетки.

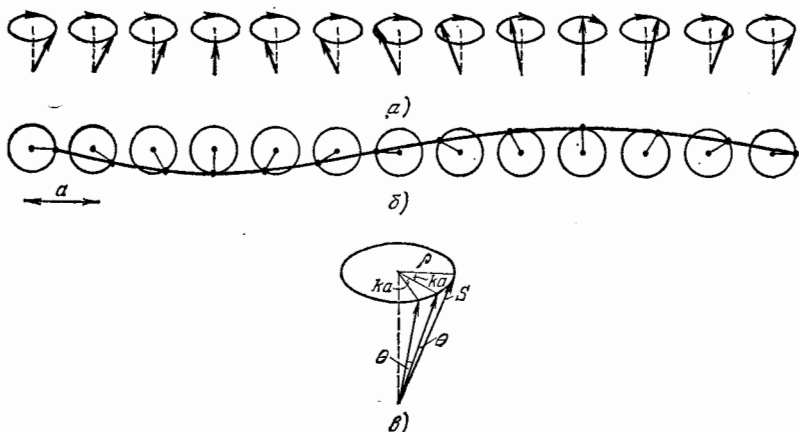


Рис. 50. Спиновые волны с волновым числом k в одномерной цепочке. Спины прецессируют со сдвигом фазы вокруг выделенного направления магнитного поля. а) Перспективный вид, б) вид сверху, в) соотношения между спинами трех соседних атомов. (По Морришу [98].)

Оператор Гамильтона для обменного взаимодействия может быть формально заменен оператором, введенным Гейзенбергом¹⁾:

$$H = - \sum_{ij}' J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j; \quad (38.2)$$

здесь J_{ij} — обменный интеграл, величины $\mathbf{S}_i$ — векторные спиновые операторы i -го иона решетки. Суммирование проводится по всем парам ионов решетки.

Спиновые операторы, входящие в (38.2), для случая $s=1/2$ задаются матрицами Паули:

$$S_x = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}, \quad S_y = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{vmatrix}, \quad S_z = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}, \quad (38.3)$$

удовлетворяющими перестановочным соотношениями

$$[S_\lambda, S_\mu] = iS_\nu, \quad (38.4)$$

где $\lambda, \mu, \nu = x, y, z$ и дальше циклично переставляются. Матрицы Паули действуют на спиноры $\begin{vmatrix} \alpha \\ \beta \end{vmatrix}$, и для обеих спиновых функ-

¹⁾ См. Дополнение VIII, пункт 1. (Прим. ред.)

ций α и β будет

$$S_z \alpha = \frac{1}{2} \alpha, \quad S_z \beta = -\frac{1}{2} \beta, \quad S^2 \alpha = \frac{3}{4} \alpha, \quad S^2 \beta = \frac{3}{4} \beta; \quad (38.5)$$

следовательно, α описывает состояние с $s_z = +\frac{1}{2}$, а β — состояние с $s_z = -\frac{1}{2}$. Собственное значение оператора S^2 равно $s(s+1) = \frac{3}{4}$.

Для полного спина $s = n/2$ соответственно вводится спин-оператор $\mathbf{S}$ с $[S_\lambda, S_\mu] = iS_\nu$. Матрицы, соответствующие этим компонентам, тогда будут $(n+1)$ -мерными, и имеется $n+1$ спиновых функций. Собственные значения оператора S_z будут: $-s, -s+1, \dots, s-1, s$, а оператора S^2 : $s(s+1)$. Часто вместо операторов S_x и S_y вводят операторы $S_+ = S_x + iS_y$ и $S_- = S_x - iS_y$. Для случая $s = \frac{1}{2}$ тогда

$$S_+ \alpha = 0, \quad S_+ \beta = \alpha, \quad S_- \alpha = \beta, \quad S_- \beta = 0. \quad (38.6)$$

Оператор S_+ , следовательно, переворачивает минус-спин на плюс-спин и обратно. При $s > \frac{1}{2}$ оператор S_+ увеличивает полный спин на единицу, S_- — уменьшает на единицу.

Дальше с помощью этих спин-операторов мы вычислим ожидаемое значение оператора (38.2) в случае $s = \frac{1}{2}$ для пары индексов i, j . Тогда получим

$$E_{\uparrow\uparrow} = -J_{ij} \langle \alpha_i \alpha_j | \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j | \alpha_i \alpha_j \rangle, \quad E_{\uparrow\downarrow} = -J_{ij} \langle \alpha_i \beta_j | \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j | \alpha_i \beta_j \rangle, \quad (38.7)$$

или, используя (38.3) и учтя ортонормировку спиновых функций α и β ,

$$E_{\uparrow\uparrow} = -\frac{1}{4} J_{ij}, \quad E_{\uparrow\downarrow} = \frac{1}{4} J_{ij}. \quad (38.8)$$

Разность энергий между обеими возможностями, следовательно, $J_{ij}/2$, а разность между состоянием со всеми параллельными спинами и состоянием, в котором i -й спин перевернут, будет $\sum_{j \neq i} J_{ij}/2$. Это согласуется с (38.1).

Таким образом, обменное взаимодействие формально задается оператором (38.2), как будто оно является спин-спиновым взаимодействием. Так как обменное взаимодействие между ближайшими соседями сильно преобладает, то обычно ограничиваются этими членами, т. е., суммируя по j , берут только члены, которые построены с $\mathbf{R}_j = \mathbf{R}_i + \mathbf{R}_0$, где $\mathbf{R}_0$ является вектором от i -го иона

к ближайшим соседям ($\delta = 1, 2, \dots, \nu$). Если далее принять $J_{i, i+\delta} = J$ одинаковым для всех δ , т. е. ограничиться простой решеткой, то эффективное взаимодействие будет

$$H = -J \sum_{i, \delta} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+\delta}. \quad (38.9)$$

Мы принимаем, что в основном состоянии спины ионов решетки так направлены, что z -компоненты спина имеют максимальное значение s . Для волновой функции основного состояния мы построим произведение спиновых функций $|s\rangle_n$, которые описывают спин n -го иона в состоянии s : $\Phi_0 = \prod |s\rangle_n$. Введем операторы повышения спина S_+ и понижения спина S_- и запишем оператор Гамильтона (38.9) в виде

$$H = -J \sum'_{ij} \left(S_{iz} S_{jz} + \frac{1}{2} (S_{i+} S_{j-} + S_{i-} S_{j+}) \right) \quad (j = i + \delta). \quad (38.10)$$

Применение этого оператора к основному состоянию дает энергию

$$E_0 = -s^2 J \sum_{i, i+\delta} 1 = -Js^2 \nu N, \quad (38.11)$$

так как применение оператора повышения спина к функции с максимальным спином дает нуль; ν — опять число ближайших соседей иона.

Рассмотрим теперь такое состояние $\Phi_m = S_{m-} \prod_n |s\rangle_n$, в котором m -й спин уменьшен на единицу. Тогда получим

$$H\Phi_m = -J \sum'_{ij} \left(S_{iz} S_{jz} S_{m-} + \frac{1}{2} (S_{i+} S_{j-} S_{m-} + S_{i-} S_{j+} S_{m-}) \right) \Phi_0. \quad (38.12)$$

Произведение операторов спина в правой части (38.12) можно преобразовать с помощью следующих перестановочных соотношений, вытекающих из (38.4): $[S_+, S_-] = 2S_z$, $[S_-, S_z] = -S_-$, $[S_z, S_+] = S_+$. Тогда получим

$$H\Phi_m = E_0 \Phi_m + 2Js \sum_{\delta} (\Phi_m - \Phi_{m+\delta}). \quad (38.13)$$

Состояние Φ_m , следовательно, не является собственным состоянием H . Оно, скорее, должно быть сконструировано из всех вырожденных состояний $\Phi_m = S_{m-} \Phi_0$: $\Phi = \sum_m a_m \Phi_m$. Вследствие трансляционной инвариантности решетки величины a_m имеют вид $e^{ik \cdot R_m}$. Тогда

$$H\Phi = H \sum_m e^{ik \cdot R_m} \Phi_m = (E_0 + 2J\nu s(1 - \gamma_k)) \Phi, \quad (38.14)$$

где

$$\gamma_k = \frac{1}{v} \sum_{\delta} e^{ik \cdot R_{\delta}}. \quad (38.15)$$

Следовательно, энергия возбужденного состояния

$$E_k = E_0 + 2Jvs(1 - \gamma_k), \quad (38.16)$$

где k (при циклических краевых условиях) ограничено N значениями внутри зоны Бриллюэна k -пространства.

Для малых k энергия

$$E_k = E_0 + Js \sum_{\delta} (k \cdot R_{\delta})^2. \quad (38.17)$$

Выражение (38.16), или соответственно (38.17), есть дисперсионное соотношение для спиновых волн.

Для квантования спиновых волн мы будем исходить из следующих соображений. В основном состоянии все спины одинаково направлены. Их z -компоненты имеют максимальное значение $s_z = s$. Возбужденное состояние мы можем описывать, задавая число единиц, на которое s_z отличается от максимального значения. Назовем это число n и припишем ему индекс соответствующего иона, тогда каждое состояние будет описываться заданием $n_1, n_2, \dots, n_N$ ($n=0, 1, 2, \dots, 2s$). Это состояние мы можем теперь описать в представлении чисел заполнения через вектор состояния $|n_1, n_2, \dots, n_N\rangle$ для бозонов (Приложение А). Соответственно мы можем ввести, согласно уравнению (А.15), оператор рождения и оператор уничтожения. Тогда $a_j^\dagger a_j$ есть оператор, собственные состояния которого описывают отклонения спина j -го иона от максимального значения.

Значения a^+ и a легко получить из введенных ранее S_+ и S_- .

Для $S_{\pm}$ находим из перестановочных соотношений¹⁾

$$\begin{aligned} S_{j+} |n_j\rangle &= \sqrt{2s+1-n_j} \sqrt{n_j} |n_j-1\rangle, \\ S_{j-} |n_j\rangle &= \sqrt{2s-n_j} \sqrt{n_j+1} |n_j+1\rangle, \\ S_{jz} |n_j\rangle &= (s-n_j) |n_j\rangle, \end{aligned} \quad (38.18)$$

где в волновых функциях указано состояние только j -го иона.

Сравнение (38.18) с (А.15) показывает связь между a^+ и a с S_+ , S_- и S_z :

$$S_+ = \sqrt{2s-a^+a} a, \quad S_- = a^+ \sqrt{2s-a^+a}, \quad S_z = s - a^+a. \quad (38.19)$$

Для операторов в правой части двух первых уравнений следует произвести разложение в ряд обоих корней.

¹⁾ См. Дополнение VIII, пункт 2. (Прим. ред.)

Эту связь можно использовать для того, чтобы переписать оператор Гамильтона (38.10) через операторы рождения и уничтожения (*преобразование Холиштейна — Примакова*).

Теперь целесообразно сделать следующий шаг. Величины a_j^+ и a_j^- изменяют направление спина j -го иона. Однако мы уже видели, что такое изменение спина из-за обменного взаимодействия распространяется на всю спиновую систему. Следовательно, надо учесть преобразование операторов рождения и уничтожения квантов спиновых волн. Это соответствует переходу от атомных координат к нормальным координатам, как мы это делали перед квантованием колебаний решетки. Соответствующее преобразование здесь будет

$$a_j^+ = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{ik \cdot R_j} b_k^+, \quad a_j = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{-ik \cdot R_j} b_k. \quad (38.20)$$

Новые операторы тогда удовлетворяют тем же перестановочным соотношениям

$$[b_k, b_{k'}^+] = \delta_{kk'}, \quad [b_k^+, b_{k'}^+] = [b_k, b_{k'}] = 0 \quad (38.21)$$

и, кроме того,

$$\sum_i a_i^+ a_i = \sum_k b_k^+ b_k. \quad (38.22)$$

Преобразование оператора Гамильтона к $b_k^+ b_k$ наталкивается на трудность, так как в (38.19) величины $a_j^+ a_j$, т. е. суммы произведений b_k^+ и b_k , стоят под корнем. Если ограничиться малыми отклонениями от основного состояния, т. е. малыми n_j , а это и есть только та область, в которой применима концепция элементарных возбуждений, то можно соответственно обрезать ряды, полученные от разложения корней. Оператор S_+ будет тогда представлять собой ряд с операторами вида b_k^+ , $b_k^+ b_{k'} b_{k''}$ и т. д., а S_- — ряд с операторами b_k^+ , $b_k^+ b_{k'}^+ b_{k''}$ и т. д. К этому добавляются экспоненциальные функции с суммами по k, k', k'' в экспоненте.

При суммировании в (38.10) по i и j появляются такие соотношения между k, k' и k'' , что H в конце концов может быть записано в виде ряда. Члены этого ряда четвертого порядка по b_k для решетки с центром инверсии ($\gamma_k = \gamma_{-k}$) будут иметь следующий вид:

$$H = E_0 + \sum_k 2J v s (1 - \gamma_k) b_k^+ b_k + \\ + \frac{vJ}{2N} \sum_{k, k', k''} (\gamma_{k-k'} + \gamma_{k'} - 2\gamma_{k-k-k''}) b_{k-k}^+ b_{k'}^+ b_{k''} b_k + \dots, \quad (38.23)$$

где γ_k опять определены через (38.15).

Первый член есть энергия основного состояния, второй член — энергия, связанная с магнонами. Энергия одного магнона, по (38.23), имеет вид, полученный уже в (38.16):

$$\hbar\omega_k = 2Jvs(1 - \gamma_k). \quad (38.24)$$

Оператор $b_k^+ b_k$ есть оператор чисел заполнения магнонов. Дальнейшие члены (38.23) описывают магнон-магнонное взаимодействие. Третий член содержит специально процессы, при которых уничтожаются два магнона k и k' и рождаются два магнона $k - \kappa$ и $k' + \kappa$ при сохранении общего импульса. Иначе говоря, это процессы, при которых импульс κ переносится с одного магнона на другой. Этот член содержит также процессы, для которых $\kappa = 0$ или $k' = k - \kappa$. Такие члены вносят добавки к энергии магнонов (38.24) и могут быть поняты как перенормировка энергии магнонов из-за обменного взаимодействия. Это аналогично (11.17) для случая электронов Хартри—Фока.

В качестве простого применения результатов мы оценим энергию магнонов и их вклад в теплоемкость. Единственная разница по сравнению со случаем, рассмотренным в § 34, заключается в различной форме дисперсионных соотношений для фононов и магнонов. Тогда как при малых q энергия фононов возрастает линейно, рост энергии магнонов квадратичен по k . Если мы ограничимся изотропным случаем $\hbar\omega_k \sim k^2$, то для энергии, согласно (32.4), следует:

$$E = \sum_k \frac{\hbar\omega_k}{e^{\hbar\omega_k/k_B T} - 1} \sim \int d\tau_k \frac{k^2}{e^{\alpha k^2/T} - 1} \sim \int_0^{k_{\max}} \frac{k^4 dk}{e^{\alpha k^2/T} - 1}. \quad (38.25)$$

Здесь мы опять заменили суммирование в k -пространстве интегрированием.

Так как оценка справедлива только для низких температур, когда возбуждено мало магнонов, то мы можем верхнюю границу магнонного дисперсионного спектра $k_{\max}$ в интеграле заменить на бесконечность. Преобразование к безразмерной переменной интегрирования выделяет множитель $T^{5/2}$ перед (постоянным) интегралом. Для низких температур E будет тогда пропорционально $T^{5/2}$, а теплоемкость — соответственно $T^{3/2}$, что находится в согласии с экспериментом.

Аналогичным образом может быть вычислена температурная зависимость намагничивания. Отступление намагничивания от насыщения $\Delta M = M(T) - M(0)$ пропорционально среднему числу магнонов $\sum_k \bar{n}_k$, т. е., по (38.25), интегралу с k^2 вместо k^4 в числителе подынтегрального выражения. Это и здесь приводит к закону $T^{3/2}$.

При высоких температурах по разным соображениям необходимы поправки к обоим законам $T^{3/2}$ — и для теплоемкости, и для намагничивания. Прежде всего применимость ограничивается магнон-магنونным взаимодействием и заменой выражения (38.17) изотропным законом $\sim k^2$. Мы здесь не будем переходить к лучшим приближениям, так как концепция элементарных возбуждений в основном справедлива только до тех пор, пока можно пренебрегать взаимодействиями этих возбуждений между собой. К области температур вблизи точки Кюри для ферромагнетиков мы обратимся позднее.

Прежде мы сделаем некоторые замечания, важные для концепции магнонов. Принятая нами модель ограничивает применимость полученных результатов прежде всего твердыми телами, которые в основном состоянии имеют спиновую систему, связанную с ионами решетки Браве. Таким образом, возникает необходимость расширить теорию в двух направлениях:

а) Не решетки Браве. Это включает случаи антиферромагнетизма и ферримагнетизма.

б) Ферромагнитные металлы. Здесь играет решающую роль спин нелокализованных валентных электронов.

§ 39. Спиновые волны в решетках с базисом, Ферри- и антиферромагнетизм

Для решеток Браве дисперсионное соотношение (38.24) дает зависимость энергии магнонов от k . Эта зависимость, так же как у акустической ветви фононного спектра, начинается с энергии, равной нулю при $k=0$, и возрастает до поверхности зоны Бриллюэна. Для *решеток с базисом* можно ожидать еще других ветвей магнонного спектра, которые соответствуют оптическим фононам. Для таких решеток ограничение оператора Гейзенберга обменным взаимодействием между ближайшими соседями окажется невозможным. Разные базисные атомы образуют подрешетки, и, наряду с взаимодействием внутри подрешетки, важную роль играет взаимодействие между подрешетками. Расширение нашей модели необходимо еще и из других соображений. Ионы отдельных подрешеток в большинстве случаев будут различными. Они будут тогда обладать разным полным спином и часто также разным направлением спиновой системы подрешетки (расположенные внутри подрешеток спины параллельны). В основном состоянии тогда проявится магнитный момент. Однако это будет векторная сумма спинов двух подрешеток с противоположно направленными спинами, следовательно, разность спинов. Такой *ферримагнетик* отличается от настоящего ферромагнетика. Настоящие ферромагнитные изоляторы с решеткой Браве, к которым применима развитая нами модель, встречаются редко.

До того, как мы перейдем к этим вопросам, рассмотрим более простой случай, на котором уже будет видно самое существенное. До сих пор мы считали, что в решетке Браве ферромагнетика, из-за обменного взаимодействия, спины ближайших соседей все направлены параллельно друг другу. Для этого необходимо, чтобы обменный интеграл был положителен. Между тем случай отрицательного обменного интеграла тоже возможен и даже в ряде случаев более вероятен. Тогда антипараллельность спинов ближайших соседей предпочтительна. В основном состоянии — так, мы во всяком случае предположим сначала — имеются две подрешетки одинаковых атомов, но с противоположно направленными спинами. Это и есть случай *антиферромагнетика* с противоположными скомпенсированными магнитными моментами обеих подрешеток.

Мы можем описывать эту модель с помощью оператора (38.9). Обменный интеграл между ионами решетки (принятыми нами одинаковыми) пусть будет отрицательным. Обозначим его абсолютную величину через J и запишем:

$$H = + J \sum_{i\delta} S_i S_{i+\delta}. \quad (39.1)$$

При определении волновой функции основного состояния мы встречаемся с некоторой трудностью. В случае ферромагнетика мы могли реализовать основное состояние только одним способом, а именно направив все спины в одном, преимущественном направлении, которое мы введем в виде оси z . Для установления основного состояния могло служить пренебрежимо малое магнитное поле, которое в операторе Гамильтона могло быть учтено аддитивным членом. Таким же способом мы и теперь можем определить преимущественное направление, которое опять назовем осью z . Однако при этом всегда еще остается возможность выбора — какие ионы решетки, бывшие до установления спинов одинаковыми, отнести к подрешетке со спином $+$ и какие — к подрешетке со спином $-$. Эти возможности вырождены относительно друг друга. Для того, чтобы выделить одну из них, т. е. стабилизировать состояние, надо ввести малое, конечное магнитное поле (*анизотропное поле*), которое для ионов одной подрешетки будет положительно, для ионов другой подрешетки — отрицательно. Такие поля, малые по сравнению с обычными внутренними полями (см. ниже), наблюдались также экспериментально. Их можно учесть в операторе Гамильтона с помощью аддитивного члена типа

$$g\mu_B B_A \left[\sum_b S_{bz} - \sum_a S_{az} \right]. \quad (39.2)$$

При этом поле анизотропии мы обозначили через B_A , а обе подрешетки — индексами a и b . Для нашего изложения нам пока не

нужно вводить поле анизотропии, однако позднее мы к нему вернемся.

Для каждой подрешетки мы с помощью преобразования Холштейна—Примакова должны ввести собственные операторы рождения и уничтожения¹⁾. Тогда возможен переход к операторам магнонов, аналогично (38.20). Подстановка в (39.1) и разложение в ряд корней до членов второго порядка приведут к операторам магнонов, и вместо (38.23) получим

$$H = -2NJvs^2 + 2Jvs \left[\sum_k (b_{ak}^+ b_{ak} + b_{bk}^+ b_{bk}) + \sum_k \gamma_k (b_{ak}^+ b_{bk}^+ + b_{ak} b_{bk}) \right]. \quad (39.3)$$

Здесь N — число ионов подрешетки. Первый член дает энергию невозмущенного состояния. Второй член описывает спиновые волны в соответствующих подрешетках. Третий член обозначает взаимодействие двух подрешеток, при котором либо рождается, либо уничтожается пара магнонов, с эффективным изменением спина, равным нулю. Это взаимодействие можно заменить введением операторов магнонов, которые описывают комбинированные спиновые волны обеих подрешеток.

Для этого вводят следующие операторы:

$$\begin{aligned} c_{1k} &= u_k b_{ak} - v_k b_{bk}^+, & c_{1k}^+ &= u_k b_{ak}^+ - v_k b_{bk}, \\ c_{2k}^+ &= u_k b_{bk}^+ - v_k b_{ak}, & c_{2k} &= u_k b_{bk} - v_k b_{ak}^+, \end{aligned} \quad (39.4)$$

с вещественными $u_k, v_k, u_k^2 - v_k^2 = 1$ и $[c_{1,2k}, c_{1,2k}^+] = 1, [c_{1k}, c_{2k}] = 0$.

Величины u_k и v_k определены так, что множители смешанных членов $c_{1k} c_{2k}$ и $c_{1k}^+ c_{2k}^+$ превращаются в нуль. Тогда остается

$$H = -2NvJs(s+1) + \sum_k \hbar\omega_k (c_{1k}^+ c_{1k} + c_{2k}^+ c_{2k} + 1), \quad (39.5)$$

где

$$\hbar\omega_k = +2Jvs\sqrt{1-\gamma_k^2}. \quad (39.6)$$

Оператор Гамильтона содержит, наряду с энергией основного состояния, оператор чисел заполнения магнонов. Каждому k соответствуют два магнона, отличающиеся индексами 1 и 2. Энергия основного состояния системы (число магнонов равно нулю) будет, очевидно,

$$E_0 = -2NvJs(s+1) + 2Jvs \sum_k \sqrt{1-\gamma_k^2}. \quad (39.7)$$

Если бы $\gamma_k = 0$, то $E_0 = -2NvJs^2$ была бы энергия решетки со строго антипараллельными спинами. Так как $\gamma_k \neq 0$, то второй

¹⁾ См. Дополнение IX. (Прим. ред.)

член меньше, чем $2NJvs$. Основное состояние, следовательно, не является строго упорядоченным состоянием с антипараллельными спинами. Каждая подрешетка обладает небольшим беспорядком по направлениям спинов.

Выражение (39.6) дает дисперсионное соотношение для *антиферромагнитных магнонов*. Ветви магнонов, отличающиеся индексами 1 и 2, расщепляются во внешнем магнитном поле. Для малых k и простой решетки $\sqrt{1 - \gamma_k^2} \sim k$. Здесь, следовательно, энергия магнонов линейно растет с k , т. е. не так, как при ферромагнетизме.

Надо еще упомянуть поправку, связанную с введением стабилизирующего поля анизотропии. Дисперсионные соотношения (38.24) и (39.6) для случая, когда имеется внешнее магнитное поле B и (в (39.6)) поле анизотропии B_A , имеют следующий вид:

$$\hbar\omega_k = 2Jsv(1 - \gamma_k) + 2\mu_B B \quad \text{для ферромагнетиков,} \quad (39.8a)$$

$$\hbar\omega_k = 2Jsv \sqrt{\left(1 + \frac{\mu_B B_A}{Jsv}\right)^2 - \gamma_k^2} \pm 2\mu_B B \quad \text{для антиферромагнетиков,} \quad (39.8b)$$

при этом B в обоих случаях можно делать произвольно малым.

Из экспериментальных результатов поле анизотропии B_A получается порядка 1000 Гс, т. е. тоже пренебрежимо малым по сравнению с Jsv/μ_B (порядка 10^6 Гс). При $k=0$, однако, $\gamma_k=1$ и (39.8b) примет вид

$$\hbar\omega_0 = 2Jsv \sqrt{\frac{\mu_B B_A}{Jsv} \left(1 + \frac{\mu_B B_A}{Jsv}\right)} \approx \sqrt{4Jsv\mu_B B_A}. \quad (39.9)$$

Так как здесь B_A входит в произведение с множителем Jsv , то $\hbar\omega_0$ может заметно отличаться от нуля. Тогда между основным состоянием и состоянием с самым низким возбуждением появляется энергетическая щель.

Теплоемкость и намагничение теперь могут быть вычислены аналогично ферромагнетику. Также может быть сформулирована теория *ферримагнитных магнонов*. Мы ограничимся тем, что приведем дисперсионное соотношение для простейшего случая, при котором в рассмотренном выше антиферромагнетике спины подрешеток имели разные значения ($s_a \neq s_b$). Пренебрежем опять полем анизотропии, тогда получим

$$\hbar\omega_k = Jv \left(\sqrt{(s_a - s_b)^2 + 4s_a s_b (1 - \gamma_k^2)} \pm (s_a - s_b) \right). \quad (39.10)$$

Для $s_a = s_b$ отсюда вытекает соотношение (39.6). Дисперсионный спектр обладает двумя ветвями, которые для $k=0$ имеют значения $\hbar\omega_0 = 0$ или $2Jv(s_a - s_b)$.

Оператор Гамильтона обменного взаимодействия (38.2) при наличии внешнего магнитного поля B имеет вид

$$H = - \sum_{ij}' J_{ij} S_i S_j - g\mu_B B \cdot \sum_{i=1}^N S_i. \quad (40.1)$$

Трудность решения уравнения Шредингера с таким оператором Гамильтона заключается в нелинейности первого члена. В случае спиновых волн эту трудность можно было обойти с помощью преобразования Холштайна—Примакова с последующим разложением корня, содержащего оператор, и учетом только первого члена. Для настоящей проблемы должны были бы быть учтены по крайней мере следующие члены разложения. Более простой аппроксимацией для (40.1) является линеаризация оператора. Это достигается тем, что один из обоих спиновых операторов заменяется своим средним значением:

$$H = - \sum_{i=1}^N \left(g\mu_B B + \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^N J_{ij} \langle S_j \rangle \right) S_i. \quad (40.2)$$

К внешнему магнитному полю, следовательно, прибавляется *внутреннее поле* $B_M = (1/g\mu_B) \sum_j J_{ij} \langle S_j \rangle$. Такое внутреннее поле еще раньше было введено Вейссом для объяснения ферромагнетизма (*вейссовское поле*). В изотропных средах B_M не будет зависеть от индекса обменного интеграла. Среднее значение $\langle S_j \rangle$ будет дальше иметь то же направление, как и намагниченность M : $M = g\mu_B \langle S_j \rangle N$, так что

$$B_M = \lambda M, \quad \text{где} \quad \lambda = \frac{vJ}{g^2 \mu_B^2 N}. \quad (40.3)$$

Константа Вейсса λ , таким образом, прямо пропорциональна обменному интегралу J . (В (40.3), как и раньше, учитывалось обменное взаимодействие только между ближайшими соседями.) Уравнение (40.3) достаточно для вычисления температуры Кюри и, следовательно, для сопоставления λ с соответственными экспериментальными данными. Чтобы это сделать, нужно сначала вернуться к теории намагничивания парамагнитного вещества. Мы предположим, что ионы твердого тела имеют магнитный момент μ , который во внешнем магнитном поле обладает числом возможных ориентаций $g\mu_B M_j$ ($M_j = j, j-1, \dots, -j+1, -j$). Тепловое движение ионов вокруг своих положений равновесия обеспечивает равномерное статистическое распределение моментов. Если мы теперь приложим внешнее магнитное поле B , то намагниченность M будет зависеть от соотношения магнитной энергии $\mu \cdot B = g\mu_B M_j$

и термической энергии $k_B T$:

$$M = N \frac{\sum_{-j}^{+j} g \mu_B M_j e^{g \mu_B M_j B / k_B T}}{\sum_{-j}^{+j} e^{g \mu_B M_j B / k_B T}}. \quad (40.4)$$

Ряды могут быть просуммированы и дадут¹⁾

$$M = N g \mu_B j B_j(y), \quad (40.5)$$

где $y = g \mu_B j B / k_B T$ и бриллюэновская функция

$$B_j(y) = \frac{2j+1}{2j} \operatorname{cth} \left(\frac{2j+1}{2j} y \right) - \frac{1}{2j} \operatorname{cth} \frac{y}{2j}. \quad (40.6)$$

Для малых y (слабые магнитные поля) $B_j(y)$ может быть заменено первым членом разложения в ряд: $B_j = y(j+1)/3j$, и тогда будет

$$M = \chi B, \quad \text{где} \quad \chi = \frac{N g^2 \mu_B^2 j(j+1)}{3 k_B T} = \frac{C}{T}. \quad (40.7)$$

Выражение (40.7) носит название *соотношение Кюри* и C — *константа Кюри*. Величину $p_j = g \sqrt{j(j+1)}$ называют *эффективным числом магновнов*.

Уравнение (40.5) мы теперь можем применить к ферромагнитному случаю, если опишем взаимодействие между магнитными моментами с помощью внутреннего поля. Для этого надо только к $\mathbf{B}$ прибавить внутреннее поле $\lambda \mathbf{M}$. Спонтанный магнитный момент мы получаем, приравняв нулю внешнее поле:

$$M = N g \mu_B s B_s \left(\frac{g \mu_B \lambda M}{k_B T} \right). \quad (40.8)$$

Для $T=0$ $y=\infty$, т. е. $\operatorname{cth} y = 1$. Тогда насыщение намагничивания $M = N g \mu_B s$. При возрастающей температуре M уменьшается и в конце концов стремится к нулю. В этом граничном случае можно использовать разложение в ряд функции Бриллюэна:

$$B_s(y) = \frac{s+1}{s} \frac{y}{3} - \frac{(2s+1)^4 - 1}{(2s)^4} \frac{y^3}{45} \quad (\text{для малых } y). \quad (40.9)$$

Если подставить это в (40.8), то для насыщения намагничивания получается выражение вида

$$M \sim \sqrt{T_c - T}, \quad T_c = N \frac{g^2 \mu_B^2 \lambda}{3 k_B} s(s+1) = \frac{s(s+1) v J}{3 k_B}. \quad (40.10)$$

¹⁾ Знаменатель в (40.4) может быть просуммирован, как геометрическая прогрессия; числитель равен производной от знаменателя по $y = B/k_B T$. (Прим. ред.)

Намагниченность, следовательно, пропадает при *температуре Кюри*. Выше этой температуры твердое тело парамагнитно. На рис. 52 показана полная температурная зависимость намагничивания по уравнению (40.8) и сравнение с экспериментом.

Температурную зависимость для парамагнитной фазы мы тоже можем описать соотношением Кюри вида (40.7), если мы дополним внешнее магнитное поле внутренним; тогда

$$M = \frac{C}{T} (B + \lambda M), \quad \text{или} \quad M = \frac{C}{T - C\lambda} B. \quad (40.11)$$

По (40.7) и (40.10) введенная здесь константа Кюри равна температуре Кюри, деленной на константу Вейсса λ . Получим

$$M = \chi B = \frac{C}{T - T_c} B. \quad (40.12)$$

Это *закон Кюри — Вейсса*. Магнитная восприимчивость выше температуры Кюри возрастает пропорционально $(T - T_c)^{-1}$.

Аналогичное рассмотрение возможно для антиферромагнетиков и ферримагнетиков. Вместо одного внутреннего вейссовского поля надо ввести различные внутренние поля для отдельных подрешеток. Мы не будем здесь приводить эти решения, которые не вносят ничего нового в общую теорию.

Так же как теорию спиновых волн вблизи точки Кюри следовало заменить теорией молекулярного поля, так же и для низких температур приближение молекулярного поля оказалось слишком грубым. Приближение, вытекающее из (40.8) для низких температур, для насыщения намагничивания дает температурную зависимость $M(T)/M(0) = 1 - (1/s) \exp(-3T_c/(s+1)T)$. Она противоречит экспериментально хорошо подтвержденной температурной зависимости $T^{3/2}$, вытекающей из теории спиновых волн. Таким образом, надо различать две области упорядоченного магнетизма, к которым надо подходить различными методами. При слабых отклонениях от основного состояния метод элементарных возбуждений следует предпочесть всем другим приближенным методам. При высоких температурах полезнее полуклассические методы, которые, однако, могут также быть приведены обратно к общей концепции обменного взаимодействия. Это не должно означать, что концепция элементарных возбуждений вообще неприменима при высоких температурах. Некоторые стороны поведения ферро-

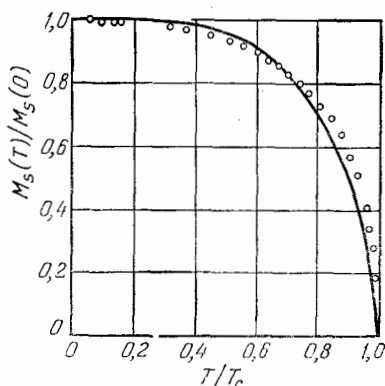


Рис. 52. Намагничивание насыщения по уравнению (40.8) и сравнение с экспериментальными данными у никеля. (По Киттелю [12].)

магнетиков вблизи температуры Кюри хорошо объясняются магнонами. Даже в парамагнитном температурном интервале можно определить *парамагноны* (ср., например, Брениг в [59.4]).

Измененный в некотором отношении метод приближения молекулярного поля в качестве первого члена оператора Гамильтона (40.1) выбирает, вместо суммы произведений операторов спина $S_i S_j$, сумму произведений их z -компонент $S_{iz} S_{jz}$. Эта так называемая *модель Изинга* играет важную роль в статистической теории фазовых переходов, как и в рассмотренном здесь переходе при T_c . Ее рассмотрение выходит за рамки излагаемого в этой главе.

§ 41. Упорядоченный магнетизм при участии валентных электронов и электронов проводимости. Модель коллективных электронов

Модель, которая до сих пор была положена в основу изложения, рассматривает непосредственное обменное взаимодействие между локализованными спинами ближайших соседей. При этом предполагается, с одной стороны, что электроны иона решетки, которые вносят вклад в магнитный момент, достаточно связаны, так что ионы можно рассматривать как изолированные структурные единицы построенной решетки. С другой стороны, однако, предполагается, что ближайшие соседи настолько близки друг к другу, что имеет место заметное обменное взаимодействие.

Обменное взаимодействие между магнитными ионами изолятора часто распространяется на большие расстояния. Это происходит потому, что вкрапленный между ионами парамагнитный ион усредняет взаимодействие. Например, если два иона металла с незаполненной d -оболочкой связаны кислородом (пример: MnO), то каждый из d -электронов вступает во взаимодействие с одним из пары p -электронов во внешней насыщенной p -оболочке кислорода. Так как направление спинов обоих p -электронов связано принципом Паули, то это приводит к эффективному взаимодействию между обоими d -электронами (*косвенный обмен*).

Следующая возможность — *непрямое обменное взаимодействие*, при котором локализованные спины ионов решетки взаимодействуют с π -электронами проводимости металла. «Информацию» о направлении спина иона, полученную при взаимодействии, электрон передает дальше соседнему иону. Это взаимодействие является типом так называемого *взаимодействия Рудермана — Киттеля*. Оно играет решающую роль в редких землях (от Gd до Tm). Эти элементы характеризуются тем, что упорядоченный магнетизм у них осуществляется множеством различных упорядоченностей (ферромагнитная, спиралеобразная и др.). На рис. 53 показаны некоторые возможные расположения спинов вдоль оси c таких

слоистых решеток. Возбужденные состояния и здесь могут быть описаны с помощью спиновых волн. Для более подробного ознакомления мы рекомендуем статью Купера [57.21].

Важнейшей группой ферромагнитных металлов являются переходные металлы (см. труды, уже упоминавшиеся в начале этой

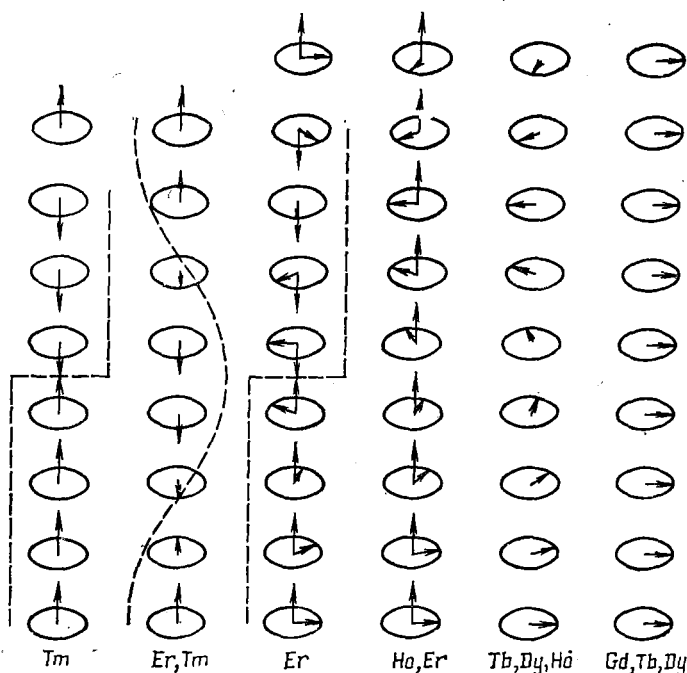


Рис. 53. Расположение спинов вдоль оси z в слоистых решетках редких земель. (По Куперу [57.21].)

главы, [37]). Здесь электроны, спин которых ответствен за ферромагнетизм, не локализованы. У элементов Fe, Co, Ni в верхних зонах приходится 8, 9 и 10 электронов на ион решетки. Эти зоны представляют собой перекрытые $3d$ - и $4s$ -зоны. Мы уже приводили плотность состояний у Ni на рис. 35. Существуют указания, что для Cu и переходных металлов можно приблизительно принять одинаковую зонную структуру, а следовательно, и плотность состояний. В этом случае элементы отличаются друг от друга только положением уровня Ферми относительно края зоны. На рис. 54 вновь схематически приведены плотности состояний. У Cu энергия E_F лежит выше заполненной d -зоны. У переходных металлов d - и s -зоны заполнены только частично. Состояния вблизи границы Ферми заняты также и d -электронами.

Уже в начале главы мы показали, что электронный газ в основном состоянии может быть ферромагнитным, если снижение энергии за счет обменного взаимодействия направленных спинов превосходит возрастание кинетической энергии. В настоящем случае мы не можем использовать эту простую модель, так как электронный газ валентных электронов почти заполняет d -зоны.

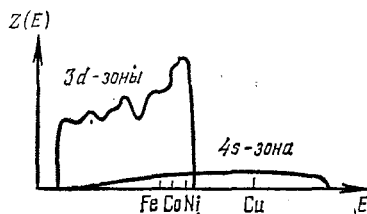


Рис. 54. Схематическое изображение плотности состояний в переходных металлах в предположении, что все эти элементы имеют приблизительно одинаковую зонную структуру (rigid band model). В зависимости от числа валентных электронов у Fe, Co, Ni d -зоны будут заполнены до все более высоких энергий. У Cu граница Ферми лежит над d -зоной и попадает в $4s$ -зону.

Следующая простая модель, однако, может объяснить важнейшие особенности ферромагнетизма переходных металлов (*модель коллективных электронов Стонера*). С одной стороны, предполагаем, что сохраняются блоховские состояния зонной модели. Однако к энергии блоховского состояния мы прибавляем обменную энергию, которую опишем как внутреннее поле. Тогда все состояния со спинами, направленными в одну сторону, будут энергетически смещены относительно состояний со спинами другого направления. Если, даль-

ше, предположить, что величина этого расщепления не зависит от k , а только от характера s -, p -, d -состояний, то это означает смещение всех состояний с одним направлением спинов одной зоны как целого относительно состояний с другим направлением спинов другой зоны. Если граница Ферми лежит внутри такой зоны, то смещение определяет перевес электронов с одним направлением спинов, т. е. спонтанный магнитный момент в основном состоянии.

В применении к никелю это означает следующее. Вследствие перекрытия s - и d -зон из десяти валентных электронов атома никеля в среднем 9,46 электрона находится в d -зонах и 0,54 — в s -зоне. Обменное взаимодействие имеет место практически только у d -электронов. Обменное смещение обеих d -зон оказывается настолько большим, что одна из зон целиком заполняется, а другая содержит 0,54 дырки на атом. Намагничивание насыщения тогда $M = 0,54 N\mu_B$. Если бы намагничивание осуществлялось p -локализованными электронами, то намагничивание $M = pN\mu_B$. Комбинация зонной модели с обменным взаимодействием приводит к нецелым *эффективным числам магнетонов p* . Дальнейшее подтверждение этой модели видно из экспериментальных результатов, изображенных на рис. 55. Если принять, как было предположено выше, что плотность состояний, изображенная на рис. 54, справедлива для всех переходных металлов (и их сплавов!), т. е. что

только положение уровня Ферми определяет эффективное число магнетонов, то p должно было бы зависеть только от компонент сплава. В частности, ферромагнитные свойства должны пропадать в момент, когда d -зоны оказываются целиком заполненными. Эти предсказания хорошо подтверждаются результатами, представленными на рис. 55. (По этим вопросам ср. со статьей Фриделя в [55].)

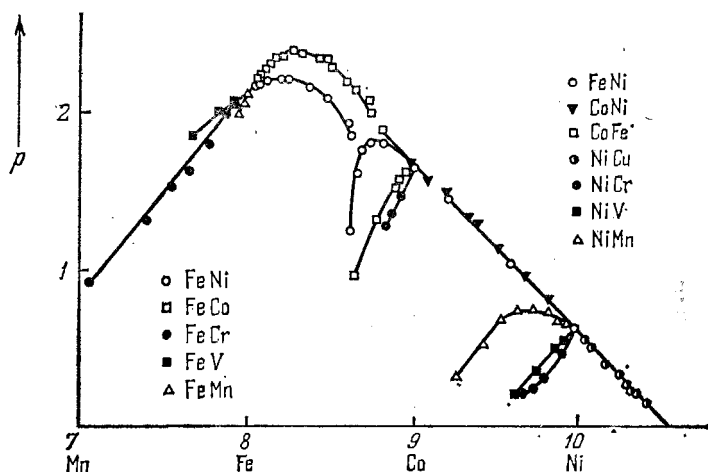


Рис. 55. Эффективное число магнетонов p у бинарных сплавов переходных металлов в зависимости от среднего числа валентных электронов (кривая Слэтера—Полинга). (По Грэнглу и Хэллему (Proc. Roy. Soc. A-272, 119, 1963).)

Эта модель, конечно, является только первым шагом к пониманию ферромагнетизма металлов. Для более подробного ознакомления с теорией мы здесь можем только сослаться на литературу. В частности, мы не будем затрагивать вопроса о спиновых волнах, которые возможны и в этом случае. Однако интересный аспект ферромагнетизма электронов проводимости будет здесь еще упомянут.

Мы рассматриваем электронный газ и предполагаем для энергий отдельных электронов соотношение $E = \hbar^2 k^2 / 2m$. К этой энергии мы присоединяем обменную энергию, которая смещает состояния спинов одного направления относительно состояний спинов другого направления на постоянную величину V . Это представлено на рис. 56, а. Пусть в основном состоянии заполнены состояния до энергии E_F . Возбужденные состояния при возбуждении одного электрона тогда возможны или при сохранении электронного спина, или при одновременном перевороте электронного спина. Первый тип одночастичных возбуждений (возбуждение пар) мы уже рассматривали в гл. II. Второй тип приводит к спектру,

изображенному на рис. 56, б. На нем изображена энергия перехода в зависимости от изменения k -вектора электрона при переходе. Переходы без изменения k возможны только на величину энергии, равную V . Переходы без изменения энергии возможны

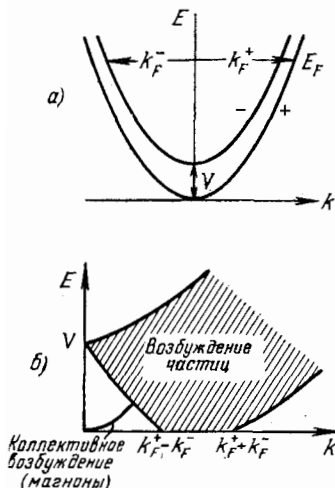


Рис. 56. а) Смещение состояний свободных электронов с одним направлением спинов на величину обменной энергии V относительно состояний с другим направлением спинов. б) Наряду с возбуждением одного электрона из сферы Ферми с сохранением спина при переходе, спин может перевернуться. Это возможно, только если между энергией и импульсом при возбуждении существует соотношение, которое попадает в область, заштрихованную на рисунке. Спиновые волны могут распасться на эти элементарные возбуждения, если их энергия лежит выше граничной энергии, необходимой для возбуждения. Для аналогичного случая ср. с рис. 15. (По Эллиотту [39]).

только на поверхности Ферми между границами $k_F^+ \pm k_F^-$. Наряду с этими одночастичными возбуждениями в электронном газе возможны спиновые волны, которые ниже некоторого граничного значения энергии не попадают в область возбуждения пар. Выше этой граничной энергии они могут распасться на возбуждения частиц. Эти параллельно протекающие возбуждения частиц и коллективные возбуждения мы уже рассматривали в конце § 12 при обсуждении плазмонов (рис. 15).

Г л а в а VII

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ И ИЗОЛЯТОРАХ. ЭКСИТОНЫ

§ 42. Введение

В § 12 и 41 мы изучали возбуждение пар в электронном газе. В обоих случаях возбуждение заключалось в выходе электрона из сферы Ферми. Этот выведенный электрон вместе с оставшейся в сфере Ферми дыркой и образуют возбужденную пару.

У свободного электронного газа занятые состояния в сфере Ферми и свободные состояния вне сферы Ферми находятся в непосредственной близости. Следовательно, возможны возбуждения пар с бесконечно малой энергией. Иначе обстоит дело в изоляторах (полупроводниках). Результаты, полученные в гл. IV, показали, что между основным состоянием (заполненная валентная зона и пустая зона проводимости) и первым возбужденным состоянием (электронно-дырочная пара) лежит энергия возбуждения E_G запрещенной зоны.

Электрон в зоне проводимости и дырка в валентной зоне являются противоположно заряженными квазичастицами зонной модели. Между ними, следовательно, должно существовать взаимодействие.

В этой главе из основных уравнений гл. I мы выведем возбуждение пар, называемое *экситоном*, и обсудим его основные свойства. Существенной концепция экситонов становится лишь при взаимодействии экситонов с другими элементарными возбуждениями, в частности при оптических явлениях, изложенных в гл. IX.

Из литературы по этим вопросам назовем: монографию Нокса [71], статью Эллиотта и фон Хакена в [39] (фон Хакена также в [65.5]), дальше — соответствующие разделы из Андерсона [8], Хауга [11], Марадудина [49]. Многие из общих введений, указанных в литературе, содержат разделы, посвященные экситонам.

§ 43. Основное состояние в изоляторах в представлениях Блоха и Ванье

Теория зонной модели основывается на одноэлектронном уравнении Шредингера (3.20). Последнее отличается от уравнения Хартри—Фока (3.11) тем, что в нем взаимное кулоновское и обменное взаимодействие электронного газа было усреднено. Только благодаря этому электроны перестают быть связанными. Они движутся в поле под действием некоторого общего среднего потенциала. Блоховские состояния, заданные функцией $E_n(\mathbf{k})$, не зависят от заполнения электронами спектра состояний. Электроны в этом приближении рассматриваются как невзаимодействующие квазичастицы, которые в заданном спектре энергий располагаются согласно статистике Ферми. Возбуждение пары «электрон—дырка» имеет тогда энергию, равную разности энергий между блоховским состоянием электрона в зоне проводимости и блоховским состоянием дырки в валентной зоне. Для улучшения этого приближения вспомним следующее. В приближении Хартри—Фока *перед* усреднением, которое приводит к уравнению (3.20) зонной модели, существует разница между энергией взаимодействия одного возбужденного электрона при взаимодействии со всеми электронами в основном состоянии (проблема $(N+1)$ -го электрона) и энергией при взаимодействии с $N-1$ электронами в сфере Ферми или соответственно в валентной зоне (N -электронная проблема). Эта разница как раз и есть взаимодействие электрон—дырка в картине квазичастиц зонной модели.

Для случая свободного *электронного газа* эта разница не очень существенна. Спектр энергий возбуждений пар здесь непрерывный и начинается с энергии, равной нулю. Образование пары электрон—дырка в *изоляторе*, при учете взаимодействия, приводит, однако, к новым «связанным» состояниям ниже энергии E_G , именно к *экситонным* состояниям.

Для количественного рассмотрения проблемы экситонов, ради простоты, ограничимся решеткой Браве с двухвалентными атомами. $2N$ электронов внешней оболочки атомов решетки целиком заполняют валентную зону. За самым высоким уровнем этой валентной зоны, на расстоянии E_G , следует самый глубокий уровень зоны проводимости. Прежде всего рассмотрим основное состояние этой системы.

В выражении (3.7) приближения Хартри—Фока еще не определены одноэлектронные волновые функции. Они получаются как решения уравнения Хартри—Фока. Мы не сделаем слишком большой ошибки, если вместо этих неизвестных (и трудно определенных) функций используем решения усредненного уравнения (3.20), т. е. блоховские функции как одноэлектронные функции в детерминанте Слэтера. Величины $\phi_i(\mathbf{q}_k)$ есть произведения блоховских

функций на спиновую функцию. Для основного состояния мы используем N функций валентной зоны, заданных числом N $\mathbf{k}$ -векторов зоны Бриллюэна $|m\mathbf{k}\rangle$ (m — индекс зоны). Энергия основного состояния задается посредством выражения (3.8). Мы можем сразу же произвести суммирование по спинам. Из-за ортогональности спиновых функций в первом члене (3.8), наряду с остающейся суммой по всем $\mathbf{k}$ -векторам, появляется множитель 2 из-за двух возможных направлений спина. Во второй член, наряду с обеими суммами по $\mathbf{k}$, входит множитель 4 из-за четырех возможных комбинаций спинов. В последний член вновь входит множитель 2, так как добавка к обменной энергии получается только от электронов с одинаковыми спинами.

В итоге для энергии основного состояния в блоховском представлении получается

$$E_0 = 2 \sum_{\mathbf{k}} \left\{ \langle m\mathbf{k} | -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) | m\mathbf{k} \rangle + \right. \\ \left. + \sum_{\mathbf{k}' (\neq \mathbf{k})} \langle m\mathbf{k}, m\mathbf{k}' | \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | m\mathbf{k}, m\mathbf{k}' \rangle - \right. \\ \left. - \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}' (\neq \mathbf{k})} \langle m\mathbf{k}, m\mathbf{k}' | \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | m\mathbf{k}', m\mathbf{k} \rangle \right\}. \quad (43.1)$$

Это выражение полезно еще преобразовать. Блоховские функции являются решениями уравнения (3.20): $(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(\mathbf{r})) |m\mathbf{k}\rangle = E_m(\mathbf{k}) |m\mathbf{k}\rangle$. Входящий сюда потенциал $U(\mathbf{r})$ есть сумма потенциалов решетки $V(\mathbf{r})$ и усредненного взаимодействия $W(\mathbf{r})$: $U(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + W(\mathbf{r})$. Тогда первый член в правой части (43.1) можно записать в виде

$$\langle m\mathbf{k} | E_m(\mathbf{k}) - W(\mathbf{r}) | m\mathbf{k} \rangle. \quad (43.2)$$

Наряду с полной энергией из уравнения Хартри—Фока, используя блоховские функции, мы получаем следующую одноэлектронную энергию:

$$W_m(\mathbf{k}) = \langle m\mathbf{k} | E_m(\mathbf{k}) - W(\mathbf{r}) | m\mathbf{k} \rangle + \\ + \sum_{\mathbf{x}} 2 \langle m\mathbf{k}, m\mathbf{x} | \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | m\mathbf{k}, m\mathbf{x} \rangle - \\ - \sum_{\mathbf{x}} \langle m\mathbf{k}, m\mathbf{x} | \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | m\mathbf{x}, m\mathbf{k} \rangle. \quad (43.3)$$

В (43.3) уже произведено суммирование по спинам. Энергия основного состояния (43.1) есть, следовательно, сумма по всем одночастичным энергиям (43.3), в которой надо считать только половину слагаемых взаимодействий.

Одночастичная энергия $W_m(\mathbf{k})$ в блоховском представлении, в противоположность $E_m(\mathbf{k})$, зависит от заполнения других состояний.

Наряду с описанием с помощью блоховских функций часто бывает целесообразно использовать другой способ описания — *представление Ванье*. Здесь в детерминанте Слэтера используются вместо блоховских функций так называемые функции Ванье.

Если принять во внимание периодичность блоховских функций в $\mathbf{k}$ -пространстве, то их можно представить в виде ряда Фурье:

$$\psi_m(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}_n} a_m(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n}. \quad (43.4)$$

При обращении этого ряда Фурье получается выражение, определяющее функции Ванье:

$$a_m(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n} \psi_m(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)} u_m(\mathbf{k}, \mathbf{r}). \quad (43.5)$$

Величины a_m зависят от расстояния $\mathbf{r} - \mathbf{R}_n$. Каждая из N различных функций $a_m(\mathbf{R}_n, \mathbf{r})$ сконцентрирована вокруг своего атома решетки $\mathbf{R}_n$. Функции Ванье ортогональны по отношению к разным зонам m и различным $\mathbf{R}_n$. Это следует из выражения

$$\begin{aligned} \int a_m^*(\mathbf{R}_n, \mathbf{r}) a_{m'}(\mathbf{R}_{n'}, \mathbf{r}) d\tau &= \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n - \mathbf{k}' \cdot \mathbf{R}_{n'})} \int \psi_m^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \psi_{m'}(\mathbf{k}', \mathbf{r}) d\tau = \\ &= \frac{V_g}{N} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n'})} \delta_{mm'} = V_g \delta_{mm'} \delta_{nn'}. \end{aligned} \quad (43.6)$$

Если построить детерминант Слэтера с помощью функций Ванье, то вместо блоховской функции $B_{jl} = \psi(\mathbf{k}_l, \mathbf{r}_j)$ войдет функция Ванье $W_{jl} = a_m(\mathbf{R}_l, \mathbf{r}_j)$. Если теперь помножить детерминант Слэтера в блоховском представлении на унитарную трансформационную матрицу U ($U_{li} = N^{-1/2} \exp(-i\mathbf{k}_l \cdot \mathbf{R}_i)$), то место элементов B_{jl} займут элементы $\sum_i B_{jl} U_{li}$. Это, по (43.5), как раз и есть элементы W_{ji} детерминанта Слэтера в ванье-представлении. Оба представления переходят друг в друга с помощью унитарного преобразования, и энергия основного состояния в обоих представлениях одинакова.

¹⁾ Автор воспользовался тем, что интеграл по $d\tau$ от блоховских функций равен $V_g \delta_{mm'} \delta_{kk'}$. (Прим. ред.)

§ 44. Возбужденные состояния. Представление экситонов¹⁾

Рассмотрим теперь случай, когда электрон в состоянии m , k , s целиком заполненной валентной зоны переходит в состояние n , k' , s' ранее пустой зоны проводимости. Так как в основном состоянии полный квазиимпульс и полный спин равны нулю, то возбужденное состояние имеет квазиимпульс $K = k' - k$ и спин $(\hbar/2)(s' - s)$.

Основное состояние описывается детерминантом Слэтера с блоховскими функциями $\psi_m(k_i, r_j, s)$. Для описания возбужденного состояния мы заменим блоховские функции (k, s) -го столбца детерминанта функциями зоны проводимости $\psi_n(k'_i, r_j, s')$. Энергию такого возбуждения можно легко получить. Для основного состояния она задается уравнением (43.1). Удаление одного валентного электрона из состояния m , k , s вносит изменение $-W_m(k)$, где $W_m(k)$ задается выражением (43.3), и в нем суммирование надо проводить по *всем* валентным состояниям m , k . Введение одного электрона в зону проводимости n , k' , s' вносит три изменения в энергию, которые мы рассмотрим отдельно. Во-первых, одноэлектронная энергия $W_n(k')$ получается из (43.3), когда m , k заменяются на n , k' и опять суммируются по *всем* n валентной зоны. Эта добавка содержит взаимодействие с заполненной валентной зоной. Поэтому сначала вычитаем взаимодействие электрона зоны проводимости с электронной парой m , k , $\pm s$. Это вносит добавку $-2 \langle nk', mk | (e^2/|r - r'|) | nk', mk \rangle + \langle nk', mk | (e^2/|r - r'|) | mk, nk' \rangle$. Остается еще взаимодействие электронов n , k' , s' и m , k , $-s$. Здесь надо различать возможные положения спинов. Из аналогичной проблемы гелия мы знаем, что в первом возбужденном состоянии ($1s(1)2s(2)$) при параллельных спинах получается триплетное состояние, при антипараллельных спинах — синглетное. Из-за требования антисимметричности волновой функции при перестановке обоих электронов надо выбирать спиновую часть волновой функции соответственно симметричной или антисимметричной: $\alpha(1)\alpha(2)$, $\beta(1)\beta(2)$, $(1/\sqrt{2})(\alpha(1)\beta(2) \pm \beta(1)\alpha(2))$. Соответственно и здесь, чтобы получить состояния определенной мультиплетности, мы должны выбрать подходящие линейные комбинации детерминанта Слэтера. Если мы это сделаем, то в качестве энергии взаимодействия мы можем установить кулоновское взаимодействие пары плюс (в синглетном состоянии) или минус (в триплетном состоянии) обменная энергия. Эта добавка частично компенсируется второй добавкой,

¹⁾ Для того чтобы разобраться в этом и следующих параграфах, рекомендуем читателю обратиться к книге Нокса [71]. (Прим. ред.)

и по совокупности получается энергия возбуждения

$$\Delta W = W_n(\mathbf{k}) - W_m(\mathbf{k}) - \left\langle n\mathbf{k}', m\mathbf{k} \left| \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right| n\mathbf{k}' m\mathbf{k} \right\rangle + \\ + \left\{ 2 \left\langle n\mathbf{k}', m\mathbf{k} \left| \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right| m\mathbf{k}, n\mathbf{k}' \right\rangle \right\}, \quad (44.1)$$

где член, стоящий в скобках во второй строке, надо принимать во внимание только для синглетного состояния. Выражение (44.1) содержит в явном виде $\mathbf{k}$ -векторы ненасыщенного валентного электрона и электрона проводимости. Теперь целесообразно в обозначениях перейти от картины пара электрон—дырка к возбуждению пары. Как это было показано в § 5, $\mathbf{k}$ -вектор дырки равен $\mathbf{k}$ -вектору недостающего электрона. Для спина дырки мы должны принять результирующий спин $-s$ валентной зоны после удаления электрона. Введем индексы e и h соответственно для электрона и дырки и тогда получим $\mathbf{k}_e = \mathbf{k}'$, $s_e = s'$, $\mathbf{k}_h = \mathbf{k}$, $s_h = -s$, $\mathbf{K} = \mathbf{k}_e - \mathbf{k}_h$, $\sigma = (\hbar/2)(s_e + s_h)$. В этих обозначениях мы дадим матричные элементы между рассмотренным выше (спин-симметричным) детерминантом и оператором Гамильтона (3.1), который будет содержать выражения (44.1) в качестве диагональных элементов, т. е.

$$\langle n\mathbf{k}_e, m\mathbf{k}_h | H | n\mathbf{k}'_e, m\mathbf{k}'_h \rangle = \delta_{\mathbf{k}_h \mathbf{k}'_h} \delta_{\mathbf{k}_e \mathbf{k}'_e} \{ E_0 + W_n(\mathbf{k}_e) - W_m(\mathbf{k}_h) \} + \\ + \delta_{\mathbf{k}_e - \mathbf{k}_h, \mathbf{k}'_e - \mathbf{k}'_h} \left\{ 2\delta_s \left\langle n\mathbf{k}_e, m\mathbf{k}'_h \left| \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right| m\mathbf{k}_h n\mathbf{k}'_e \right\rangle - \right. \\ \left. - \left\langle n\mathbf{k}_e, m\mathbf{k}'_h \left| \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right| n\mathbf{k}'_e, m\mathbf{k}_h \right\rangle \right\}. \quad (44.2)$$

При этом $\delta_s = 1$ для синглетного состояния, $\delta_s = 0$ для триплетного состояния. Выражение (44.2) содержит недиагональные элементы. Следовательно, (44.1) не дает собственных значений задачи. Для этого (44.2) должно быть диагонализировано. Иначе говоря, отдельных детерминантов Слэтера недостаточно для описания возбужденного состояния. Оно описывается суперпозицией различных детерминантов. Из-за трансляционной симметрии проблемы суперпозиция возможна только для детерминантов, которые описывают состояния с одинаковыми $\mathbf{K} = \mathbf{k}_e - \mathbf{k}_h$. Это же выражается символом δ у недиагональных элементов (44.2). Если в детерминанте Слэтера возбужденного состояния все $\mathbf{r}$ заменить на $\mathbf{r} + \mathbf{R}_n$, то получатся множители вида $\exp(i(\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \dots + \mathbf{k}_N) \cdot \mathbf{R}_n)$. Так как $\sum_i \mathbf{k}_i = 0$, то для заполненной зоны эти множители будут равны $(i(\mathbf{k}_e - \mathbf{k}_h) \cdot \mathbf{R}_n) = \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_n)$. Решения многоэлектронной задачи также должны иметь определенный квазиимпульс, поэтому суперпонировать надо только такие детерминанты, для которых $\mathbf{K}$ имеет постоянное значение.

Нецелесообразно диагонализировать (44.2) в блоховском представлении. Лучше сначала рассмотреть соответствующее выражение в представлении Ванье. Для этого надо исходить из детерминанта Слэтера с функциями Ванье (43.5) для основного состояния и заменить функции Ванье (R_i, s) -го столбца на функции зоны проводимости $a_n(R_i, r_j, s')$. Различие по сравнению с блоховским представлением тогда очевидно. Блоховские функции характеризуются k -вектором, функции Ванье — местом в решетке R_i . Экситон в блоховском представлении характеризуется своим квазиимпульсом K . Соответственно характерным параметром для представления Ванье является $\beta = R_i - R_j$, расстояние электрона от дырки. Оба параметра важны для описания экситона. В экситонном представлении их можно комбинировать.

Волновые функции в этом представлении имеют вид

$$\begin{aligned}\Phi_{mn}(K\beta) &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{-ik \cdot \beta} \Phi_{mn}(k - K, k) = \\ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_R e^{ik \cdot R} \Phi_{mn}(R, R + \beta),\end{aligned}\quad (44.3)$$

где Φ_{mn} — детерминанты Слэтера соответственно в блоховском и ванье-представлении. С помощью (44.3) можно перевести матричные элементы из блоховского представления в экситонное представление. Получится уравнение

$$\begin{aligned}\langle mnK\beta | H | mnK\beta' \rangle &= E_0 \delta_{\beta\beta'} + \frac{1}{N} \sum_k e^{ik \cdot (\beta - \beta')} (W_n(k) - W_m(k - K)) + \\ &+ 2\delta_s \langle n\beta, mO | g | mO, n\beta' \rangle - \langle n\beta, mO | g | n\beta', mO \rangle + \\ &+ \sum_{R(\neq 0)} e^{ik \cdot R} \{ 2\delta_s \langle n\beta, mR | g | mO, nR + \beta' \rangle - \\ &- \langle n\beta, mR | g | nR + \beta', mO \rangle \},\end{aligned}\quad (44.4)$$

где $g = e^2/|r - r'|$. Здесь O означает (произвольно выбранное) начало координат. Диагонализация (44.4) осуществляется суперпозицией волновых функций (44.3):

$$\Psi_{mnvK} = \sum_{\beta} U_{mnvK}(\beta) \Phi_{mn}(K, \beta). \quad (44.5)$$

Уравнение для собственных значений тогда имеет вид

$$\sum_{\beta'} \langle mnK\beta | H | mnK\beta' \rangle U_{mnvK}(\beta') = E U_{mnvK}(\beta), \quad (44.6)$$

и собственные значения определяются корнями секулярного уравнения

$$\det | \langle mnK\beta | H | mnK\beta' \rangle - E \delta_{\beta\beta'} | = 0. \quad (44.7)$$

Дальнейшее обсуждение проблемы будет целесообразно рассмотреть для граничных случаев слабого и сильного электронно-

дырочного взаимодействия. Это будет сделано в двух последующих параграфах. Общность результатов пока ограничена предположениями о решетке Браве и о существовании одной (заполненной в основном состоянии) валентной зоны и одной зоны проводимости.

§ 45. Экситоны Ванье

Главную роль среди членов взаимодействия в уравнении (44.4) играет кулоновское взаимодействие между электроном и дыркой $\langle n\beta, m\mathbf{O} | (e^2/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|) | n\beta, m\mathbf{O} \rangle = e^2/\beta$. Во всяком случае этот член имеет наибольший радиус действия. Для случая, когда электрон и дырка удалены друг от друга на расстояние многих постоянных решетки, в первом приближении можно пренебречь всеми другими взаимодействиями или учесть их позже с помощью теории возмущений. Экситоны, которые могут быть описаны в этом приближении, называются *экситонами Ванье*. Противоположный граничный случай, когда электрон и дырка располагаются у одного и того же атома решетки, называется *экситоном Френкеля*.

Для экситона Ванье запишем (44.6) в виде

$$\sum_{\beta'} \left\{ E_0 \delta_{\beta\beta'} + \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\beta - \beta')} (W_n(\mathbf{k}) - W_m(\mathbf{k} - \mathbf{K})) - \frac{e^2}{\beta} \delta_{\beta\beta'} \right\} U_{\nu\mathbf{K}}(\beta') = EU_{\nu\mathbf{K}}(\beta). \quad (45.1)$$

Для преобразования второго члена применим тот же искусственный прием, как и в § 21 (см. (21.8), (21.9)). При условии

$$U(\beta') = \sum_{\mathbf{x}} e^{i\mathbf{x} \cdot \beta'} G(\mathbf{x}) \quad \text{и} \quad W_n(\mathbf{k}) = \sum_m e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} W_{nm} \quad (45.2)$$

будет

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \sum_{\beta'} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot (\beta - \beta')} W_n(\mathbf{k}) U(\beta') &= \frac{1}{N} \sum_{\beta', \mathbf{k}, \mathbf{x}, m} W_{nm} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_m} e^{i\mathbf{k} \cdot \beta} e^{i(\mathbf{x} - \mathbf{k}) \cdot \beta'} G(\mathbf{x}) = \\ &= \sum_{\mathbf{x}, m} W_{nm} e^{i\mathbf{x} \cdot \mathbf{R}_m} e^{i\mathbf{x} \cdot \beta} G(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{x}, m} W_{nm} e^{i\mathbf{x} \cdot \text{grad}_{\beta}} e^{i\mathbf{x} \cdot \beta} G(\mathbf{x}) = \\ &= W_n(-i \text{grad}_{\beta}) U(\beta) \end{aligned} \quad (45.3)$$

и мы получим

$$\begin{aligned} \left(W_n(-i \text{grad}_{\beta}) - W_m(-i \text{grad}_{\beta} - \mathbf{K}) - \frac{e^2}{\beta} \right) U_{\nu\mathbf{K}}(\beta) = \\ = (E - E_0) U_{\nu\mathbf{K}}(\beta). \end{aligned} \quad (45.4)$$

Окончательно, с помощью преобразования $F_{\nu\mathbf{K}}(\beta) = \exp(-i\mathbf{K}\beta/2) \times U_{\nu\mathbf{K}}(\beta)$,

$$\begin{aligned} \left(W_n\left(-i \text{grad}_{\beta} + \frac{\mathbf{K}}{2}\right) - W_m\left(-i \text{grad}_{\beta} - \frac{\mathbf{K}}{2}\right) - \frac{e^2}{\beta} \right) F_{\nu\mathbf{K}}(\beta) = \\ = (E - E_0) F_{\nu\mathbf{K}}(\beta). \end{aligned} \quad (45.5)$$

Выражение (45.5) соответствует уравнению (21.13). Для его исследования используем приближение эффективной массы, иначе говоря, для $W_{nm}(\mathbf{k})$ вблизи нижнего края зоны проводимости и соответственно верхнего края валентной зоны мы предположим, что

$$W_n(\mathbf{k}) = E_n + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n} \quad \text{и} \quad W_m(\mathbf{k}) = E_m - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_p}, \quad (45.6)$$

и, используя приведенную массу $\mu^{-1} = m_n^{-1} + m_p^{-1}$ и ширину запрещенной зоны $E_G = E_n - E_m$, получим

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta - \frac{e^2}{\beta} - \frac{\hbar^2}{2i} \left(\frac{1}{m_p} - \frac{1}{m_n} \right) \mathbf{K} \cdot \text{grad} \right) F = \left(E - E_0 - E_G - \frac{\hbar^2 K^2}{8\mu} \right) F. \quad (45.7)$$

Здесь еще можно исключить третий член в левой части с помощью преобразования

$$F = \exp \left(\frac{i}{2} \frac{m_n - m_p}{m_n + m_p} \mathbf{K} \cdot \boldsymbol{\beta} \right) F',$$

и тогда получим

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta - \frac{e^2}{\beta} \right) F' = \left(E - E_0 - E_G - \frac{\hbar^2 K^2}{2(m_n + m_p)} \right) F'. \quad (45.8)$$

Это выражение формально идентично с уравнением Шредингера для свободного атома водорода. Поэтому оно имеет собственные значения

$$E = E_0 + E_n(K), \quad E_n(K) = E_G - \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 n^2} + \frac{\hbar^2 K^2}{2(m_n + m_p)}. \quad (45.9)$$

Здесь $E_n(\mathbf{k})$ — энергия экситона, она состоит из разности энергий между обеими зонами, уменьшенной на энергию связи (соответственно спектральному терму в проблеме водорода), и кинетической энергии центра тяжести экситона.

Использованное здесь приближение можно улучшить феноменологически, основываясь на интерпретации уравнения (45.8), которое описывает две противоположно заряженные частицы, взаимодействующие по закону Кулона, с эффективными массами m_n и m_p . Не принято во внимание влияние электронно-дырочного взаимодействия на другие заряженные окружающие их частицы. При большом расстоянии между электроном и дыркой кристалл может рассматриваться как однородная среда (со статической диэлектрической проницаемостью ϵ_0), в которой движется пара электрон — дырка. В связи с этим взаимодействие уменьшится в ϵ_0 раз, за что ответственна в первую очередь поляризация атомов решетки. При уменьшении расстояния между электроном и дыркой возрастает частота вращения обеих частиц. Так как поляризация

решетки означает возбуждение оптических фононов, то эта поляризация исчезает, когда частота вращения делается больше частоты продольных оптических фононов. Тогда все же остается еще поляризация окружающих валентных электронов, экранирующее действие которых на кулоновское поле описывается высокочастотной диэлектрической проницаемостью ϵ_∞ . При дальнейшем сближении электрона и дырки электроны также могут перестать следовать за поляризующим действием пары. Однако это наступает при настолько малых расстояниях (небольшое число атомных расстояний), что делается уже невозможным пренебрегать и обменным взаимодействием.

В рамках приближения Ванье, таким образом, делается целесообразным в (45.8) учесть изменение кулоновского взаимодействия введением *эффективной диэлектрической проницаемости* ϵ^* . Эта диэлектрическая проницаемость для больших β равна ϵ_0 , для малых β равна ϵ_∞ . В переходной области (для типичных кристаллов, в которых экситоны Ванье наблюдаются при расстояниях меньше 50 атомных) зависимость ϵ^* от β сравнительно сложна. В этом случае возможен новый теоретический подход. Поляризующее действие электронов на окружающую среду учитывается введением новых квазичастиц, поляронов, и потом экситон строится из поляронов. К поляронам мы обратимся только в гл. VIII (ср. Хакен [39]).

Введение эффективной диэлектрической проницаемости преобразует (45.8) в выражение вида

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta - \frac{e^2}{\epsilon^*\beta}\right)F' = (E - E_0 - E_G - E_{\text{kin}})F'. \quad (45.10)$$

Энергия связи в (45.9), таким образом, уменьшилась на множитель $1/\epsilon^*$. Суммируя, мы можем так интерпретировать результаты. При возбуждении электронов из валентной зоны в зону проводимости одноэлектронное приближение зонной модели не учитывает кулоновского взаимодействия между возбужденными электронами и дырками, оставшимися в валентной зоне. Если мы сначала ограничимся переходами при сохраняющемся k -векторе электрона, а значит, и при $K=0$ для экситонов, то эта модель приводит к спектру, сходному со спектром возбуждения водорода с граничной энергией E_G . Для непрямых переходов ($K \neq 0$) появляется дополнительный вклад в энергию. Для малых K она может быть описана, согласно (45.9), как кинетическая энергия центра тяжести экситона. Однако во всех случаях, в которых существенны непрямые переходы экситонов, эта интерпретация оказывается непригодной. Непрямые переходы делаются существенными, когда экстремумы зоны проводимости и валентной зоны лежат при разных значениях k -вектора. Тогда выражение (45.6) делается неправильным и (45.9) требует поправки в двух отношениях. По-

следний член имеет сложный вид, относительно которого ничего нельзя сказать в общем виде. Предпоследний член (Ридберга) должен быть изменен, по крайней мере, введением эффективной массы, зависящей от K .

Экситонные состояния не могут быть введены в энергетическую схему зонной модели, так как зонная модель описывает только одноэлектронные состояния. Можно только, в дополнение к уравнению (45.9), дать диаграмму $E_n(K)$. Нам это в дальнейшем не понадобится.

§ 46. Экситоны Френкеля

Экситон Ванье, как граничный случай слабой электронно-дырочной связи, приводит к модели непрерывной среды, где электрон и дырка движутся в однородном диэлектрике. Противоположным граничным случаем является атомная модель, в которой электрон и дырка локализованы в одном и том же месте решетки (экситон Френкеля). В этом случае разумнее говорить о возбужденных состояниях отдельных атомов решетки, не рассматривая зонную модель. Важнейшим свойством, общим для экситона Френкеля и экситона Ванье, является возможность переноса энергии возбуждения из одного места решетки в другое, т. е. движение экситона в решетке. Ограничимся кратким обсуждением граничного случая экситона Френкеля.

В детерминанте Слэтера возбужденного состояния мы используем по мере надобности либо функции Ванье, либо непосредственно атомные функции. Рассмотрим переход в точке решетки O из основного состояния 0 в возбужденное состояние 1 . Тогда матричные элементы (44.4) будут

$$\begin{aligned} \langle 01, KO | H | 01, KO \rangle = & E_0 + \frac{1}{N} \sum_k (W_1(k) - W_0(k - K)) + \\ & + 2\delta_s \langle 10, 00 | g | 00, 10 \rangle - \langle 10, 00 | g | 10, 00 \rangle + \\ & + \sum_{R(\neq 0)} e^{iK \cdot R} \{ 2\delta_s \langle 10, 0R | g | 00, 1R \rangle - \\ & - \langle 10, 0R | g | 1R, 00 \rangle \}. \quad (46.1) \end{aligned}$$

При этом мы опять положили $e^2/|r_e - r_h|$ равным g . В сумме по решетке (предпоследняя и последняя строка (46.1)) второй член является кулоновским членом, который описывает взаимодействие между облаками заряда $a_1^*(r) a_1(r - R)$ и $a_0^*(r - R) a_0(r)$. Эффективный заряд этих образований задается перекрытием участвующих волновых функций и, как и волновые функции, экспоненциально убывает с возрастающим R . Поэтому соответствующий член экспоненциально убывает при возрастании R . Первый член в сумме по решетке появляется только для синглетных состоя-

ний. Он описывает кулоновское взаимодействие между облаками заряда $a_1^*(\mathbf{r})a_0(\mathbf{r})$ и $a_0^*(\mathbf{r}-\mathbf{R})a_1(\mathbf{r}-\mathbf{R})$. Действующий заряд этого облака не меняется с расстоянием R , это взаимодействие здесь обусловлено мультипольными членами и не убывает экспоненциально с R . Наглядно этот член описывает перемещение энергии возбуждения от места решетки O к месту R , т. е. как раз вышеупомянутое перемещение экситона. Условия для возникновения экситонов Френкеля осуществляются прежде всего в кристаллах с большой постоянной решетки и малой диэлектрической проницаемостью, например в ионных кристаллах и в решетках благородных газов.

§ 47. Экситоны как элементарные возбуждения

При обсуждении проблемы экситонов мы до сих пор не ставили вопрос о том, в какой мере экситоны могут рассматриваться как элементарные возбуждения и, в частности, являются ли эти возбуждения пар фермионами или бозонами. Этот вопрос мы исследуем в представлении чисел заполнения. Для этого мы определим операторы с рождения и уничтожения. Пусть в зоне проводимости (индекс n) c_{nk}^+ и c_{nk} , соответственно, рожают и уничтожают электрон с волновым вектором k . В валентной зоне c_{mk} и c_{mk}^+ , соответственно, рожают и уничтожают дырку.

Эти операторы целесообразны, если использовать представление Блоха. Если же пользоваться представлением Ванье, то рождение и уничтожение частиц в месте решетки R будут описываться операторами c_{nR}^+ , c_{nR} , c_{mR} и c_{mR}^+ .

Перестановочные соотношения для этих операторов мы получим, действуя произведением двух операторов на волновые функции основного или возбужденного состояния. Тогда для c_{nR} мы найдем:

Все $c_{n'R'}^+$ коммутируют со всеми $c_{n''R''}^+$, так же как все $c_{n'R'}$ — со всеми $c_{n''R''}$. $c_{n'R'}^+$ коммутирует с $c_{n''R''}$, если $n' \neq n''$ или $R' \neq R''$. Напротив, c^+ антикоммутируют с c при одинаковых индексах:

$$[c_{n'R'}^+, c_{n'R'}] = 1. \quad (47.1)$$

Это вытекает, например, из того, что $c_{n'R}^+ c_{n'R} |0\rangle$ равно нулю, когда n' есть зона проводимости, и, наоборот, равно $|0\rangle$, когда $n' = m$. Обратное справедливо для $c_{n'R} c_{n'R}^+$. Вместе, следовательно, получается $(c_{n'R}^+ c_{n'R} + c_{n'R} c_{n'R}^+) |0\rangle = |0\rangle$, или, так как это уравнение доказывается для каждой волновой функции, — операторное уравнение (47.1).

Величины c_{nR} являются операторами представления Ванье. Поэтому мы, аналогично (44.3), переходим к экситонному пред-

ставлению и вводим операторы

$$\begin{aligned} b_{\beta K}^+ &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{-i\beta \cdot k} c_{nk}^+ c_{m, k-K} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_R e^{iK \cdot R} c_{n, R+\beta}^+ c_{mR}, \\ b_{\beta K} &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k e^{i\beta \cdot k} c_{m, k-K}^+ c_{nK} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_R e^{-iK \cdot R} c_{mR}^+ c_{n, R+\beta}. \end{aligned} \quad (47.2)$$

Эти операторы рожают или, соответственно, уничтожают экситоны с квазиимпульсом K и с расстоянием между электроном и дыркой β . Это преобразование означает переход от единичного возбуждения электрона и дырки при определенном k или R к коллективным возбуждениям, при которых заданы только K и β . Из этих операторов мы, в соответствии с (44.5), строим общие *экситонные операторы* посредством линейных комбинаций:

$$b_{vK}^{(+)} = \sum_{\beta} U_{vK}(\beta) b_{\beta K}^{(+)}. \quad (47.3)$$

Рассмотрение перестановочных соотношений для этих $b_{vK}^{(+)}$ показывает, что экситоны имеют характер бозе-частиц. Доказательство проще, если проводить его для граничного случая экситонов Френкеля. Этим мы здесь и ограничимся. В согласии с последним параграфом положим $\beta = 0$. Тогда в (47.3) остается уже только один член. Положим еще $m = 0$ и $n = 1$; тогда, так как операторы для $K \neq K'$, очевидно, коммутируют, то получим

$$\begin{aligned} [b_K, b_{K'}^+] &= \delta_{KK'} [b_K, b_K^+] = \\ &= \frac{1}{N} \sum_R \{c_{0R}^+ c_{0R} (1 - c_{1R}^+ c_{1R}) - c_{1R}^+ c_{1R} (1 - c_{0R}^+ c_{0R})\} \delta_{KK'}. \end{aligned} \quad (47.4)$$

Появившиеся в последней строчке операторы произведений являются операторами чисел заполнения N_{1R} и N_{0R} . Они имеют собственные значения 1 или 0 в зависимости от того, находится ли электрон в R в возбужденном или, соответственно, в основном состоянии. В соответствии с этим сумма операторов $N_{1R} + N_{0R}$ равна единичному оператору (в нашей модели в каждой точке решетки находится электрон в основном или возбужденном состоянии атома). Произведение обоих операторов, наоборот, очевидно, нуль. Таким образом, (47.4) примет вид

$$[b_K, b_{K'}^+] = \delta_{KK'} \frac{1}{N} \sum_R (1 - 2N_{1R}) = \delta_{KK'} \left(1 - \sum_R \frac{2N_{1R}}{N} \right). \quad (47.5)$$

Последний член по порядку величины равен «отношению числа экситонов к числу невозбужденных атомов решетки». Так как здесь мы рассматриваем только наиболее низкие возбуждения изолятора, то этим членом можно пренебречь по сравнению с 1. В этом приближении, следовательно, экситоны являются бозонами.

ЧАСТЬ II

ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ

Глава VIII

ЭЛЕКТРОН-ФОНОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ. ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА

А. ПРОЦЕССЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

§ 48. Введение

Электроны в твердом теле являются квазичастицами, которые занимают одноэлектронные состояния в зонной модели. Они описываются блоховскими функциями $|n, \mathbf{k}, \sigma\rangle$, где n обозначает индекс зоны, $\mathbf{k}$ — волновой вектор и σ — спин электрона. В настоящей главе нас будут интересовать почти исключительно электроны одной зоны, зоны проводимости. Поэтому мы будем приводить индекс зоны только в некоторых отдельных случаях. При переходе внутри зоны проводимости спин электрона в большинстве случаев сохраняется, поэтому мы часто будем описывать электрон только его волновым вектором.

Фононы являются коллективными возбуждениями решетки. Число фононов отдельных состояний, заданных волновым вектором $\mathbf{q}$ и ветвью j дисперсионного спектра $\omega_j(\mathbf{q})$, характеризует колебательное состояние решетки.

Элементарный акт электрон-фононного взаимодействия состоит в рождении (эмиссии) или уничтожении (поглощении) одного фонона $(\mathbf{q}, j)$ при одновременном изменении состояния электрона $|\mathbf{k}, \sigma\rangle$ в состояние $|\mathbf{k} \pm \mathbf{q}, \sigma\rangle$. Оба эти процесса взаимодействия представлены графиками на рис. 57, а, б. Оба графика, испускания фонона и поглощения фонона, если их изобразить несколько иначе, описывают и два дальнейших процесса (рис. 57, в, г). Если на графиках представить себе ось времени, идущую слева направо, и рассматривать электроны, движущиеся в обратном направлении по оси времени, как дырки, то эти графики описывают рекомбинацию электронно-дырочной пары при рождении фонона или, соответственно, рождение электронно-дырочной пары при уничтожении одного фонона.

Эти четыре элементарных процесса могут быть описаны квантовомеханически с помощью теории возмущений в первом порядке. Из нее следуют соотношения для полной энергии и суммы волновых векторов для элементарных возбуждений, участвовавших в процессах. Вклад теории возмущений более высокого

→: Электрон
 ←: Дырка
 ~~~~~: Фонон

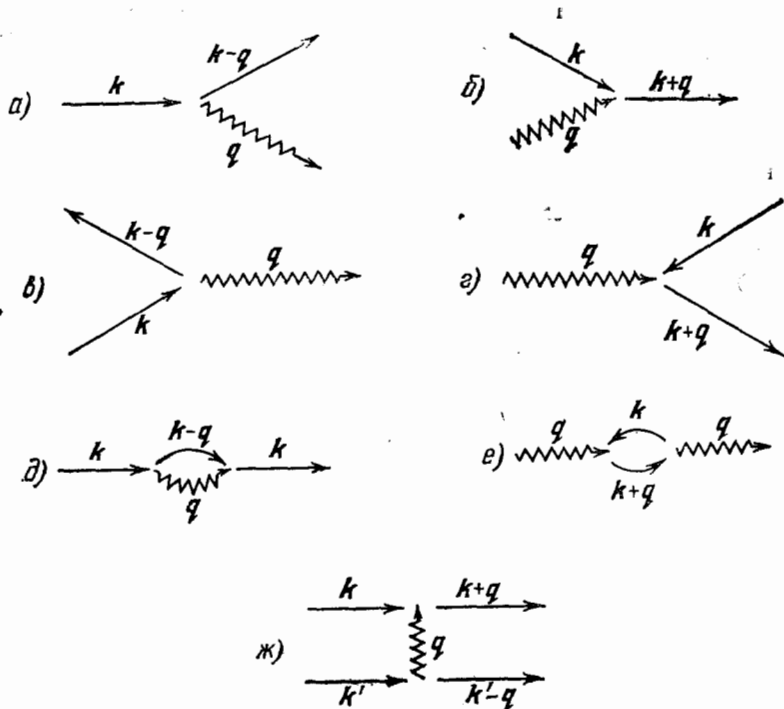


Рис. 57. Диаграммы электрон-фононного взаимодействия (процессы переброса, при которых электрон дополнительно испытывает брэгговское отражение, здесь не учитываются, см. рис. 58). а) Испускание фонона; б) поглощение фонона; в) рекомбинация электронно-дырочной пары с испусканием фонона; г) образование электронно-дырочной пары посредством фонона; д) эмиссия и реабсорбция одного (виртуального) фонона; е) превращение фонона в (виртуальную) электронно-дырочную пару; ж) электрон-электронное взаимодействие посредством обмена (виртуальным) фононом.

порядка дает описание многоступенчатых процессов, которые состоят из элементарных процессов, следующих во времени один за другим. Промежуточные состояния, в отличие от начального и конечного состояний, не являются реальными состояниями рассматриваемой системы. Они «протекают» в столь короткие проме-

жутки времени, что, вследствие неопределенности энергия — время, сохранение энергии справедливо только для начального и конечного состояний. Такие промежуточные состояния называются *виртуальными*. Существенны еще три процесса второго порядка, представленные дальше на графиках рис. 57. Виртуальное испускание и обратное поглощение фононов электронами означает перенормировку массы электрона при электрон-фононном взаимодействии. Электрон тянет за собой облако виртуальных фононов.

Электрон + фононное облако можно ввести в качестве новой квазичастицы. Аналогичный случай мы уже кратко рассмотрели при обсуждении плазмонов (электрон + облако виртуальных плазмонов, § 12).

Соответственно возможность рождения фононами виртуальной электронно-дырочной пары означает перенормировку свойств фононов. Обмен виртуальным фононом между двумя электронами описывает эффективное электрон-электронное взаимодействие, которое должно приниматься во внимание наряду с кулоновским взаимодействием.

В двух следующих параграфах мы подробнее изучим эти процессы взаимодействия. В § 49 мы на примере взаимодействия блоховских электронов с акустическими фононами сможем изучить процессы нормального испускания и поглощения и рассчитать вероятность перехода электрона из одного состояния в другое.

На примере относительно сильной связи электронов с оптическими фононами в полярных кристаллах мы рассмотрим перенормировку энергии и массы электрона и при этом введем понятие *полярона* как новой квазичастицы. В конце § 50 мы еще раз вернемся в общем виде к перенормировке электронных и фононных состояний при их взаимодействии.

Рассмотрение электрон-электронного взаимодействия при обмене виртуальными фононами мы пока отложим. Этот механизм является основным для сверхпроводимости, и поэтому мы рассмотрим его отдельно в гл. X.

## § 49. Взаимодействие электронов с акустическими фононами

При разделении оператора Гамильтона многочастичной проблемы мы в § 2, наряду с частями для электронов и ионов, добавили в уравнение (2.4) член электрон-ионного взаимодействия в виде суммы вкладов отдельных ионов решетки:

$$H_{\text{el-ion}} = \sum_{i, I} V_{\text{el-ion}}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I), \quad (49.1)$$

где  $\mathbf{r}_i$  есть радиус-вектор электрона и  $\mathbf{R}_I$  — иона. В (2.6) мы разделили этот оператор на взаимодействие электронов с ионами,

находящимися в своих положениях равновесия, и поправку на колебания решетки:

$$H_{\text{el-ion}} = H_{\text{el-ion}}^0 + H_{\text{el-ph}}. \quad (49.2)$$

Первая часть описывает взаимодействие электронов с периодическим потенциалом, которое учитывается в одноэлектронном приближении зонной модели. Вторая часть — *электрон-фононное взаимодействие* — связывает систему электронов с колебаниями решетки. Для более точного представления этой части запишем сначала вместо  $R_i(t)$  более точно:  $R_{n\alpha} + s_{n\alpha}(t) = R_n + R_\alpha + s_{n\alpha}(t)$  (ср. § 30), т. е. разделим радиус-вектор ионов на положение равновесия  $\alpha$ -ового иона в  $n$ -й вигнер-зейтцовой ячейке и на моментальное отклонение этого иона от положения равновесия.

В выражении (49.1) мы использовали приближение, которое позднее сравним с другими возможными предположениями. Мы предположили, что потенциал взаимодействия зависит только от расстояния электрона от иона, т. е. что ион при колебаниях вокруг своего положения равновесия отклоняется *как целое* (*гипотеза жестких ионов* Нордгейма). Высказывания, которые будут приведены ниже, однако, не зависят от этого приближения.

В предположении малых  $s_{n\alpha}$  мы разложим потенциал (который может оказаться различным для различных базисных атомов и потому должен быть обозначен индексом  $\alpha$ ) по отклонениям и ограничимся линейным членом:

$$V_\alpha(\mathbf{r}_l - \mathbf{R}_{n\alpha} - \mathbf{s}_{n\alpha}) = V_\alpha(\mathbf{r}_l - \mathbf{R}_{n\alpha}) - \mathbf{s}_{n\alpha} \text{grad } V_\alpha(\mathbf{r}_l - \mathbf{R}_{n\alpha}). \quad (49.3)$$

Второй член справа (после суммирования по всем  $\alpha, n, l$ ) является оператором Гамильтона электрон-фононного взаимодействия.

Отклонения  $s_{n\alpha}$  мы можем переписать по (31.2) в нормальных координатах и последние по (А.3) выразить через операторы рождения и уничтожения. Тогда мы получим

$$H_{\text{el-ph}} = - \sum_{\alpha n l} \frac{1}{\sqrt{NM_\alpha}} \sum_{jq} Q_{qi} e^{iq \cdot R_n} e_\alpha^{(j)}(\mathbf{q}) \text{grad } V_\alpha(\mathbf{r}_l - \mathbf{R}_{n\alpha}), \quad (49.4)$$

где

$$Q_{qi} = \left( \frac{\hbar}{2\omega_{qi}} \right)^{1/2} (a_{-qi}^+ + a_{qi}),$$

$N$  — число вигнер-зейтцевских ячеек в основной области. Фононная часть, записанная в представлении чисел заполнения, показывает, что в этом приближении возможны два процесса взаимодействия: один, при котором фонон с волновым вектором  $\mathbf{q}$  ветви  $j$  уничтожается, и второй, когда рождается фонон  $j, -\mathbf{q}$ . Этот импульс должен быть приобретен от системы электронов. Следовательно, надо предположить, что оба процесса сопровождаются переходом электрона из состояния  $\mathbf{k}$  в состояние  $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ . Для того

чтобы подтвердить это предположение, построим электронную часть (49.4) через операторы рождения и уничтожения фермионов. По (А.31) для оператора Гамильтона, который состоит из суммы одночастичных операторов, будет

$$H = \sum_l h(\mathbf{r}_l) = \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma} \langle \mathbf{k}'\sigma | h | \mathbf{k}\sigma \rangle c_{\mathbf{k}'\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma}. \quad (49.5)$$

Здесь надо провести только одно суммирование по спину, так как при рассматриваемых переходах из  $\mathbf{k}$  в  $\mathbf{k}'$  спин сохраняется. Согласно (49.4) с точностью до множителей, не зависящих от  $\mathbf{r}_l$ ,  $h(\mathbf{r}_l)$  есть оператор  $\text{grad } V_\alpha(\mathbf{r}_l - \mathbf{R}_{\alpha\alpha})$ . Матричный элемент в правой части (49.5) строится на блоховских функциях. В дальнейшем мы можем опустить индекс  $l$  при  $\mathbf{r}_l$ . Построив для  $V_\alpha$  ряд Фурье, находим для матричного элемента сначала

$$\langle \mathbf{k}'\sigma | \text{grad } V_\alpha | \mathbf{k}\sigma \rangle = \sum_{\mathbf{x}} e^{-i\mathbf{x} \cdot \mathbf{R}_n} V_{\alpha\mathbf{x}} i\mathbf{x} \langle \mathbf{k}'\sigma | e^{i\mathbf{x} \cdot \mathbf{r}} | \mathbf{k}\sigma \rangle. \quad (49.6)$$

Сумма по  $n$  в (49.4) содержит теперь уже только два экспоненциальных множителя. Вследствие того, что

$$\sum_n e^{i(\mathbf{q}-\mathbf{x}) \cdot \mathbf{R}_n} = N \sum_{\mathbf{K}_m} \delta_{\mathbf{x}, \mathbf{q} + \mathbf{K}_m},$$

в сумме по  $\mathbf{x}$  остается только член  $\mathbf{x} = \mathbf{q} + \mathbf{K}_m$ . Если в интеграл (49.6) справа подставить для  $|\mathbf{k}\rangle$  блоховские функции и учесть, что в подынтегральное выражение при множителе  $\exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{q} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r})$  входит только произведение  $u_n^*(\mathbf{k}', \mathbf{r}) u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ , периодичное по решетке, то интеграл лишь тогда отличен от нуля, когда  $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{K}_m$ . Тогда остается

$$H_{\text{el-ph}} = - \sum_{\sigma\mathbf{k}\alpha\mathbf{K}_m j\mathbf{q}} \sqrt{\frac{N}{M_\alpha}} V_{\alpha, \mathbf{q} + \mathbf{K}_m} i(\mathbf{q} + \mathbf{K}_m) e_\alpha^{(j)}(\mathbf{q}) \times \\ \times \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{qj}}} \int u_n^*(\mathbf{q} + \mathbf{K}_m + \mathbf{k}, \mathbf{r}) u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) d\tau (a_{-qj}^\dagger + a_{qj}) c_{\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{K}_m, \sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}, \sigma}. \quad (49.7)$$

Здесь мы еще приняли  $n = n'$ , так как мы можем положить, что электрон при переходе из  $\mathbf{k}$  в  $\mathbf{k}'$  остается в одной и той же зоне.

Отсюда непосредственно видно, что при испускании фонона  $\mathbf{q}$  или поглощении фонона  $-\mathbf{q}$  электрон переходит из состояния  $\mathbf{k}$  в состояние  $\mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{K}_m$ . Вышеприведенные предположения, следовательно, не вполне точны. Это связано со следующим обстоятельством:  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{k}'$  являются приведенными  $\mathbf{k}$ -векторами обеих блоховских функций  $|\mathbf{k}\rangle$  и  $|\mathbf{k}'\rangle$  и, следовательно, лежат, как и  $\mathbf{q}$ -вектор фононов, в первой зоне Бриллюэна. Если векториально прибавить к вектору  $\mathbf{k}$  вектор  $\mathbf{q}$ , то результирующий вектор может попасть из зоны Бриллюэна в соседнюю зону повторяющейся

зонной схемы. Конечная эквивалентная точка (первой) зоны Бриллюэна будет  $k'$ , так что к  $k+q$  надо прибавить соответствующее  $K_m$  (рис. 58). Это построение показывает также, что для каждой пары  $k, q$  величина  $K_m$  определена и, следовательно, сумма по  $K_m$  в (49.7) сводится к одному члену. Если это  $K_m=0$ , то  $k+q$  лежит вблизи  $k$  и  $q$  в той же зоне Бриллюэна. Такой переход называется *нормальным процессом*. Если  $K_m \neq 0$ , то переход называют *процессом переброса*. При этом надо помнить, что выбор положения зоны Бриллюэна в  $k$ -пространстве неоднозначен. В зависимости от распределения  $k$ -пространства по зонам Бриллюэна один и тот же процесс может быть либо нормальным, либо процессом переброса. Тем не менее это различие важно для дальнейшего (§ 52, 91).

Для дальнейшего обсуждения сделаем некоторые предположения об используемых приближениях. Сначала ограничимся решеткой Браве. Тогда отпадают индексы  $\alpha$  (одноатомный базис) и  $j$  указывает только на различные акустические ветви. Оптические ветви не существуют. Далее, мы ограничимся только *нормальными процессами*, т. е. будем рассматривать лишь возможности, изображенные на рис. 58. Тогда в (49.7)  $K_m=0$ . Наконец, предположим, что фононы либо только поперечные, либо только продольные. Вектор  $e^{(j)}$ , следовательно, должен быть либо параллелен, либо перпендикулярен к  $q$ . При этих ограничениях остается

$$H_{\text{el-ph}} = - \sum_{\sigma k q j} i \sqrt{\frac{N \hbar}{2 M \omega_{qj}}} V_q e^{(j)} \cdot q \times \\ \times \int u_n^*(k+q, r) u_n(k, r) d\tau (a_{-qj}^+ + a_{qj}) c_{k+q, \sigma}^+ c_{k, \sigma}. \quad (49.8)$$

В качестве первого важного результата получаем из (48.9), что так как  $e^{(j)} \cdot q = 0$  для  $e^{(j)} \perp q$ , то только *продольные фононы* акустической ветви взаимодействуют с электронами. Согласно с этим мы можем исключить суммирование по  $j$  и записать в упрощенном виде:

$$H_{\text{el-ph}} = \sum_{\sigma k q} M_{kq} (a_{-q}^+ + a_q) c_{k+q, \sigma}^+ c_{k, \sigma}. \quad (49.9)$$

С помощью оператора (49.9) мы вычислим вероятность перехода электрона из состояния  $|k\rangle$  в состояние  $|k+q\rangle$ . Спин при этом сохраняется, и мы можем его не принимать во внимание. По

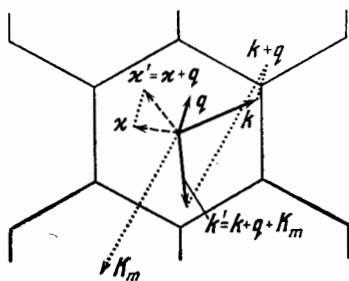


Рис. 58. Нормальные процессы ( $k' = k + q$ ) и процессы переброса ( $k' = k + q + K_m$ ) в Brillouin-зоне плоской гексагональной решетки.

теории возмущений Дирака вероятность перехода будет («золотое правило»)

$$W(a \rightarrow e) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle e | H_{el-ph} | a \rangle|^2 \delta(E_e - E_a). \quad (49.10)$$

Начальное состояние  $|a\rangle$  и конечное состояние  $|e\rangle$  мы будем характеризовать числами заполнения  $n_{k+q}$  и  $n_k$  электронных состояний, участвующих в переходах, и числами  $n_q$ ,  $n_{-q}$  фоновых состояний:

$$|n_{k+q}, n_k; n_q, n_{-q}\rangle. \quad (49.11)$$

Сначала рассмотрим переход с поглощением фона, следовательно, применим оператор  $c_{k+q}^+ c_k a_q$  к (49.11). Тогда, используя (A.15) и (A.23), получим

$$\begin{aligned} \langle n_{k+q} + 1, n_k - 1; n_q - 1 | c_{k+q}^+ c_k a_q | n_{k+q}, n_k; n_q \rangle = \\ = \sqrt{(1 - n_{k+q}) n_k n_q}, \quad (49.12) \\ E_e - E_a = E(k + q) - E(k) - \hbar\omega_q \end{aligned}$$

для случая, когда  $n_k = 1$  и  $n_{k+q} = 0$ . В противном случае матричный элемент исчезает. Для переходов с испусканием фононов соответственно следует:

$$\begin{aligned} \langle n_{k+q} + 1, n_k - 1; n_{-q} + 1 | c_{k+q}^+ c_k a_{-q}^+ | n_{k+q}, n_k; n_{-q} \rangle = \\ = \sqrt{(1 - n_{k+q}) n_k (n_{-q} + 1)}, \quad (49.13) \\ E_e - E_a = E(k + q) - E(k) + \hbar\omega_q \end{aligned}$$

при том же условии, что  $n_k = 1$ ,  $n_{k+q} = 0$ . Вместе мы получаем

$$\begin{aligned} W(k \rightarrow k + q) = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{kq}|^2 (1 - n_{k+q}) n_k \{ n_q \delta(E(k + q) - \\ - E(k) - \hbar\omega_q) + (n_{-q} + 1) \delta(E(k + q) - E(k) + \hbar\omega_q) \}. \quad (49.14) \end{aligned}$$

В выражениях от (49.12) до (49.14) мы записывали множитель  $(1 - n_{k+q})$ , хотя при дополнительных условиях  $n_k = 1$ ,  $n_{k+q} = 0$  он равен единице. Множитель этот существен, когда мы хотим вычислить вероятность перехода не из одного занятого в одно свободное состояние, но рассматриваем большое число состояний, которые заняты с некоторой определенной вероятностью. Тогда все  $n_k$ ,  $n_{k+q}$ ,  $n_q$ ,  $n_{-q}$  в (49.14) надо заменить их среднестатистическими значениями.

Если системы электронов и фононов до перехода находятся в равновесии, то эти средние значения определяются распределениями Ферми и Бозе. Мы вернемся к этому при вычислении числа переходов по уравнению Больцмана.

Предположение (49.1) не является единственно возможным. (49.1) описывает недеформируемые ионы, которые колеблются



вокруг своих положений равновесия. Несомненно, что электронные оболочки ионов при колебаниях деформируются. Предположение, включающее решение с учетом этой деформации, может быть получено из приближения непрерывности для колебаний решетки. В выражении для потенциала взаимодействия  $V(\mathbf{r}_l - \mathbf{R}_{n\alpha} - \mathbf{s}_{n\alpha})$  мы заменим по (35.2) дискретные отклонения  $\mathbf{s}_{n\alpha}$  на поле смещения  $\mathbf{s}(\mathbf{r}, t)$ . Потенциал возмущения получается опять из разложения потенциала по малым смещениям:

$$\delta V = -\mathbf{s} \operatorname{grad} V(\mathbf{r}_l). \quad (49.15)$$

Это приближение, которое, как и в § 35, имеет смысл только в граничном случае длинных волн у акустической ветви, было выдвинуто Блохом. Оно приводит к тем же общим результатам, что и модель недеформируемого иона, только множитель  $M_{kq}$  в (49.14) будет другим.

Другое предположение, самосогласованный потенциал Бардина, основывается на гипотезе, что в металлах ионные остовы при колебаниях смещаются как целое, однако газ электронов проводимости перестраивается в зависимости от моментальных положений ионов решетки. Для взаимодействия с одним выделенным электроном это означает только экранирование потенциала неменяющегося ионного остова электронным газом. Это экранирование может быть учтено, если каждую компоненту Фурье потенциала электронного взаимодействия разделить на диэлектрическую проницаемость (13.12), зависящую от волнового числа. Мы здесь не будем останавливаться на не очень простом вычислении вероятности перехода (49.14) для этого случая; для более детального обсуждения всех трех предположений: Нордгейма, Блоха и Бардина — о виде потенциала сошлемся на изложение Брауэра [9], Хауга [11.11] и Займана [20]. Кроме того, надо рассмотреть еще одно предположение, которое для полупроводников играет наибольшую роль, — *деформационный потенциал*.

Рассмотрим еще раз приближение непрерывного поля смещений  $\mathbf{s}(\mathbf{r}, t)$  для граничного случая длинных волн акустической ветви. Акустические продольные колебания тогда являются волнами сжатия в непрерывной среде. С волной сжатия связано относительное изменение объема  $\Delta(\mathbf{r}, t)$ , которое равно дивергенции  $\mathbf{s}$ . Изменение объема означает изменение постоянных решетки, а следовательно, и параметров зонной модели, зависящих от постоянной решетки.

В рамках приближения эффективной массы (ср. § 21) можно энергию  $E$  электрона или дырки в блоховском состоянии в какой-нибудь зоне представить в виде энергии границы зоны (для электрона в зоне проводимости она равна нижней границе зоны  $E_L$ ) и разности энергий  $E - E_L$ . Тогда величину  $E_L$  можно определить как потенциальную энергию,  $E - E_L$  — как кинетическую энергию.

Периодическое изменение постоянных решетки волнами сжатия будет вызывать периодическое изменение  $E_L$ . Потенциальная энергия электрона, следовательно, зависит от его положения, и возмущение  $E_L(\mathbf{r}, t) - E_L^0 = \delta E_L$  есть потенциал возмущения, который определяет электрон-ионное взаимодействие. При поле смещения  $\mathbf{s} = \mathbf{s}_0 \exp(i(\mathbf{q}\mathbf{r} - \omega t))$  получим

$$\delta E_L = \frac{\partial E_L}{\partial V} \delta V = V \frac{\partial E_L}{\partial V} \Delta = E_{1n} \operatorname{div} \mathbf{s} = i E_{1n} \mathbf{s} \cdot \mathbf{q}. \quad (49.16)$$

При этом, определив  $E_{1n} = V(\partial E_L / \partial V)$ , мы ввели *константу деформационного потенциала*. Так как  $\mathbf{s}$  параллельно  $\mathbf{q}$ , то вновь появляется оператор взаимодействия, похожий на (49.9), в котором, однако, величину электрон-фононной связи определяют уже не компоненты Фурье некоторого потенциала, а константа деформационного потенциала.

## § 50. Электрон-фононное взаимодействие в полярных кристаллах. Поляроны

Фононный спектр для решеток Браве состоит только из трех акустических ветвей. Поэтому в последнем параграфе обсуждение электрон-фононного взаимодействия ограничивалось продольными фононами. При переходе к решеткам с базисом (т. е. к сложным решеткам) надо различать два случая. Если атомы в базисе одинаковы (например, структура алмаза), то расширение результатов предыдущего параграфа не сложно, но и не особенно интересно. Если, наоборот, атомы базиса имеют различные заряды (как, например, у ионных кристаллов), то с оптическими колебаниями решетки связана поляризация, которая приводит к сильному взаимодействию электронов с продольными оптическими фононами.

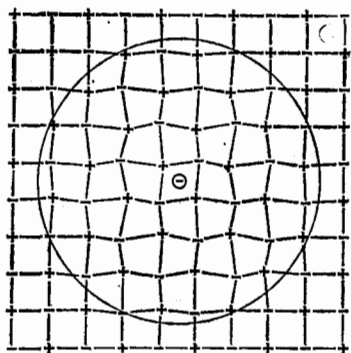


Рис. 59. В ионном кристалле электрон в результате кулоновского взаимодействия поляризует свое окружение. Электрон и поляризация решетки (деформация решетки) объединяются в квазичастицу (полярон).

Мы можем получить существенные результаты, рассматривая движение электрона в полярной решетке. Электрон поляризует окружающую среду и при движении увлекает за собой поляризационное облако (рис. 59). Электрон + поляризационное облако вместе образуют *квазичастицу*. Это аналогично тому, как рассмотренные ранее электроны Хартри — Фока, или экранированные электроны, увлекают за собой обменную дырку, т. е. облако

меньшей вероятности нахождения в этом месте других электронов. Поляризация окружающей среды означает искажение решетки, т. е. возбуждение оптических фононов. Квазичастица может быть описана в виде электрона, окруженного облаком  $\frac{1}{2}$  (виртуальных) оптических фононов. Она называется *полярон*. Одно из ее существенных свойств (как у всех «одетых частиц») — повышенная инерционная масса. Модель для описания полярона будет зависеть от того, распространяется ли искажение решетки на непосредственное окружение электрона (малый полярон) или на большое число постоянных решетки (большой полярон). Проще рассматривать большой полярон, так как в этом случае можно пользоваться приближением непрерывной среды § 36.

Начнем с рассмотрения поляризации в приближении непрерывной среды. Второе уравнение (36.5) дает связь между  $P$ , вектором смещения  $w$  (или  $s$ ) и электрическим полем. Здесь мы рассматриваем только продольные колебания, поэтому  $E$  связано с  $w$  выражением (36.9). Выразим еще коэффициенты  $b_{ik}$  через  $\epsilon_0$  и  $\epsilon_\infty$  и через граничную частоту продольной ветви  $\omega_l$ , тогда из (36.5) следует:

$$P = -\frac{1}{4\pi} E = \frac{b_{21}}{1 + 4\pi b_{22}} w = \sqrt{\frac{NM\omega_l^2}{4\pi V_g} \left( \frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right)} s. \quad (50.1)$$

Энергия взаимодействия электрона с поляризованной средой будет

$$H_{el-ph} = -e \int \frac{P(r)(r - r_{el})}{|r - r_{el}|^3} d\tau. \quad (50.2)$$

Это выражение можно использовать непосредственно как оператор электрон-фононного взаимодействия, если подставить в него (50.1) и записать  $s(r, t)$  в квантовой форме. Для этого надо предварительно  $s(r, t)$  опять выразить через  $s_{n\alpha}$ . Здесь  $s$  — разность отклонений базисных атомов. Если рассматривать бинарную решетку с двумя противоположно заряженными ионами в ячейке Вигнера — Зейтца, то  $s = s_+ - s_-$ . Для продольных колебаний  $e_\alpha(q) = e_\alpha^*(-q)$  параллельны  $q^1$ ). Для  $s_{n+} - s_{n-}$  находим из (31.2)

$$s_n = s_{n+} - s_{n-} = \frac{1}{\sqrt{NM}} \sum_q Q_q e_+(q) e^{iq \cdot R_n}, \quad (50.3)$$

$$Q_q = \left( \frac{\hbar}{2\omega_l} \right)^{1/2} (a_{-q}^+ + a_q).$$

При этом  $\bar{M}$  — уже ранее использованная приведенная масса  $\bar{M}^{-1} = M_+^{-1} + M_-^{-1}$ . Суммирование по  $j$  отпадает, так как мы рассматриваем только продольную оптическую ветвь. Далее для частоты

<sup>1)</sup> Это утверждение имеет смысл только для вещественных  $e_\alpha$ ; легко показать, что это имеет место для решеток с центром инверсии. (Прим. ред.)

оптических колебаний мы подставим граничную частоту  $\omega_l$ . Зависимость ветви  $LO$  от  $q$  в приближении непрерывной среды можно пренебречь.

Прежде чем осуществить переход от  $s_n$  к  $s(r)$ , преобразуем еще (50.3), заменив в члене суммы  $a_{-q}^+$  переменную суммирования  $q$  на  $-q$ . Заменив согласно (35.2)  $R_n$  на радиус-вектор  $r$ , получим

$$s(r) = \sqrt{\frac{\hbar}{2N\bar{M}\omega_l}} \sum_q \frac{q}{q} (a_q^+ e^{-iq \cdot r} + a_q e^{iq \cdot r}). \quad (50.4)$$

Зависимость от  $r$  входит теперь только через оба экспоненциальных множителя, так что интеграл в (50.2) легко вычисляется. Вследствие того, что

$$I = \int \frac{e^{\pm iq \cdot r} (r - r_{el})}{|r - r_{el}|^3} d\tau = \pm 4\pi i \frac{q}{q^3} e^{\pm i(q \cdot r_{el})}, \quad (50.5)$$

для электрон-фононного взаимодействия после подстановки (50.4) в (50.1) и (50.1) в (50.2) следует:

$$H_{el-ph} = i \sqrt{\frac{2\pi e^2 \hbar \omega_l}{V_g}} \left( \frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right) \sum_q \frac{1}{q} (a_q e^{iq \cdot r_{el}} - a_q^+ e^{-iq \cdot r_{el}}). \quad (50.6)$$

Электрон-фононное взаимодействие возмущает собственные состояния системы электронов. Напомним общие результаты теории возмущений Шредингера. Из нее следует, что собственные функции и собственные значения системы, описываемой оператором Гамильтона  $H_0$ , изменяются под действием возмущения  $H'$  согласно

$$\psi_n^{(1)} = \psi_n^{(0)} + \sum_{m \neq n} \frac{\langle m | H' | n \rangle}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} \psi_m^{(0)} + \dots, \quad (50.7)$$

$$E_n^{(1)} = E_n^{(0)} + \langle n | H' | n \rangle + \sum_{m \neq n} \frac{|\langle m | H' | n \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} + \dots \quad (50.8)$$

Применим эти выражения к свободному электрону, который взаимодействует с поляризуемой средой. Волновыми функциями нулевого порядка будут тогда плоские волны  $|k\rangle$ , дополненные вакуумным состоянием  $|0\rangle$  системы фононов. Энергия нулевого порядка  $E^{(0)}(k) = \hbar^2 k^2 / 2m$ . Состояния, по которым будет производиться суммирование в дополнительных членах, являются состояниями, при которых испускается оптический фонон с энергией  $\hbar\omega_l$  и волновым числом  $q$ . Тогда (50.7) и (50.8) будут

$$|k; 0\rangle^{(1)} = |k; 0\rangle^{(0)} + \sum_q \frac{\langle k-q, 1_q | H_{el-ph} | k, 0_q \rangle}{E^{(0)}(k) - E^{(0)}(k-q) - \hbar\omega_l} |k-q, 1_q\rangle^{(0)}, \quad (50.9)$$

$$E^{(1)}(k) = E^{(0)}(k) + \sum_q \frac{|\langle k-q, 1_q | H_{el-ph} | k, 0_q \rangle|^2}{E^{(0)}(k) - E^{(0)}(k-q) - \hbar\omega_l}. \quad (50.10)$$

Из (50.6) следует, что матричный элемент в обоих уравнениях равен

$$\langle \mathbf{k} - \mathbf{q}, 1_q | H_{\text{el-ph}} | \mathbf{k}, 0_q \rangle = \frac{1}{iq} \sqrt{\frac{2\pi e^2 \hbar \omega_l}{V_g} \left( \frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right)} \equiv -\frac{C}{q}. \quad (50.11)$$

Начнем с вычисления энергии (50.10). Заменяем сумму по  $\mathbf{q}$  интегрированием по зоне Бриллюэна в  $\mathbf{q}$ -пространстве, тогда получим

$$E^{(1)}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{|C|^2 V_g}{(2\pi)^3} \int d\tau_q \frac{1}{q^2} \left( \frac{\hbar^2}{2m} (2\mathbf{k} \cdot \mathbf{q} - q^2) - \hbar \omega_l \right)^{-1}. \quad (50.12)$$

В дальнейшем ограничимся областью энергий  $\hbar^2 k^2 / 2m < \hbar \omega_l$ . Энергии состояния «электрон  $\mathbf{k}$ » тогда не хватает для возбуждения состояния «электрон  $\mathbf{k} - \mathbf{q}$  + фотон  $\mathbf{q}$ ». Однако электрон может испускать и вновь поглощать виртуальные фотоны, которые существуют настолько короткое время, что для них из-за неопределенности энергия — время может не выполняться закон сохранения энергии. В то время как нулевое приближение описывает свободный электрон, электрон уравнения (50.12) окружен облаком виртуальных фотонов. Именно это и определено как квазичастица — полярон.

Для малых  $k$  подынтегральное выражение в (50.12) разлагается в ряд. Тогда получается

$$E^{(1)}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \alpha \left( \hbar \omega_l + \frac{\hbar^2 k^2}{12m} + \dots \right) = -\alpha \hbar \omega_l + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^{**}} + \dots, \quad (50.13)$$

где

$$\alpha = \frac{e^2}{2\hbar \omega_l} \left( \frac{2m\omega_l}{\hbar} \right)^{1/2} \left( \frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right), \quad (50.14)$$

$$m^{**} = \frac{m}{1 - \alpha/6}. \quad (50.15)$$

Энергия полярона, таким образом, ниже энергии свободного электрона на величину  $\alpha \hbar \omega_l$ , а масса его больше в  $m^{**}/m$  раз. Величина  $\alpha$  представляет собой параметр связи для электрон-фотонного взаимодействия (50.6). Если  $\alpha$  мало по сравнению с единицей (слабая связь), то использованное решение с помощью теории возмущений оправдано. Если  $\alpha$  велико по сравнению с единицей (сильная связь), то должны быть использованы другие методы. Для того чтобы получить представление о том, что означает сильная и слабая связь, вычислим соответствующее среднее число виртуальных фотонов  $\bar{N}$  в полароне. С помощью оператора чисел

заполнения фононов  $\sum_q a_q^+ a_q$  получим

$$\bar{N} = \langle \mathbf{k}, 0 |^{(1)} \sum_q a_q^+ a_q | \mathbf{k}, 0 \rangle^{(1)} = \sum_q \frac{|\langle \mathbf{k}-\mathbf{q}, 1_q | H_{\text{el-ph}} | \mathbf{k}, 0 \rangle|^2}{(E^{(0)}(\mathbf{k}) - E^{(0)}(\mathbf{k}-\mathbf{q}) - \hbar\omega_q)^2}. \quad (50.16)$$

Сумму, как и в (50.12), можно заменить интегралом и матричный элемент выразить через (50.11). В приближении малых  $\mathbf{k}$  тогда получается

$$\bar{N} = \frac{\alpha}{2}, \quad (50.17)$$

т. е.  $\alpha$  пропорционально среднему числу соответственно возбужденных виртуальных фононов. Типичные значения константы взаимодействия  $\alpha$  для полупроводников с частично ионными связями меньше единицы. Для наиболее важных соединений III—V групп находят значения между 0,015 (InSb) и 0,080 (InP), для соединений II—VI групп — от 0,39 (CdTe) до 0,65 (CdS). При вычислении этих значений для  $m$  были подставлены очень малые значения эффективных масс электронов  $m^*$ , характерные для этих твердых тел. Для щелочно-галогидных соединений значения  $\alpha$  лежат между 2,4 для LiI и 6,6 для RbBr, если использовать в выражении (50.14) массу свободного электрона. Результаты выражений (50.13)—(50.17) справедливы только для граничного случая — большого полярона. Только когда деформация решетки распространяется на большое число постоянных решетки, последняя может рассматриваться как непрерывная среда. Ионные кристаллы, для которых интересна концепция больших поляронов, являются полупроводниками или изоляторами, и для них применимо приближение эффективной массы. Использование плоских волн в матричных элементах законно, если  $m$  заменить на  $m^*$ . Это, наряду с приближением непрерывной среды, является вторым предположением, которое ограничивает применимость использованного здесь приближения.

Для ознакомления с представлениями теории поляронов сильной связи а также теории «малых» поляронов рекомендуем в особенности Фрелиха [63.3], статьи в сборнике [37], статьи Аппеля [57.21]<sup>1)</sup>, Гертсена, Кауэра и Рейка в [58.5] и Биркхольца и Бальтца в [58.XII]. К некоторым аспектам этой теории мы вернемся в гл. XIII<sup>2)</sup>.

Наличие виртуального фононного облака и обусловленная этим перенормировка энергии и массы электрона не связаны специально

<sup>1)</sup> Перевод см. в книге «Поляроны» под ред. Ю. А. Фирсова. — М.: Наука, 1975. (Прим. ред.)

<sup>2)</sup> Автор ссылается на 3-й, непереведенный выпуск этой книги: Festkörpertheorie III. Lokalisierte Zustände. Springer-Verlag, 1973. (Прим. ред.)

с полярным взаимодействием. Любое взаимодействие между электронами и фононами, в том числе и взаимодействие с акустическими фононами, рассмотренное в последнем параграфе, приводит к изменению собственных значений невзаимодействующей системы. При этом изменяются не только энергии электронов, но и частоты фононов.

Мы еще раз покажем это в общем виде. Для этого будем исходить из уравнения (50.8).  $E_n$  — энергия системы, состоящей из электронов и фононов,  $E_n^{(0)}$  — энергия без взаимодействия,  $E_n^{(1)}$  — с взаимодействием. Рассмотрим свободные электроны, как в (50.10), учтем взаимодействие в общем виде (см. (49.9) с  $M_{kq}$ , произвольно зависящим от  $k$  и  $q$ ) и волновые функции (49.11).

Энергия невзаимодействующей системы  $E^{(0)}$  задается тогда выражением

$$E^{(0)} = \sum_k \frac{\hbar^2 k^2}{2m} n_k + \sum_q \hbar \omega_q n_q, \quad (50.18)$$

а для  $E^{(1)}$  следует из (50.8)

$$E^{(1)} = E^{(0)} + \sum_{k, q} |M_{kq}|^2 (1 - n_{k+q}) n_k \times \\ \times \left\{ \frac{n_q}{E(k) - E(k+q) + \hbar \omega_q} + \frac{n_{-q} + 1}{E(k) - E(k+q) - \hbar \omega_q} \right\}. \quad (50.19)$$

Преобразуем это уравнение, подставив вместо чисел заполнения их средние статистические значения. Далее, предположим наличие равновесия, тогда  $\bar{n}_{-q} = \bar{n}_q$ . Наконец, перегруппируем члены суммы. Тогда получается

$$E^{(1)} = E^{(0)} + \sum_{kq} |M_{kq}|^2 (1 - \bar{n}_{k+q}) \bar{n}_k \times \\ \times \left\{ \frac{1}{E(k) - E(k+q) - \hbar \omega_q} - \frac{2(E(k+q) - E(k)) \bar{n}_q}{(E(k) - E(k+q))^2 - (\hbar \omega_q)^2} \right\}. \quad (50.20)$$

Для одного электрона, при отсутствии фононов ( $\bar{n}_k = 1$ , все остальные  $\bar{n}_k$  и все  $\bar{n}_q$  равны нулю), отсюда вытекает (50.10). Энергию одной частицы получаем из (50.18) и (50.20) дифференцированием соответственно по  $\bar{n}_k$  и  $\bar{n}_q$ .

Обратимся к еще не рассмотренному случаю перенормировки энергии фононов. Дифференцируя (50.20) по  $\bar{n}_q$  (и заменяя  $q'$  на  $q$ ), получим

$$\hbar \omega_q^{(1)} = \hbar \omega_q^{(0)} - \sum_k |M_{kq}|^2 (1 - \bar{n}_{k+q}) \bar{n}_k \frac{2(E(k+q) - E(k))}{(E(k) - E(k+q))^2 - (\hbar \omega_q)^2}. \quad (50.21)$$

Второй член может быть вычислен, только если известны  $M_{kq}$ . Покажем точнее, что этот член связан с виртуальным рождением электронно-дырочных пар. Для этого рассмотрим систему газа свободных электронов в основном состоянии. Электронно-дырочные пары являются тогда возбуждениями, которые мы уже рассматривали в § 5 и 11 (рис. 2 и 3). Такие возбуждения пар возможны только из заштрихованной части сферы Ферми на рис. 2. Именно это условие выполняется благодаря множителю  $(1 - \bar{n}_{k+q}) \bar{n}_k$  при суммировании по  $k$  в (50.21). Если заменить суммирование по  $k$  интегрированием по сфере Ферми, то  $\bar{n}_k$  сразу приобретают вид ступенчатых функций (распределение Ферми при  $T = 0$ ).

Изменение энергии фононов зависит от  $q$ , во-первых, через зависимость от  $q$  матричного элемента и члена, содержащего энергию, и, во-вторых, через изменение области интегрирования. Из рис. 2 видно, что при  $q < 2k_F$  могут рождаться электронно-дырочные пары, у которых электрон и дырка могут обладать одинаковой энергией  $E_F = \hbar^2 k_F^2 / 2m$ . При значениях  $q > 2k_F$  это уже невозможно.  $q = 2k_F$  есть наименьшее значение  $q$ , при котором суммирование в (50.21) производится по всей сфере Ферми. Можно показать, что из этого следует, что при  $q = 2k_F$  появляется логарифмическая сингулярность на подъеме дисперсионной кривой  $\omega_F^{(j)}(q)$  (аномалия Кона). Ее наблюдали в фононном спектре свинца.

Аналогично с (50.21), сдвиг одноэлектронных состояний при электрон-фононном взаимодействии можно найти, дифференцируя (50.20) по  $\bar{n}_k$ . Для единичного электрона при низкой температуре ( $\bar{n}_q = 0$ ) мы это выше уже обсуждали. Исходя из (50.20), расширим эти результаты на случай электронного газа (т. е. на какой-либо газ свободных ферми-частиц и произвольное возбуждение фононной системы). Одним из важнейших результатов для газа свободных электронов будет изменение  $E(k)$ , в особенности вблизи  $k = k_F$ , т. е. вблизи поверхности Ферми. В то время как в точке  $k = k_F$  не происходит изменения, энергии  $E$  ниже поверхности Ферми смещаются к более высоким, а выше поверхности Ферми — к более низким значениям. Величина  $dE/dk$ , следовательно, там будет меньше. Другими словами, это означает, что скорость электронов вблизи поверхности Ферми уменьшается. Мы не будем останавливаться на этих поправках к одноэлектронному приближению зонной модели, тем более что по сравнению с этими поправками становится существенным влияние электрон-электронного взаимодействия. Следовательно, электрон-электронное взаимодействие и электрон-фононное взаимодействие должны рассматриваться совместно. Укажем по этим вопросам на книгу Пайнса [16]. Более глубокое обсуждение уравнения (50.20) дает Тейлор [19].



## Б. УРАВНЕНИЕ БОЛЬЦМАНА

## § 51. Введение

Электрон-фононное взаимодействие приводит к тому, что система электронов и ионная решетка обмениваются энергией и импульсом. Особое значение имеет это взаимодействие, когда одна из систем не находится в равновесии. Если внешним электрическим полем ускорить систему электронов в твердом теле, то энергия, полученная от поля, возбудит колебания решетки, т. е. приведет к испусканию фононов, и, таким образом, передастся решетке. Только этим способом может установиться стационарное состояние при прохождении тока.

Ускорение электронов электрическим полем и их «торможение» при испускании фононов уравниваются. После выключения электрического поля процессы взаимодействия приводят к установлению равновесия в системе электронов. Электрон-фононное взаимодействие не является единственным процессом, который приводит к диссипации избыточной энергии у системы электронов. К этому же приводит рассеяние на нарушениях решетки, на границах зерен кристалликов и на поверхности. Так как в этой книге мы будем рассматривать твердые тела без нарушений и бесконечно протяженные, то мы можем ограничиться рассмотрением электрон-фононного взаимодействия.

Из сказанного следует, что самой главной частью физики твердого тела, изучающей электрон-фононное взаимодействие, должно быть поведение твердого тела во внешних полях, т. е. явления переноса в твердых телах. Наряду с электрическими полями, внешними полями могут быть добавочное магнитное поле и температурный градиент. Электроны, движущиеся за счет внешних сил, несут с собой заряд и энергию. Нашей целью, следовательно, является вычисление электрического тока и потока энергии.

Обе величины легко определяются, если известно число электронов с заданным импульсом в данной точке как функция времени. Эта *функция распределения* вытекает из некоторого дифференциального уравнения, так называемого *уравнения Больцмана*, которое мы приведем в § 52. Уравнение Больцмана для электронов легко решается, если взаимодействие электронов с решеткой можно описать с помощью времени релаксации, которое входит в виде константы в экспоненциальное спадание возмущения системы электронов. Если это невозможно, то для решения уравнения Больцмана приходится обращаться к вариационному исчислению. Оба эти способа будут описаны в § 53 и 54.

Наряду с возмущением системы электронов, надо еще рассмотреть возмущение системы фононов внешними силами (темпе-

ратурный градиент) и взаимодействием с электронами. К уравнению Больцмана для электронов надо, следовательно, добавить второе уравнение Больцмана для фононов. Мы это рассмотрим в § 52, приняв, однако, приближение, что при расчете функции распределения электронов фононная система находится в равновесии. К уравнению Больцмана для фононов мы вернемся в гл. XI.

## § 52. Уравнения Больцмана для электронной и фононной систем

Движение электронов в твердом теле под действием внешних сил мы опишем, задав их положения и импульсы ( $\mathbf{k}$ -векторы) как функции времени. Это, однако, требует некоторого ограничения. Для описания движения электрона мы строим волновой пакет из одночастичных состояний. Такой пакет имеет некоторую протяженность в геометрическом пространстве и в  $\mathbf{k}$ -пространстве. Его среднее сечение  $\Delta r$  в геометрическом пространстве связано с его протяженностью  $\Delta k$  в  $\mathbf{k}$ -пространстве соотношением неопределенности  $\Delta r \Delta k = 1$ . Если мы хотим построить волновой пакет в  $\mathbf{k}$ -пространстве так, чтобы его размеры были малы по сравнению со средним радиусом зоны Бриллюэна (порядок постоянной обратной решетки), то его протяженность в геометрическом пространстве будет велика по сравнению с постоянной решетки. Мы должны потребовать, чтобы внешние поля (или другие параметры, влияющие на электрон, как-то: температурный градиент или неоднородности) практически не изменялись на ширине волнового пакета. Движение электрона в быстро изменяющихся полях ионов решетки мы таким способом описать не можем. Поэтому мы построим волновой пакет из блоховских функций, которые уже содержат взаимодействие электрона с периодическим потенциалом решетки. Мы должны соблюдать это условие, когда речь идет об одном электроны в точке  $\mathbf{r}$  с  $\mathbf{k}$ -вектором в  $\mathbf{k}$  (в зоне  $n$ ).

Для описания электронного множества мы введем функцию распределения  $f_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$ , которая дает вероятность некоторого «состояния» в зоне  $n$ , с  $\mathbf{k}$ -вектором в  $\mathbf{k}$  и радиус-вектором  $\mathbf{r}$ . Точнее: произведение функции распределения [на плотность состояний и элемент объема фазового пространства  $d\mathbf{r}, d\mathbf{k}$ ] дает число электронов (в расчете на основную область) в интервале пространства  $(\mathbf{r}, d\mathbf{r})$  и в  $\mathbf{k}$ -интервале  $(\mathbf{k}, d\mathbf{k})$  в момент времени  $t$ . Для однородного твердого тела в равновесии  $f_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$  равна функции распределения Ферми (6.10). Что касается ее зависимости от  $\mathbf{k}$ , то мы можем функцию распределения идентифицировать со средним числом заполнения  $\bar{n}_{\mathbf{k}}$ , как мы это делали в § 50.

В дальнейшем мы опустим индекс  $n$  при функции распределения, так как нас всегда будет интересовать электронное мно-

жество только в одной зоне. Для того чтобы найти функцию распределения  $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$  при заданных внешних полях, рассмотрим ее зависимость от времени (рис. 60). Проследим за некоторой группой электронов в элементе объема фазового пространства  $d\mathbf{r}, d\mathbf{k}$ . Она будет с течением времени двигаться в фазовом пространстве. Пусть при этом форма группы, а следовательно и перемещающегося с ней элемента объема, существенно не меняется за рассматриваемый малый промежуток времени. Тогда субстанциональная производная  $df/dt$  (т. е. изменение  $f$  в движущейся вместе с группой системе координат) была бы равна нулю, если бы электроны из-за электрон-фононного взаимодействия не переходили из заданного неподвижного объема  $(\mathbf{k}, d\mathbf{k})$  в другой объем  $(\mathbf{k}', d\mathbf{k}')$  и обратно. Такой процесс, связанный с испусканием или поглощением фонона, мы, согласно принятой номенклатуре, будем называть столкновением с решеткой. Пусть изменение функции распределения из-за столкновений с решеткой будет  $(\partial f/\partial t)_{\text{ст}}$ ; тогда  $df/dt = (\partial f/\partial t)_{\text{ст}}$ , или, если заменить субстанциональную производную на локальные производные и учесть зависимость от времени  $\mathbf{r}(t)$  и  $\mathbf{k}(t)$ , получим

$$\frac{df}{dt} = \frac{\partial f}{\partial t} + \dot{\mathbf{k}} \text{grad}_{\mathbf{k}} f + \dot{\mathbf{r}} \text{grad}_{\mathbf{r}} f = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{ст}}. \quad (52.1)$$

В стационарном состоянии локальная производная по времени равна нулю и остается

$$\dot{\mathbf{k}} \text{grad}_{\mathbf{k}} f + \dot{\mathbf{r}} \text{grad}_{\mathbf{r}} f = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{ст}}. \quad (52.2)$$

Это обычная форма уравнения Больцмана электронной системы, которая позволяет найти функцию распределения при наличии внешних полей, если известно электрон-фононное взаимодействие.

Взаимодействие определяет вид столкновительного члена в правой части (52.2). В левой части заменим  $\dot{\mathbf{k}}$  на (21.7):

$$\dot{\mathbf{k}} = -\frac{e}{\hbar} \left( \mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{B} \right). \quad (52.3)$$

Здесь, следовательно, появляются внешние электрическое и магнитное поля. Величину  $\dot{\mathbf{r}}$  заменим групповой скоростью волно-

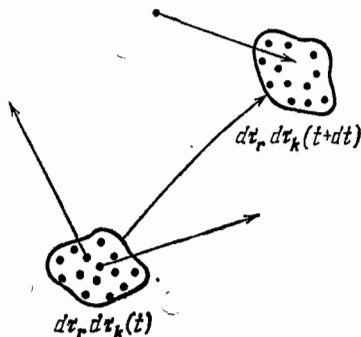


Рис. 60. Группа электронов при действии внешних полей движется в фазовом пространстве как целое. В результате поглощения или испускания фононов отдельные электроны покидают группу или вступают в нее.

вого пакета из (20.10):

$$\dot{\mathbf{r}} = \frac{1}{\hbar} \text{grad}_k E(\mathbf{k}). \quad (52.4)$$

Скорость, вошедшую в (52.3), тоже заменим на (52.4). Отметим, наконец, что функция распределения  $f$  (равновесная часть которой содержит распределение Ферми  $f_0(E, \zeta, T)$ ) зависит от температуры. Множитель  $\text{grad}_r f$ , следовательно, учитывает и возможный градиент температуры.

Соответствующее уравнение Больцмана можно записать и для системы фононов. Из среднего числа заполнения  $\bar{n}_q$  мы определим функцию распределения фононов  $g$ . Ее равновесное значение  $g_0$  есть распределение Бозе (31.19). При наличии температурного градиента функция распределения  $g$  может оказаться зависящей от пространственной координаты:  $g = g(\mathbf{r}, \mathbf{q}, t)$ . Аналогично выражению (52.2), находим

$$\dot{\mathbf{r}} \text{ grad}_r g = \left( \frac{\partial g}{\partial t} \right)_{\text{ст}}, \quad (52.5)$$

так как на фононы действует только одна сила — градиент  $g$  в геометрическом пространстве. Скорости мы можем, как и в (52.4), выразить через градиент  $\omega(\mathbf{q})$  по  $\mathbf{q}$ .

Обратимся теперь к обоим столкновительным членам уравнения Больцмана в (52.2) и (52.5). Они описывают изменение числа заполнения электронных состояний или соответственно изменение числа фононов одного нормального колебания решетки. Оба члена являются суммами или разностями вероятностей перехода, рассмотренных в (49.14). Мы записываем вероятности перехода для электронов в виде

$$W(\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} + \mathbf{q}) = W_{aq}^0 (1 - f(\mathbf{k} + \mathbf{q})) f(\mathbf{k}) g(\mathbf{q}) \delta(E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - E(\mathbf{k}) - \hbar\omega_q) = W_{aq}(\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} + \mathbf{q}) \quad (52.6)$$

при поглощении одного фонона  $\mathbf{q}$  и в виде

$$W(\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} + \mathbf{q}) = W_{e-q}^0 (1 - f(\mathbf{k} + \mathbf{q})) f(\mathbf{k}) (g(-\mathbf{q}) + 1) \delta(E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - E(\mathbf{k}) + \hbar\omega_q) = W_{e-q}(\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} + \mathbf{q}) \quad (52.7)$$

при испускании одного фонона  $-\mathbf{q}$ . Тогда находим для столкновительного члена (52.2)

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{ст}} = \sum_q \{ W_{aq}(\mathbf{k} + \mathbf{q} \rightarrow \mathbf{k}) + W_{a-q}(\mathbf{k} + \mathbf{q} \rightarrow \mathbf{k}) - W_{aq}(\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} + \mathbf{q}) - W_{e-q}(\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} + \mathbf{q}) \}, \quad (52.8)$$

т. е. сумму по всем вероятностям рассеяния из состояния  $\mathbf{k} + \mathbf{q}$  в состояние  $\mathbf{k}$  (в результате испускания фонона  $\mathbf{q}$  или поглоще-

ния фонона  $-q$  минус сумму по всем вероятностям рассеяния из рассматриваемого состояния  $k$  в произвольное состояние  $k+q$  (при поглощении фонона  $q$  или испускании фонона  $-q$ ).

Соответственно столкновительный член в (52.5) есть сумма по всем процессам столкновений, которые связаны с испусканием фонона  $q$ , минус соответствующие процессы поглощения:

$$\left(\frac{\partial g}{\partial t}\right)_{\text{ст}} = \sum_k \{W_{eq}(k+q \rightarrow k) - W_{aq}(k \rightarrow k+q)\}. \quad (52.9)$$

Вследствие принципа микроскопической обратимости вероятность процесса, протекающего между двумя состояниями, должна быть независима от направления его протекания. Отсюда мы заключаем, что в (52.6) и (52.7) множители  $W_{aq}^0$  и  $W_{eq}^0$  равны. Это условие вытекает также из требования, чтобы в равновесии столкновительный член исчезал. К этому мы сейчас же вернемся.

Запишем столкновительный член для электронной системы, используя (52.6) и (52.7) при  $W_{aq}^0 = W_{eq}^0$  и изменив индекс суммирования  $q$  на  $-q$  в некоторых членах:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ст}} = & \sum_q W_q^0 \{[(1-f(k))f(k+q)(g(q)+1) - \\ & - (1-f(k+q))f(k)g(q)]\delta(E(k+q)-E(k)-\hbar\omega_q) - \\ & - [(1-f(k-q))f(k)(g(q)+1) - \\ & - (1-f(k))f(k-q)g(q)]\delta(E(k-q)-E(k)+\hbar\omega_q)\}. \end{aligned} \quad (52.10)$$

Аналогичное выражение вытекает из (52.9) для столкновительного члена фононной системы. Если привести правую часть (52.9) к симметричному виду:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_k \{ & W_{eq}(k+q \rightarrow k) + W_{eq}(k \rightarrow k-q) - \\ & - W_{aq}(k \rightarrow k+q) - W_{aq}(k-q \rightarrow k)\}, \end{aligned}$$

то отличием по сравнению с (52.10) будут только: множитель  $1/2$ , суммирование по  $k$  вместо  $q$  и знак плюс перед второй квадратной скобкой вместо минуса.

При равновесии левые части (52.2) и (52.5) будут равны нулю. Столкновительные члены, следовательно, тоже должны исчезнуть. Если для  $f(k)$  и  $g(q)$  в (52.10) подставить соответственно распределение Ферми  $(\exp[(E(k)-\xi)/k_B T] + 1)^{-1}$  и Бозе  $(\exp[\hbar\omega_q/k_B T] - 1)^{-1}$ , то квадратные скобки исчезнут из-за выраженного через  $\delta$ -функцию закона сохранения энергии.

Легко убедиться, что обе скобки исчезают и в случае, если к  $E(k)$  в числителе экспоненты распределения Ферми прибавить член  $\delta \cdot k$ , а к  $\hbar\omega_q$  распределения Бозе  $-(\delta \cdot q)$  с произвольным

вектором  $\delta$ . Это описывает состояние, когда равновесное распределение электронов и фононов в  $\mathbf{k}$ - и соответственно  $\mathbf{q}$ -пространстве сдвинуто относительно нуля в направлении вектора  $\delta$ . Такое состояние связано с прохождением потока. Из выражения (52.10) следует, что *при предположениях, приводящих к этому уравнению*, это состояние стационарно и при выключении внешнего поля не возвращается в равновесное состояние! Это связано с тем, что в (52.10) не учтены процессы переброса и другие механизмы рассеяния. Они необходимы для того, чтобы каждая возмущенная система могла возвратиться в состояние равновесия. Нормальные процессы для этого не всегда достаточны. Уравнения Больцмана для электронов и фононов образуют связанную систему интегро-дифференциальных уравнений для функций распределения  $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$  и  $g(\mathbf{r}, \mathbf{q}, t)$ . Суммирование по  $\mathbf{k}$  и по  $\mathbf{q}$ , как обычно, заменяется интегрированием в  $\mathbf{k}$ -пространстве и соответственно в  $\mathbf{q}$ -пространстве (при этом в каждом члене надо правильно устанавливать пределы интегрирования). Мы не будем их больше обсуждать в общем виде. Сделаем теперь некоторое предположение, которое сильно упростит решение уравнения Больцмана для системы электронов. Предположим, что равновесие фононной системы устанавливается настолько быстро, что ее возмущениями можно пренебречь («Блоховское предположение»); тогда в (52.10) можно заменить  $g(\mathbf{q})$  равновесным распределением  $g_0$ . В этом приближении можно переписать (52.10) в более простой форме:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ст}} = \sum_{\mathbf{q}} \{ W(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k}) (1 - f(\mathbf{k})) f(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \\ - W(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{q}) (1 - f(\mathbf{k} + \mathbf{q})) f(\mathbf{k}) \}, \quad (52.11)$$

где вновь введенные  $W(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{k})$  и  $W(\mathbf{k}, \mathbf{k} + \mathbf{q})$  содержат  $W_{\mathbf{q}}^0$ , множители  $g_0$  и  $\delta$ -функции из (52.10). Можно дальше преобразовать (52.11), подставив  $\mathbf{k} + \mathbf{q} = \mathbf{k}'$  и суммирование по  $\mathbf{q}$  заменив на интегрирование по  $\mathbf{k}'$ :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ст}} = \int d\tau_{\mathbf{k}'} \{ W(\mathbf{k}', \mathbf{k}) (1 - f(\mathbf{k})) f(\mathbf{k}') - \\ - W(\mathbf{k}, \mathbf{k}') (1 - f(\mathbf{k}')) f(\mathbf{k}) \} z(\mathbf{k}'). \quad (52.12)$$

Предполагая, что при процессе взаимодействия спин электрона не меняется, надо включить в плотность состояний  $z(\mathbf{k})$  число состояний с одним только направлением спина  $1/(2\pi)^3$ . Величины  $W(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$  могут быть определены из (52.10). При  $g(\mathbf{q}) = g(-\mathbf{q}) = g_0$  (распределение Бозе) следуют соотношения симметрии

$$W(\mathbf{k}', \mathbf{k}) e^{E(\mathbf{k}')/k_B T} = W(\mathbf{k}, \mathbf{k}') e^{E(\mathbf{k})/k_B T}. \quad (52.13)$$

Учитывая (52.13), видим, что в равновесии ( $f = f_0$ ) исчезает правая часть (52.12).

Разделим функцию распределения на равновесное значение  $f_0$  и возмущение  $\delta f$ ; тогда видим, что в подинтегральную функцию (52.12) войдут квадратичные члены по  $\delta f$ . Для малых возмущений этими членами можно пренебречь, столкновительный член *линеаризуется*. Особенно простой вид получается, если использовать следующие обозначения:

$$\begin{aligned} V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') &= V(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = W(\mathbf{k}', \mathbf{k}) (1 - f_0(\mathbf{k})) f_0(\mathbf{k}') = \\ &= W(\mathbf{k}, \mathbf{k}') (1 - f_0(\mathbf{k}')) f_0(\mathbf{k}), \\ f &= f_0 + \delta f, \quad \delta f \equiv -\frac{\partial f_0}{\partial E} \delta \Phi = \frac{1}{k_B T} f_0 (1 - f_0) \delta \Phi. \end{aligned} \quad (52.14)$$

Тогда линеаризованный столкновительный член

$$\left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{ст}} = \frac{1}{k_B T} \int d\mathbf{k} V(\mathbf{k}', \mathbf{k}) (\delta \Phi(\mathbf{k}') - \delta \Phi(\mathbf{k})) z(\mathbf{k}'). \quad (52.15)$$

### § 53. Приближение времени релаксации

Если система электронов переведена внешним возмущением в неравновесное состояние и затем это возмущение снято, то процессы электрон-фононного взаимодействия (и другие, не рассматриваемые здесь процессы взаимодействия) ответственны за возвращение системы в равновесное состояние. Это описывается, согласно (52.1), дифференциальным уравнением

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{ст}}. \quad (53.1)$$

Релаксационные явления такого рода при малых возмущениях часто протекают экспоненциально. Тогда столкновительный член приобретает вид некоторого коэффициента, состоящего из отклонения функции распределения от равновесия и характеристического времени, *времени релаксации*  $\tau$ :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{f - f_0}{\tau}, \quad f = f_0 + C e^{-t/\tau}. \quad (53.2)$$

Введение времени релаксации существенно упрощает решение уравнения Больцмана. Поэтому мы исследуем, при каких предпосылках применимо *приближение времени релаксации*. Для этого мы должны попробовать привести столкновительный член к такому виду, в котором бы он был пропорционален  $\delta f$ , а коэффициент пропорциональности не зависел бы от возмущения.

В качестве первого шага рассмотрим *упругое рассеяние*. Энергия электрона до и после рассеяния остается постоянной, изменяется только направление  $\mathbf{k}$ . Это, конечно, никогда не выполняется строго. Однако при испускании или поглощении длинноволновых акустических фононов энергия фононов часто пренебрежимо мала по сравнению с энергией электронов. При поглощении

оптического фонона это пренебрежение недопустимо. Однако при низких температурах возбуждение электрона при поглощении оптического фонона настолько сильно, что велика вероятность непосредственного испускания фонона и обратного перехода в состояние с исходной энергией, но со случайно измененным направлением  $\mathbf{k}$ . Это взаимодействие является упругим рассеянием, если рассматривать процесс второго порядка с виртуальным промежуточным состоянием.

Подставим теперь  $E(\mathbf{k}') = E(\mathbf{k})$ . Тогда из (52.13) уже следует, что  $W(\mathbf{k}', \mathbf{k})$  симметрично по отношению к  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{k}'$ . В подынтегральном выражении (52.12) выпадают квадратичные члены, и, следовательно, столкновительный член автоматически линеаризуется. Мы получаем

$$\left(\frac{\partial f(\mathbf{k})}{\partial t}\right)_{\text{ст}} = -\delta f(\mathbf{k}) \int d\tau_{\mathbf{k}'} z(\mathbf{k}') W(\mathbf{k}', \mathbf{k}) \left(1 - \frac{\delta f(\mathbf{k}')}{\delta f(\mathbf{k})}\right) \delta(E(\mathbf{k}') - E(\mathbf{k})); \quad (53.3)$$

$\delta$ -функция ограничивает интегрирование по  $\mathbf{k}'$  поверхностью постоянной энергии  $E = E(\mathbf{k})$ :

$$\left(\frac{\partial f(\mathbf{k})}{\partial t}\right)_{\text{ст}} = -\delta f(\mathbf{k}) \int_{E=E(\mathbf{k})} W(\mathbf{k}', \mathbf{k}) \left(1 - \frac{\delta f(\mathbf{k}')}{\delta f(\mathbf{k})}\right) \frac{z(\mathbf{k}') df'_E}{|\text{grad}_{\mathbf{k}'} E|}, \quad (53.4)$$

$z(\mathbf{k})$  — опять плотность состояний в  $\mathbf{k}$ -пространстве. В качестве следующего приближения предположим, что внешние поля сказываются только в смещении распределения Ферми в  $\mathbf{k}$ -пространстве. Если  $f_0$  смещается в направлении  $\mathbf{G}$ , где вектор  $\mathbf{G}$  содержит внешние поля и, кроме того, зависит только от значения  $\mathbf{k}$  (или соответственно  $\mathbf{k}'$ ), то получается

$$f(\mathbf{k}) = f_0(\mathbf{k}) + \frac{\partial f_0}{\partial E} \mathbf{G}(\mathbf{k}) \cdot \text{grad}_{\mathbf{k}} E + \dots \quad (53.5)$$

Для того чтобы этот подход привел к желаемой цели, нам необходимо еще предположить, что энергетические поверхности  $E = E(\mathbf{k})$  сферичны. Тогда  $\text{grad}_{\mathbf{k}} E$  будет пропорционален  $\mathbf{k}$  и

$$f = f_0(E) - \frac{\partial f_0}{\partial E} \mathbf{k} \cdot \mathbf{c}(E). \quad (53.6)$$

Мы ввели знак минус для того, чтобы (53.6) имело вид (52.14) с  $\delta\Phi = \mathbf{k} \cdot \mathbf{c}(E)$ . Если, наконец, обозначить угол между  $\mathbf{k}$  (и соответственно  $\mathbf{k}'$ ) и  $\mathbf{c}$  через  $\vartheta$  (и  $\vartheta'$ ), то для отношения  $\delta f(\mathbf{k}')/\delta f(\mathbf{k})$  находим значение  $\cos \vartheta'/\cos \vartheta$ .

Теперь интеграл в (53.4) не зависит от  $\delta f$  и может быть определен как обратное время релаксации. Прежде чем это использовать, сделаем еще одно последнее предположение, только для того чтобы упростить окончательное уравнение. Пусть вероят-



ность перехода  $W$  зависит только от угла между  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{k}'$ , но не от направления каждого из них. Тогда (53.4) можно записать в виде

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ст}} = -\frac{\delta f}{\tau(E)} \quad (53.7)$$

с временем релаксации, зависящим от энергии:

$$\frac{1}{\tau(E)} = \int_{E=E(k)} W(E, \theta) (1 - \cos \theta) \left(\frac{\partial E}{\partial k'}\right)^{-1} z(\mathbf{k}') df'_E. \quad (53.8)$$

Здесь  $\theta$  — угол между  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{k}'$ . Для преобразования  $\cos \vartheta'/\cos \vartheta$  мы еще использовали, что  $\cos \vartheta' = \cos \vartheta \cos \theta + \sin \vartheta \sin \theta \cos \varphi$  и что второй член этого выражения в интеграле исчезает при интегрировании по  $\varphi$ . В этом приближении для уравнения Больцмана можно получить замкнутое решение. Для этого сначала преобразуем левую часть уравнения Больцмана (52.2).

В первом члене  $(\dot{\mathbf{k}} \text{ grad}_k f)$  разделим  $f$  на  $f_0$  и  $\delta f$  и заменим  $\text{grad}_k f_0$  на  $(\partial f_0/\partial E) \text{ grad}_k E$  и  $\dot{\mathbf{k}}$  на (52.3). Один член тогда исчезает, так как  $\text{grad}_k E \cdot (\text{grad}_k E \times \mathbf{B}) = 0$ . Кроме того, пренебрежем  $\text{grad}_k \delta f$  по сравнению с  $\text{grad}_k f_0$  и, используя (52.14), получим<sup>1)</sup>

$$\dot{\mathbf{k}} \text{ grad}_k f \approx -e \frac{\partial f_0}{\partial E} \left( \mathbf{v} \cdot \mathbf{E} - \frac{1}{c\hbar} (\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \text{ grad}_k \delta \Phi \right). \quad (53.9)$$

Во втором члене преобразуем  $\text{grad}_r f_0$ :

$$\begin{aligned} \text{grad}_r f_0 &= \frac{\partial f_0}{\partial \frac{E-\zeta}{k_B T}} \text{grad}_r \frac{E-\zeta}{k_B T} = \\ &= -\frac{\partial f_0}{\partial E} \left( \text{grad } \zeta + \frac{E-\zeta}{T} \text{grad } T \right). \end{aligned} \quad (53.10)$$

Пренебрежем также  $\text{grad}_r \delta f$  по сравнению с  $\text{grad}_r f_0$  и используем (52.14), тогда окончательно получим

$$\begin{aligned} \delta \Phi &= \tau \left\{ -e \mathbf{v} \cdot \mathbf{E} + \frac{e}{c\hbar} (\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot \text{grad}_k \delta \Phi - \mathbf{v} \cdot \left( \text{grad } \zeta + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{E-\zeta}{T} \text{grad } T \right) \right\} = -\tau \mathbf{v} \cdot \left( \text{grad } \eta + \frac{E-\zeta}{T} \text{grad } T \right) + \\ &\quad + \frac{e\tau}{c\hbar} (\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot \text{grad}_k \delta \Phi. \end{aligned} \quad (53.11)$$

<sup>1)</sup> Имеем  $\dot{\mathbf{k}} \text{ grad}_k f = -e \left( \frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \mathbf{v} \cdot \mathbf{E} - \frac{e}{\hbar c} (\mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot \text{grad}_k \delta f$ . Используя (52.14), получим  $\text{grad}_k \delta f = -\text{grad}_k \left( \frac{\partial f_0}{\partial E} \delta \Phi \right) = -\frac{\partial f_0}{\partial E} \text{grad}_k \delta \Phi - \delta \Phi \text{grad}_k \left( \frac{\partial f_0}{\partial E} \right) = -\frac{\partial f_0}{\partial E} \text{grad}_k \delta \Phi - \delta \Phi \left( \frac{\partial^2 f_0}{\partial E^2} \right) \text{grad}_k E$ ; скалярное произведение слагаемого, пропорционального  $\text{grad}_k E$ , на  $(\mathbf{v} \times \mathbf{B})$  равно нулю, отсюда прямо следует (53.9). (Прим. ред.)

Во второй строке мы записали электрическое поле в виде отрицательного градиента электростатического потенциала  $\varphi$  и далее объединили химический потенциал  $\xi$  с потенциалом  $-\epsilon\varphi$  в *электрохимический потенциал*  $\eta = \xi - \epsilon\varphi$ .

При отсутствии магнитного поля (53.11) уже является решением уравнения Больцмана. С магнитным полем это решение получается при итерированной подстановке правой части в  $\text{grad}_k \delta\Phi$  в виде разложения в ряд по возрастающим степеням  $B$ .

Пока мы не знаем структуру зоны  $E(k)$ , мы не можем дальше преобразовывать (53.11). Для случая свободных электронов с эффективной массой  $m^*$  суммирование проводится особенно просто. Так как  $\mathbf{v} = \hbar \mathbf{k} / m^*$ , то  $\text{grad}_k$  выражается через  $\text{grad}_v$  и получается при обозначениях

$$\mathbf{F} = \text{grad } \eta + \frac{E - \xi}{T} \text{grad } T, \quad \mathbf{s} = \frac{e\tau}{cm^*} \mathbf{B} \quad (53.12)$$

конечный результат:

$$\delta\Phi = \frac{\tau}{1 + s^2} (\mathbf{v} \cdot \mathbf{F} + \mathbf{v} (\mathbf{s} \times \mathbf{F}) + (\mathbf{v} \cdot \mathbf{s}) (\mathbf{s} \cdot \mathbf{F})). \quad (53.13)$$

## § 54. Вариационный метод

Когда процессы взаимодействия не позволяют выразить столкновительный член через время релаксации, то следующий метод часто приводит к цели.

Столкновительный член в линеаризованном выражении (52.15) может рассматриваться как интегральный оператор, примененный к искомой функции  $\delta\Phi(\mathbf{k})$ . Если записать (отрицательный!) столкновительный член в виде  $L(\delta\Phi)$  или сокращенно  $L\Phi$  и левую часть уравнения Больцмана обозначить  $-F$ , то (52.2) будет иметь вид  $F = L\Phi$ .

Мы построим интеграл произведения некоторой, первоначально произвольной функции  $\psi(\mathbf{k})$  и  $L\Phi$ :

$$(\psi L\Phi) = \frac{1}{k_B T} \frac{1}{(2\pi)^3} \int \int V(\mathbf{k}, \mathbf{k}') (\delta\Phi(\mathbf{k}) - \delta\Phi(\mathbf{k}')) \psi(\mathbf{k}) d\tau_k d\tau_{k'}. \quad (54.1)$$

Если в интеграле переставить  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{k}'$ , то получается такое же выражение, только с обратным знаком и с  $\psi(\mathbf{k}')$  под интегралом вместо  $\psi(\mathbf{k})$ . Тогда (54.1) можно записать также в виде

$$(\psi L\Phi) = \frac{1}{2k_B T} \frac{1}{(2\pi)^3} \int \int V(\mathbf{k}', \mathbf{k}) (\delta\Phi(\mathbf{k}) - \delta\Phi(\mathbf{k}')) (\psi(\mathbf{k}) - \psi(\mathbf{k}')) d\tau_k d\tau_{k'}. \quad (54.2)$$

Отсюда ясно видно, что

$$(\psi L\Phi) = (L\Phi\psi). \quad (54.3)$$

Кроме того,  $(\psi L\psi)$  — положительно определенная форма, так как  $V(\mathbf{k}', \mathbf{k})$  есть вероятность перехода и, следовательно, всегда положительна.

Теперь выберем  $\psi$  так, чтобы выполнялось условие  $(\psi F) = (\psi L\psi)$ . В остальном пусть  $\psi$  будет произвольно. Отсюда вытекает:

$$(\psi - \Phi, L(\psi - \Phi)) \geq 0, \quad (54.4)$$

$$\begin{aligned} (\psi L\psi) + (\Phi L\Phi) - (\Phi L\psi) - (\psi L\Phi) = \\ = (\psi L\psi) + (\Phi L\Phi) - 2(\psi L\Phi) \geq 0, \end{aligned} \quad (54.5)$$

и так как  $(\psi L\Phi) = (\psi F) = (\psi L\psi)$ , то

$$(\Phi L\Phi) \geq (\psi L\psi). \quad (54.6)$$

Среди всех  $\psi$ , удовлетворяющих условию  $(\psi F) = (\psi L\psi)$ ,  $\Phi$  (т. е. искомая функция  $\delta\Phi$ ) делает интеграл  $(\psi L\psi)$  максимальным. Это и есть основа вариационного метода. Вместо  $\psi$  подставляют пробную функцию с неизвестными параметрами, варьируют по этим параметрам и, таким образом, определяют сами параметры. Результаты, в рамках выбранной функции, оптимально аппроксимируют искомую возмущенную функцию распределения. Выбор пробных функций зависит от внешних полей  $E$  и  $\text{grad } T$ . Распространение этого метода на случай, когда есть и магнитное поле, встречает затруднения — другим будет характер взаимодействия, следовательно, и вид функции  $V(\mathbf{k}', \mathbf{k})$ . Не зная влияния обоих факторов, невозможно дальше продолжать обсуждение этого метода. Один пример мы рассмотрим в § 60. Далее мы указываем литературу, например книги Вильсона [33], Займана [20], Хауга [11.11].

Однако уже отчетливо видно, что, не вводя время релаксации, невозможно получить такое решение уравнения Больцмана, которое бы давало возможность учесть любые внешние поля. Это возможно, как мы покажем ниже, только в приближении времени релаксации. Поэтому в дальнейшем мы в большинстве случаев будем пользоваться этим приближением.

## В. ФОРМАЛЬНАЯ ТЕОРИЯ ЯВЛЕНИЙ ПЕРЕНОСА

### § 55. Введение

Зная функцию распределения электронов, можно сразу записать плотность электрического тока и плотность потока энергии:

$$\begin{aligned} i = \int (-e\mathbf{v}) f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) z(\mathbf{k}) d\tau_k = \\ = -\frac{e}{\hbar} \int \text{grad}_k E f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) z(\mathbf{k}) d\tau_k, \end{aligned} \quad (55.1)$$

$$\begin{aligned} w = \int E(\mathbf{k}) \mathbf{v} f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) z(\mathbf{k}) d\tau_k = \\ = \frac{1}{\hbar} \int \text{grad}_k E E(\mathbf{k}) f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) z(\mathbf{k}) d\tau_k, \end{aligned} \quad (55.2)$$

Однако лучше оба эти уравнения переноса вывести в общем виде из термодинамики необратимых процессов и, исходя из них, рассмотреть различные явления переноса (кинетические явления). Это мы сделаем в следующих параграфах. Появляющиеся при этом кинетические коэффициенты мы тогда сможем вычислить количественно, с помощью результатов, полученных в следующих параграфах, и сравнить с результатами эксперимента. Это и будет составлять содержание заключительной части Г этой главы.

## § 56. Уравнения переноса (кинетические уравнения)

Условием равновесия в однородном твердом теле, как мы показали в § 6, является существование химического потенциала  $\xi$ , одинакового для всех точек. Этот химический потенциал, входящий в распределение Ферми, вместе с плотностью состояний определяет распределение энергии электронов в равновесии.

При этом мы не ставили вопроса о зависимости определяющих параметров от координат пространства. Зависимость плотности состояний от координат пространства означает *неоднородность* твердого тела. (Зависимость зонной структуры от положения в пространстве в (22.4).) В распределении Ферми энергия (зонная структура), температура и химический потенциал могут стать зависящими от пространственных координат. Если, как мы до сих пор делали, мы ограничимся рассмотрением однородных твердых тел, то  $E_n(\mathbf{k})$  не зависит от точки в пространстве. Внутренние макроскопические поля могут вызвать электростатический потенциал, зависящий от точки в пространстве, который мы, как в § 27, можем прибавить к энергии зонной структуры:  $E = E_n(\mathbf{k}) - e\varphi$ . Тогда мы должны в  $f_0$ , как в (53.11), заменить химический потенциал на *электрохимический потенциал*  $\eta = \xi - e\varphi$ :

$$f_0(E, \eta, T) = \frac{1}{e^{(E-\eta)/k_B T} + 1}. \quad (56.1)$$

При такой формулировке условием *объемного равновесия* является независимость электрохимического потенциала и температуры от координат в пространстве. Это условие дополняет условие *локального равновесия*: существование *одинакового* химического потенциала для всех точек.

Из сказанного мы получаем обратное условие для отсутствия объемного равновесия, именно для протекания потоков:

$$\text{grad } \eta \neq 0 \quad \text{или} \quad \text{grad } T \neq 0. \quad (56.2)$$

Оба градиента являются действующими силами, которые вызывают потоки.

Для вывода основных уравнений теории переноса будем исходить из термодинамических соотношений

$$\rho T \frac{\partial s}{\partial t} = \rho \frac{\partial u}{\partial t} - \xi \frac{\partial n}{\partial t} \quad (T dS = dU - \xi dN \text{ для } dV = 0). \quad (56.3)$$

Здесь  $\rho$  — плотность,  $s$  — удельная энтропия,  $u$  — удельная внутренняя энергия,  $\xi$  и  $n$  — химический потенциал и концентрация электронов.

Уравнение (56.3) может быть преобразовано при учете следующих положений:

$$\text{а) } \frac{\partial n}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j} = 0, \quad (56.4)$$

где  $\mathbf{j}$  — плотность потока частиц;

б) сохранение энергии при отсутствии внешних сил:

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{w} = K \cdot \mathbf{j}, \quad (56.5)$$

где  $\mathbf{w}$  — плотность потока энергии, соответствующая  $u$ .

Так как  $\mathbf{j}$  есть плотность потока частиц, то в локальном образовании энергии (правая часть (56.5))  $K$  должно быть внешней силой, действующей на один электрон. Оба уравнения можно использовать для того, чтобы сформулировать из (56.3) закон сохранения энтропии. При рассмотренных здесь процессах может возникать локальная энтропия, поэтому, аналогично с (56.5), правая часть уравнения непрерывности для энтропии не равна нулю. Напротив:

$$\rho \frac{\partial s}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{w}_s = \Sigma. \quad (56.6)$$

Входящую сюда плотность потока энтропии  $\mathbf{w}_s$  мы определим из уравнения

$$\mathbf{w}_s = \frac{1}{T} (\mathbf{w} - \xi \mathbf{j}). \quad (56.7)$$

Мы сопоставляем  $\rho s$  и  $\mathbf{w}_s$  друг с другом, как сопоставлены  $u$  и  $\mathbf{w}$  или  $n$  и  $\mathbf{j}$ . Подстановка (56.3), (56.5) и (56.7) в (56.6) приводит для локального образования энтропии к выражению

$$\Sigma = \frac{1}{T} \left\{ \mathbf{j} \left( K - T \operatorname{grad} \frac{\xi}{T} \right) + \mathbf{w} \left( - \frac{\operatorname{grad} T}{T} \right) \right\}. \quad (56.8)$$

Внешними силами являются силы Лорентца электромагнитного поля  $K = -e(\mathbf{E} + (1/c)\mathbf{v} \times \mathbf{B})$ . Однако мы видим, что в (56.8) из-за скалярного произведения  $\mathbf{j} \cdot K$  и скорости  $\mathbf{v} (\parallel \mathbf{j})$ , входящей в  $K$ , пропадает магнитная часть силы Лорентца. Остается только  $-e\mathbf{E}$ .

В (56.8) «потоки»  $\mathbf{j}$  (плотность потока частиц) и  $\mathbf{w}$  (плотность потока энергии) связаны с силами (градиентом электростатического

потенциала, химического потенциала и температуры). Термодинамика необратимых процессов постулирует, что всегда, когда локальное образование энтропии представляется как сумма произведений «потоков» и «сил», эти потоки и силы связаны между собой линейно:

$$\begin{aligned} j &= L_{11} \left( K - T \operatorname{grad} \frac{\xi}{T} \right) + L_{12} \left( -\frac{\operatorname{grad} T}{T} \right), \\ w &= L_{21} \left( K - T \operatorname{grad} \frac{\xi}{T} \right) + L_{22} \left( -\frac{\operatorname{grad} T}{T} \right). \end{aligned} \quad (56.9)$$

В изотропном случае  $L_{ik}$  — скаляры. Если магнитное поле выделяет преимущественное направление или если рассматриваемое твердое тело анизотропно, то  $L_{ik}$  превращается в тензоры. В общем случае

$$L_{ik}(B) = L_{ki}(-B) \text{ (соотношения Онзагера)}. \quad (56.10)$$

Эти уравнения могут быть распространены на случаи разных носителей заряда, как-то: электроны и дырки в полупроводниках. Тогда член  $\xi n$  в (56.3) надо заменить суммой по химическим потенциалам разного сорта носителей заряда, помноженным на их концентрацию.

Соответственные преобразования надо провести и в последующих уравнениях. Тогда при  $n$  сортах носителей будут существовать  $n+1$  уравнений переноса с  $n+1$  членами.  $L_{ik}$  образуют  $(n+1) \times (n+1)$ -матрицу. В анизотропных твердых телах  $L_{ik}$  сами являются тензорами. Получается  $3(n+1)$  уравнений переноса с соответствующим большим числом членов. Во всех этих случаях также справедливы соотношения Онзагера. Система уравнений (56.9) не является единственной возможностью сформулировать уравнения переноса. Комбинации уравнений позволяют ввести другие потоки, или с помощью преобразования уравнений можно перейти к другим силам. Если потоки и силы выбраны так, что локальное образование энтропии остается суммой произведений новых потоков и сил, то сохраняется и симметрия уравнений переноса, определяемая соотношениями Онзагера.

Выясним теперь, какие другие потоки представляют интерес. Из (56.8) тогда легко найти относящиеся к ним силы. Переход от плотности потока частиц к плотности электрического тока при помощи перемножения  $j$  и  $e$  тривиален. Напротив, определение плотности потока энергии не очевидно. В рассмотренных уравнениях  $w$  — плотность потока, соответствующая внутренней энергии  $u$ . Она не содержит вклада внешних сил, в нашем случае — электрической энергии. Если мы определим плотность полной энергии как  $\rho u_{\text{полн}} = \rho u - en\phi$ , то плотность потока энергии будет

$$w_{\text{полн}} = w - ej\phi. \quad (56.11)$$

Этому соответствует уравнение непрерывности

$$\rho \frac{\partial u_{\text{полн}}}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{w}_{\text{полн}} = -e \mathbf{E} \mathbf{j} - e \varphi \frac{\partial n}{\partial t} - \operatorname{div} (e \mathbf{j} \varphi). \quad (56.12)$$

При учете (56.4) и  $\mathbf{E} = -\operatorname{grad} \varphi$  правая часть этого уравнения пропадает. Тогда оно представляет собой закон сохранения полной энергии.

С величиной  $\mathbf{w}_{\text{полн}}$  соотношение (56.8) приобретает вид (одновременно мы заменяем плотность потока частиц на плотность электрического тока)

$$\Sigma = \mathbf{i} \operatorname{grad} \frac{\eta}{eT} + \mathbf{w}_{\text{полн}} \operatorname{grad} \frac{1}{T}, \quad (56.13)$$

где опять введен электрохимический потенциал  $\eta = \zeta - e\varphi$ . От этого выражения легко перейти к другому, в котором как действующие силы будут стоять только градиенты электрохимического потенциала и температуры. Определим еще, по аналогии с термодинамическим соотношением  $ds = dq/T$ , плотность теплового потока  $\mathbf{w}_q$  как  $\mathbf{w}_S = \mathbf{w}_q/T$ . Тогда (56.8) будет

$$\Sigma = \frac{1}{T} \left\{ \mathbf{i} \operatorname{grad} \frac{\eta}{e} + \mathbf{w}_q \left( -\frac{\operatorname{grad} T}{T} \right) \right\}. \quad (56.14)$$

Этому соответствуют уравнения переноса

$$\begin{aligned} \mathbf{i} &= N_{11} \operatorname{grad} \frac{\eta}{e} + N_{12} \left( -\frac{\operatorname{grad} T}{T} \right), \\ \mathbf{w}_q &= N_{21} \operatorname{grad} \frac{\eta}{e} + N_{22} \left( -\frac{\operatorname{grad} T}{T} \right) \end{aligned} \quad (56.15)$$

с коэффициентами (тензорами)  $N_{ik}$ , для которых опять справедливы соотношения Онзагера. При этом мы связали плотность тока  $\mathbf{i}$  и плотность теплового потока  $\mathbf{w}_q$  с действующими силами, названными в начале этого параграфа.

Уравнения вида (56.15) легко получаются из (55.1) и (55.2), если подставить возмущенную функцию распределения в приближении времени релаксации (53.13). Если в интегралах (55.1) и (55.2)  $f$  заменить на  $f_0$  и  $\delta f$ , то, очевидно, исчезнет вклад от  $f_0$ , так как плотности тока в равновесии равны нулю;  $\delta f$ , по (52.14) и (53.13), имеет вид суммы членов

$$-\frac{\partial f_0}{\partial E} g(E) \mathbf{v} \cdot \mathbf{A}, \quad (56.16)$$

где  $\mathbf{A}$  равно одному из векторов:  $\operatorname{grad} \eta$ ,  $\operatorname{grad} T$ ,  $\mathbf{B} \times \operatorname{grad} \eta$ ,  $\mathbf{B}(\mathbf{B} \cdot \operatorname{grad} \eta)$ ,  $\mathbf{B} \times \operatorname{grad} T$  или  $\mathbf{B}(\mathbf{B} \cdot \operatorname{grad} T)$ .

Мы получим, следовательно, интегралы вида

$$\int g \mathbf{v} (\mathbf{v} \cdot \mathbf{A}) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) z(\mathbf{k}) d\tau_k. \quad (56.17)$$

В изотропных твердых телах, т. е. когда  $\mathbf{v} = (1/\hbar) \text{grad}_k E$  не зависит от направления, в интеграле можно провести усреднение по направлениям  $\mathbf{v}$ . Это дает вместо  $\mathbf{v}(\mathbf{v} \mathbf{A})$  в подынтегральной функции  $(v^2/3) \mathbf{A}$ . Тогда

$$\int g \frac{v^2}{3} \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) z(\mathbf{k}) d\tau_k \mathbf{A}. \quad (56.18)$$

Для  $\mathbf{i}$  получается в общем виде

$$\begin{aligned} \mathbf{i} &= \alpha_{11} \text{grad} \frac{\eta}{e} + \alpha_{12} \text{grad} T + \beta_{11} \mathbf{B} \times \text{grad} \frac{\eta}{e} + \\ &+ \beta_{12} \mathbf{B} \times \text{grad} T + \gamma_{11} \mathbf{B} \left( \mathbf{B} \text{grad} \frac{\eta}{e} \right) + \gamma_{12} \mathbf{B} (\mathbf{B} \text{grad} T) = \\ &= [\alpha_{11} + \beta_{11} \mathbf{B} \times + \gamma_{11} \mathbf{B} \cdot \mathbf{B}] \text{grad} \frac{\eta}{e} + \\ &+ [\alpha_{12} + \beta_{12} \mathbf{B} \times + \gamma_{12} \mathbf{B} \cdot \mathbf{B}] \text{grad} T \end{aligned} \quad (56.19)$$

и соответствующее уравнение для  $\mathbf{w}_q = \mathbf{w} + (\zeta/e) \mathbf{i}$ . Коэффициенты  $\alpha_{ik}$ ,  $\beta_{ik}$  и  $\gamma_{ik}$  еще зависят от магнитного поля. Выражение (56.19) имеет точно такой вид, как первое уравнение (56.15). Квадратные скобки можно идентифицировать с  $N_{ik}$ . Для  $\mathbf{B} = 0$  они скаляры, для  $\mathbf{B} \neq 0$  — тензоры. При этом заданная в квадратных скобках форма является наиболее общей тензорной формой связи между двумя векторами  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$  при заданном преимущественном направлении  $\mathbf{c}$ ; она представляет  $\mathbf{b}$  через три не компланарных вектора: в направлениях  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  и в направлении, перпендикулярном к обоим. Общий вид уравнения (56.19), следовательно, не связан с использованным приближением времени релаксации.

Из интегралов (56.17), наконец, следует, что для анизотропной среды коэффициенты, стоящие при  $\mathbf{A}$ , всегда являются тензорами.

## § 57. Кинетические коэффициенты без магнитного поля

Величины  $N_{ik}$  в уравнении (56.15) легко сопоставить с измеримыми на опыте параметрами. Для этого целесообразно представить (56.15) в виде двух уравнений для  $\text{grad} \left( \frac{\eta}{e} \right)$  и  $\mathbf{w}_q$ :

$$\begin{aligned} \text{grad} \frac{\eta}{e} &= \frac{1}{\sigma} \mathbf{i} + \varepsilon \text{grad} T, \\ \mathbf{w}_q &= \Pi \mathbf{i} - \kappa \text{grad} T, \end{aligned} \quad (57.1)$$

где

$$\begin{aligned} \sigma &= N_{11}, \quad \varepsilon = \frac{N_{12}}{T N_{11}}, \\ \kappa &= \frac{N_{11} N_{22} - N_{12} N_{21}}{N_{11} T}, \quad \Pi = \frac{N_{21}}{N_{11}}. \end{aligned} \quad (57.2)$$



Коэффициенты  $\sigma$ ,  $\epsilon$ ,  $\Pi$  и  $\kappa$ , записанные в таком виде, легко сравнить с экспериментальными параметрами, которые могут быть измерены при постоянной температуре или, соответственно, при отсутствии тока.

Для  $\text{grad } T = 0$  справедливо первое уравнение (57.1):

$$\text{grad } \frac{\eta}{e} = \frac{1}{\sigma} \mathbf{i}. \quad (57.3)$$

Для однородного твердого тела  $\text{grad } (\eta/e) = \text{grad } (\xi/e - \varphi)$  идентичен электрическому полю  $\mathbf{E} = -\text{grad } \varphi$ , так как химический потенциал тогда не зависит от координат. Коэффициент  $\sigma$  в этом случае является коэффициентом пропорциональности между  $\mathbf{i}$  и  $\mathbf{E}$ , т. е. *удельной электропроводностью*.

Второе уравнение (57.1) для  $\text{grad } T = 0$  будет

$$\mathbf{w}_q = \Pi \mathbf{i}, \quad (57.4)$$

т. е. электрический ток несет с собой энергию, «тепловая часть» которой  $\mathbf{w}_q$  пропорциональна  $\mathbf{i}$  с коэффициентом пропорциональности  $\Pi$ . Так как  $\mathbf{w}_q = T \mathbf{w}_s$ , то это утверждение можно переформулировать: в изотермическом проводнике  $\Pi/T$  есть коэффициент пропорциональности между электрическим током и сопровождающим его потоком энтропии.

Поток энергии нельзя наблюдать непосредственно, можно наблюдать только его дивергенцию, т. е. локальное теплообразование. Следовательно, мы должны наблюдать локальное образование тепла для того, чтобы получить связь между  $\Pi$  и измеримыми величинами. Для этого будем исходить из уравнения (56.5):

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial u}{\partial t} &= -\text{div } \mathbf{w} - e \mathbf{E} \mathbf{j} = -\text{div } \mathbf{w}_q - \text{div } (\xi \mathbf{j}) + \mathbf{i} \mathbf{E} = \\ &= \mathbf{i} \mathbf{E} - \text{div } (\Pi \mathbf{i}) + \text{div } \left( \frac{\xi}{e} \mathbf{i} \right) = \mathbf{i} \text{grad } \frac{\eta}{e} - \mathbf{i} \text{grad } \Pi = \\ &= \frac{i^2}{\sigma} - \mathbf{i} \text{grad } \Pi. \end{aligned} \quad (57.5)$$

Первый член в правой части есть теплота Джоуля, второй член — дополнительное тепло, которое появляется, когда коэффициенты зависят от точки пространства. В однородных материалах  $\Pi$  постоянно. [В месте контакта двух разных материалов  $\Pi$ , являясь константой данного материала, испытывает скачок. Таким образом, на контакте, через который протекает ток, наблюдается нагревание (или охлаждение) (*эффект Пельтье*). Это следует из интегрирования уравнения (57.5) от точки, близкой к контакту в проводнике  $A$ , до точки, близкой к контакту по другую сторону от него в проводнике  $B$ :

$$-\int_A^B \mathbf{i} \text{grad } \Pi ds = \mathbf{i} (\Pi_A - \Pi_B). \quad (57.6)$$

Коэффициенты  $\Pi_A$  и  $\Pi_B$  называются *коэффициентами Пельтье* материалов  $A$  и  $B$ . Отметим, что эффект Пельтье наблюдается не только на контактах в неоднородном проводнике, он может появиться и как объемный эффект.

Для  $\text{grad } T \neq 0$ , но  $i = 0$  из (57.1) следует:

$$\text{grad } \frac{\eta}{e} = \epsilon \text{ grad } T, \quad \mathfrak{w}_q = -\kappa \text{ grad } T. \quad (57.7)$$

Здесь  $\kappa$  имеет простой смысл *удельной теплопроводности*. Коэффициент  $\epsilon$  имеет смысл коэффициента пропорциональности между градиентом температуры и вызванным им градиентом электрохимического потенциала (т. е. появлением напряжения благодаря градиенту температуры) при отсутствии электрического тока. Здесь тоже удобно рассмотреть проводящую цепь с определенными местами контактов. Выберем два проводника  $A$  и  $B$  из различных материалов и разомкнем образованный ими контур тока в материале  $B$  (рис. 61). Контакты будем держать при температурах  $T_1$  и  $T_2$ . Тогда на разомкнутых концах этого «термоэлемента» воз-

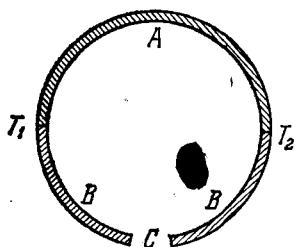


Рис. 61. Термоэлемент из двух материалов  $A$  и  $B$  с различными значениями коэффициента  $\epsilon$ .

никает напряжение (*термоэлектродвижущая сила* — термо-э. д. с.), которое можно вычислить интегрированием по контуру (57.7):

$$\oint \text{grad } \frac{\eta}{e} ds = \frac{1}{e} \delta \eta = \oint \epsilon \text{ grad } T ds = \oint \epsilon dT = \\ = \int_{T_1}^{T_2} \epsilon_A dT + \int_{T_2}^{T_1} \epsilon_B dT = \int_{T_1}^{T_2} (\epsilon_A - \epsilon_B) dT. \quad (57.8)$$

Разность электрохимических потенциалов  $\delta \eta$  на концах термоэлемента  $C$  будет  $\delta \zeta - e \delta \phi$ . Здесь  $\delta \zeta = 0$ , так как оба конца термоэлемента состоят из одного и того же материала. От (57.8), следовательно, остается

$$-\delta \phi = \int_{T_1}^{T_2} (\epsilon_A - \epsilon_B) dT. \quad (57.9)$$

Для дифференциальной разности температур  $T_1 - T_2 = \delta T$  величина  $\epsilon_A - \epsilon_B$  будет коэффициентом пропорциональности между  $\delta \phi$  и  $\delta T$ . Поэтому величину  $\epsilon$  называют *абсолютной дифференциальной термоэлектродвижущей силой* (*дифференциальной термо-э. д. с.*).

Термо-э. д. с., как и эффект Пельтье, может появляться и как объемный эффект в неоднородных проводниках. Появление термоэлектродвижущей силы часто называют *эффектом Зеебека*.

Дальше возможными кинетическими коэффициентами будут: коэффициенты пропорциональности между  $w_q$  и  $\text{grad}(\eta/e)$  (коэффициент теплового потока Томсона) и между  $E$  и  $\text{grad} T$  (градиент потенциала Томсона). Оба они имеют только второстепенное значение. Напротив, существенным является коэффициент энергии Томсона  $\mu_E$  (коэффициент Томсона). Для  $\text{grad} T \neq 0$  и  $i \neq 0$  из (56.5) получается вместо (57.5)

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial u}{\partial t} &= i \text{grad} \frac{\eta}{e} - \text{div} w_q = \\ &= \frac{i^2}{\sigma} + \varepsilon i \text{grad} T - \text{div} (\Pi i) + \text{div} (\kappa \text{grad} T) \end{aligned} \quad (57.10)$$

и для однородного проводника

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{i^2}{\sigma} + \text{div} (\kappa \text{grad} T) - \mu_E i \text{grad} T, \quad (57.11)$$

где  $\mu_E = (\partial \Pi / \partial T) - \varepsilon$ .

Первый член в правой части (57.10) описывает джоулево тепло, второй член — тепло, переносимое в единицу объема теплопроводностью, и третий член — образование тепла, дополнительно возникающего только при одновременном прохождении электрического тока и наличии температурного градиента (*теплота Томсона*).

Из (57.2) видно, что коэффициенты  $\varepsilon$  и  $\Pi$  связаны соотношением Онзагера

$$\Pi = \varepsilon T. \quad (57.12)$$

Из (57.11) еще следует, что

$$\mu_E = T \frac{\partial \varepsilon}{\partial T}. \quad (57.13)$$

Соотношения (57.12) и (57.13) называют *соотношениями Томсона*.

### § 58. Кинетические коэффициенты в присутствии магнитного поля

В случае приложения магнитного поля и в изотропных однородных твердых телах появляется выделенное направление. Коэффициенты  $N_{ik}$  в уравнениях переноса (56.15) тогда являются тензорами. Из-за однородности среды  $\text{grad}(\eta/e)$  равен электрическому полю<sup>1)</sup>, поэтому мы можем выражения (56.15) — (56.19) записать

<sup>1)</sup> При наличии градиента температуры  $\text{grad} \left( \frac{\eta}{e} \right) = \text{grad} \left( \frac{\xi}{e} - \varphi \right) = \frac{1}{e} \frac{\partial \xi}{\partial T} \text{grad} T + E$ , т. е.  $\text{grad} \left( \frac{\eta}{e} \right) \neq E$ ; поэтому в выражениях (58.1) — (58.4) надо под  $E$  на самом деле понимать  $\text{grad} \left( \frac{\eta}{e} \right)$ . (Прим. ред.)

в следующем общем виде:

$$\begin{aligned} i &= \alpha_{11} E + \beta_{11} B \times E + \gamma_{11} B (B \cdot E) + \alpha_{12} \text{grad } T + \\ &\quad + \beta_{12} B \times \text{grad } T + \gamma_{12} B (B \text{ grad } T), \\ w_q &= \alpha_{21} E + \beta_{21} B \times E + \gamma_{21} B (B \cdot E) + \alpha_{22} \text{grad } T + \\ &\quad + \beta_{22} B \times \text{grad } T + \gamma_{22} B (B \text{ grad } T), \end{aligned} \quad (58.1)$$

где  $\alpha_{ik}$ ,  $\beta_{ik}$ ,  $\gamma_{ik}$  зависят от магнитного поля. Эти равенства определяют множество важных эффектов, которые играют большую роль, наряду с обсуждавшимися в предыдущем параграфе *термоэлектрическими эффектами*. Здесь различают *гальваномагнитные* и *термомагнитные эффекты*. В первом случае наряду с магнитным полем приложено первичное электрическое поле, во втором — первичный градиент температуры. Под «первичными» полями понимаются электрическое поле или градиент температуры, заданные наряду с магнитным полем; под «вторичными» — поля, возникающие при комбинированном действии электрического поля и градиента температуры. Для простоты обсуждения ограничимся случаем, когда магнитное поле и первичное поле взаимно перпендикулярны (*поперечные эффекты*).

Если оба поля параллельны, то в однородном изотропном теле магнитное поле не оказывает никакого действия на носители тока. Линейные относительно  $B$  члены в (58.1) исчезают. Члены, квадратичные по  $B$ , как мы отчетливо увидим из дальнейшего, как раз компенсируют зависящие от магнитного поля части в членах, в которые  $B$  не входит. В этом простом случае мы, следовательно, не находим никаких продольных эффектов. Договоримся, далее, что для поперечных эффектов магнитное поле направлено по оси  $z$ , а первичное поле — по оси  $x$  декартовой системы координат. Это означает, что в (58.1)  $B$  имеет только  $z$ -компоненту, тогда как  $E$  и  $\text{grad } T$  не должны иметь  $z$ -компоненту. Мы все же припишем  $y$ -компоненту  $E$  и  $\text{grad } T$ , так как благодаря действию лорентцевой силы эти компоненты могут появиться как вторичные. Тогда первое из уравнений (58.1) имеет вид

$$\begin{aligned} i_x &= \alpha_{11} E_x - \beta_{11} B_z E_y + \alpha_{12} \frac{\partial T}{\partial x} - \beta_{12} B_z \frac{\partial T}{\partial y}, \\ i_y &= \alpha_{11} E_y + \beta_{11} B_z E_x + \alpha_{12} \frac{\partial T}{\partial y} + \beta_{12} B_z \frac{\partial T}{\partial x}, \\ i_z &= 0 \end{aligned} \quad (58.2)$$

и соответствующий вид имеют  $w_{qi}$ .

Если для первичных полей выбрано направление  $x$ , то это значит, что в отсутствие магнитного поля электрический ток и тепловой поток текут также в направлении оси  $x$ . При наличии магнитного поля сила, действующая на носители, уже не направлена вдоль оси  $x$ .

Сила Лорентца имеет составляющую, перпендикулярную к оси  $z$  и к направлению движения носителей. Благодаря этому в неограниченной среде направление тока не будет совпадать с  $x$ . Направление движения (среднее) электронов образует с их первоначальным направлением угол  $\vartheta$ , *угол Холла*.

Эту картину мы, однако, не используем для дальнейшего обсуждения. Условия эксперимента описываются гораздо лучше, если исходить из того, что *геометрическая форма* образца обеспечивает исходное направление тока. Мы примем, следовательно, что исследуемые образцы имеют форму тонких длинных штабиков. При этом отклоняющая сила магнитного поля должна быть скомпенсирована противоположно направленной силой. Не останавливаясь здесь на физической картине, достаточно обратиться к уравнению (58.2): для  $E = (E_x, 0, 0)$  эти уравнения дают компоненту тока в направлении  $y$  (член с  $E_x$  во втором уравнении (58.2)). Наоборот, если положить  $i_y = 0$ , то второе равенство (58.2) при постоянной температуре может быть удовлетворено, только если предположить  $E_y \neq 0$ . Эту вторичную напряженность поперечного поля надо подставить в первое уравнение (58.2) для того, чтобы получить ток  $i_x$  как функцию первичной напряженности поля  $E_x$ .

Далее, уравнения (58.2) показывают, что первичное поле может привести к появлению градиента температуры в направлении  $y$ , а также, что вторичные электрические поля и температурные градиенты могут появляться и за счет первичных градиентов температуры. Эти появления потенциалов и градиентов температур перпендикулярно к направлению тока и магнитного поля объединяют и называют (гальваномагнитными и термомагнитными) поперечными эффектами (в поперечном магнитном поле). Обратное действие этих поперечных эффектов на первичные градиенты вызывает продольные эффекты (в поперечном магнитном поле).

Прежде чем далее обсуждать все эти эффекты, надо еще обратить внимание на следующее. С помощью геометрической формы мы убираем все электрические токи, отклоняющиеся от направления  $x$ , так как образец в направлении  $y$  должен иметь свободные поверхности. Мы можем при этом отводить от поверхности возникающие одновременно поперечные тепловые потоки или же, при помощи адиабатического отключения, не допускать отвода тепла. В первом случае температура в направлении  $y$  остается постоянной (*изотермический случай*). Во втором случае из-за теплового потока устанавливается температурный градиент, который создает тепловой поток в противоположном направлении и тем самым в стационарном состоянии препятствует дальнейшему потоку тепла (*адиабатический случай*).

Как и в (57.1), преобразуем сначала систему уравнений (58.2) в уравнения, в которые интересные нас величины войдут как

функции от легко получаемых экспериментально величин  $i_x$  и  $\partial T/\partial x$ .

Для изотермического случая ( $\partial T/\partial y = 0$  при  $i_y = 0$ ) находим:

$$\begin{aligned} E_x &= \frac{D_0}{D_2} i_x + \frac{D_8}{D_2} \frac{\partial T}{\partial x}, \\ E_y &= -\frac{D_1}{D_2} i_x - \frac{D_8}{D_2} \frac{\partial T}{\partial x}, \\ w_{qx} &= -\frac{D_3}{D_2} i_x + \frac{D_7}{D_2} \frac{\partial T}{\partial x}. \end{aligned} \quad (58.3)$$

Для адиабатического случая ( $w_{qy} = 0$  при  $i_y = 0$ ) следует:

$$\begin{aligned} E_x &= \frac{D_0}{D_2} \left( 1 - \frac{D_4 D_8}{D_6 D_7} \right) i_x + \frac{D_5}{D_2} \left( 1 + \frac{D_6 D_8}{D_5 D_7} \right) \frac{\partial T}{\partial x}, \\ E_y &= -\frac{D_1}{D_2} \left( 1 + \frac{D_4 D_5}{D_2 D_7} \right) i_x - \frac{D_8}{D_2} \left( 1 - \frac{D_5 D_8}{D_6 D_7} \right) \frac{\partial T}{\partial x}, \\ w_{qx} &= -\frac{D_3}{D_2} \left( 1 + \frac{D_4 D_8}{D_3 D_7} \right) i_x + \frac{D_7}{D_2} \left( 1 + \left( \frac{D_8}{D_7} \right)^2 \right) \frac{\partial T}{\partial x}, \\ \frac{\partial T}{\partial x} &= -\frac{D_4}{D_7} i_x + \frac{D_8}{D_7} \frac{\partial T}{\partial x}, \end{aligned} \quad (58.4)$$

где  $D_i$  равны следующим определителям:

$$\begin{aligned} D_0 &= \alpha_{11}, \quad D_1 = \beta_{11} B_z, \\ D_2 &= \begin{vmatrix} \alpha_{11} & -\beta_{11} B_z \\ \beta_{11} B_z & \alpha_{11} \end{vmatrix}, \quad D_3 = \begin{vmatrix} \beta_{11} B_z & \alpha_{11} \\ -\alpha_{21} & \beta_{21} B_z \end{vmatrix}, \\ D_4 &= \begin{vmatrix} \alpha_{21} & \alpha_{11} \\ \beta_{21} B_z & \beta_{11} B_z \end{vmatrix}, \quad D_5 = \begin{vmatrix} -\beta_{11} B_z & \alpha_{12} \\ \alpha_{11} & \beta_{12} B_z \end{vmatrix}, \quad D_6 = \begin{vmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} \\ \beta_{11} B_z & \beta_{12} B_z \end{vmatrix}, \\ D_7 &= \begin{vmatrix} \alpha_{11} & -\beta_{11} B_z & \alpha_{12} \\ \beta_{11} B_z & \alpha_{11} & \beta_{12} B_z \\ -\alpha_{21} & \beta_{21} B_z & -\alpha_{22} \end{vmatrix}, \quad D_8 = \begin{vmatrix} \alpha_{11} & -\beta_{11} B_z & \alpha_{12} \\ \beta_{11} B_z & \alpha_{11} & \beta_{12} B_z \\ \beta_{21} B_z & \alpha_{21} & \beta_{22} B_z \end{vmatrix}. \end{aligned} \quad (58.5)$$

Выражения (58.3) и (58.4) содержат 14 коэффициентов. В первых уравнениях обеих систем для компоненты  $x$  электрического поля мы определяем множители при  $i_x$  и  $\partial T/\partial x$  как *обратную удельную электропроводность в магнитном поле* и *градиент потенциала Томсона в магнитном поле*. Последний, с точностью до  $\zeta$ -части, исчезающей в однородном магнитном поле, есть *термо-э. д. с. в магнитном поле*. Аналогично, в выражениях для  $w_{qx}$  соответствующие коэффициенты представляют собой *коэффициент Пельтье в магнитном поле* и *отрицательный коэффициент теплопроводности в магнитном поле*.

Остающиеся шесть коэффициентов описывают поперечные эффекты. В результате прохождения электрического тока или температурного градиента в поперечном магнитном поле возникает поперечная разность потенциалов и (в адиабатическом случае)

поперечный градиент температуры. Возникновение разности потенциалов, перпендикулярной электрическому току и магнитному полю, называют *эффектом Холла*. Соответствующий коэффициент — постоянная Холла

$$R = \frac{E_y}{i_x B_z}. \quad (58.6)$$

Надо различать изотермический и адиабатический эффекты Холла.

Появление разности потенциалов, перпендикулярной к градиенту температуры и к магнитному полю, называют *эффектом Нернста*. Соответствующий коэффициент — постоянная Нернста

$$Q = \frac{E_y}{B_z (\partial T / \partial x)}. \quad (58.7)$$

Здесь также надо различать изотермический и адиабатический эффекты Нернста.

Появление градиента температуры, перпендикулярного магнитному полю и электрическому току (или соответственно температурному градиенту), называют *эффектом Эттингсгаузена* (или соответственно *эффектом Риги — Ледюка*). Относящиеся к ним коэффициенты, соответственно Эттингсгаузена и Риги — Ледюка, тогда будут

$$P = \frac{\partial T / \partial y}{i_x B_z}, \quad (58.8)$$

$$S = \frac{\partial T / \partial y}{(\partial T / \partial x) B_z}. \quad (58.9)$$

В литературе гальваномагнитные и термомагнитные коэффициенты в большинстве случаев приводятся именно в таком виде. Однако надо подчеркнуть, что именно эта специальная форма для коэффициентов была получена при ограничении однородными твердыми телами.

Между этими четырнадцатью коэффициентами, очевидно, существует ряд соотношений, так как все они могут быть описаны девятью параметрами  $D_i$ . Возможно, например, выразить адиабатические коэффициенты через изотермические. Для этого систему уравнений (58.3) надо дополнить отсутствующими там уравнениями для  $w_{qy}$  и учесть вошедшие сюда два новых изотермических кинетических коэффициента. Однако так как они не имеют существенного физического значения, то, наряду с шестью изотермическими коэффициентами, учитывают еще коэффициенты Эттингсгаузена и Риги — Ледюка. Оставшиеся шесть адиабатических коэффициентов выражают через них. Например, разница между адиабатической и изотермической обратной проводимостью будет

$$\sigma_{Ba}^{-1} - \sigma_{Bi}^{-1} = -PQ_i B_z. \quad (58.10)$$

Адиабатическая и изотермическая удельная теплопроводность связаны выражением

$$\kappa_{Ba} - \kappa_{Bi} = \kappa_{Bi} S^2 B_z. \quad (58.11)$$

Дальнейшие уравнения легко получаются из уравнений (58.3) и (58.4).

Соотношения Онзагера приводят к дальнейшим зависимостям. Здесь мы только упомянем, что ими связываются детерминанты  $D_6$  и  $D_4$ :  $D_6 = -D_4/T$ . Это приводит к так называемому соотношению Бриджмена:

$$P = \frac{Q_i T}{\kappa_{Bi}}. \quad (58.12)$$

## Г. ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА

### § 59. Введение

В трех первых частях этой главы были приведены все вспомогательные методы для вычисления кинетических коэффициентов. В следующих параграфах мы приведем только некоторые примеры. Для систематического изучения рекомендуем книги: Смит, Янак и Адлер [105], Блатт [104] и Займан [20], а также обзор Блатта [57.4]. Дальше упомянем статью Гарсиа Молинера в [56]. Специально для *полупроводников* обсуждение всех явлений переноса, близко примыкающее к изложению в настоящей главе, можно найти в [95].

В § 60 будет рассмотрена удельная электропроводность металлов. Мы вычислим этот кинетический коэффициент в различных приближениях и результаты сравним с экспериментом. Мы покажем, что при определенных предпосылках можно использовать приближение времени релаксации. Дальнейшие кинетические явления мы рассмотрим в § 61. При этом мы ограничимся рассмотрением закона Видемана—Франца и изменением сопротивления в магнитном поле. Наконец, в § 62 мы дадим обобщающий обзор возможностей дальнейшего развития использованных здесь приближений.

### § 60. Электропроводность

Электропроводность  $\sigma$  есть коэффициент пропорциональности между электрическим полем  $E$  и плотностью тока  $i$ , вызванного этим полем в твердом теле. Теория электропроводности прежде всего должна объяснить следующие основные результаты исследований:

1. В большинстве твердых тел при не слишком сильных полях  $\sigma$  не зависит от напряженности поля. Плотность тока и напряжение, таким образом, связаны друг с другом линейно (закон Ома).



2. Разные твердые тела могут иметь сильно различающиеся электропроводности. Тогда как у группы металлов  $\sigma$  по порядку величины имеет значение  $10^6 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ , электропроводность различных полупроводников на 15—20 порядков ниже названного значения.

3. Между электропроводностью и теплопроводностью многих металлов существует линейная зависимость  $\kappa/\sigma T = \text{const}$  (закон Видемана — Франца).

4. Температурная зависимость электропроводности у металлов и полупроводников совершенно различна. Для металлов  $\sigma$  в широком температурном интервале пропорциональна  $T^{-1}$ . При низких температурах у простых металлов электропроводность пропорциональна  $T^{-5}$ . У полупроводников электропроводность пропорциональна  $\exp(-\alpha/T)$ . Рассмотренные температурные зависимости распространяются на образцы без примесей, у которых электрон-фононное взаимодействие является основным механизмом рассеяния. В образцах с нарушениями решетки появляется дополнительный механизм рассеяния, который (у полупроводников во всем температурном интервале, у металлов только при очень низких температурах) приводит к другой температурной зависимости.

Плотность электрического тока может быть записана как произведение заряда электрона на среднюю скорость электронов и на их концентрацию. Если определить среднюю скорость электрона в поле 1 В/см как *подвижность*  $\mu$ , то  $\sigma$  может быть записана как произведение  $\sigma = en\mu$ . Влияние электрон-фононного взаимодействия при этом целиком включено в  $\mu$ , тогда как концентрация электронов и их температурная зависимость определяются статистикой зонной модели. Теперь мы можем уже ответить на часть поставленных выше вопросов или, по крайней мере, точнее их определить.

Закон Ома справедлив, если концентрация электронов и их подвижность не зависят от поля. Первое условие выполняется в однородных твердых телах при не слишком сильных полях. Независимость подвижности от поля, напротив, должна быть специально исследована.

Разница между металлами и полупроводниками целиком определяется температурной зависимостью концентрации. Число валентных электронов в металле, принимающих участие в электропроводности, практически не зависит от температуры. У полупроводников концентрация электронов в зоне проводимости сильно меняется с температурой из-за переходов электронов между валентной зоной и зоной проводимости. Легко показать, что число электронно-дырочных пар в полупроводнике пропорционально  $\exp(-E_G/2k_B T)$ . Температурная зависимость подвижности, как правило, определяется степенной зависимостью и, следовательно,

слаба по сравнению с экспоненциальной температурной зависимостью концентрации.

Первая классическая теория электропроводности была развита Друде. В ней предполагалось, что поведение всех электронов в электрическом поле одинаково. Взаимодействие с решеткой осуществляется процессами столкновений, при которых происходит обмен энергией и импульсом. Между двумя столкновениями электрон свободно ускоряется внешним полем. Совместное действие ускорения и столкновений приводит к некоторой средней постоянной скорости, которая линейно изменяется с полем (закон Ома). Закон Видемана—Франца также легко следует из теории. Однако ничего нельзя сказать о температурной зависимости концентрации электронов. Также нельзя вывести температурную зависимость подвижности. При простых предположениях о температурной зависимости вошедших параметров температурная зависимость подвижности получается неправильной. Этого не смогли изменить и дальнейшие улучшения теории, учет распределения скоростей электронов (Лорентц), привлечение статистики Ферми (Зоммерфельд). Несмотря на некоторые очевидные успехи теории Друде—Лорентца—Зоммерфельда, для решительного ее улучшения потребовалось заменить примитивное представление о соударении электронов с ионами решетки на электрон-фононное взаимодействие. Необходимую для этого технику мы уже приводили в предыдущих параграфах этой главы.

Начнем с вычисления электропроводности для случая взаимодействия электронов с продольными акустическими фононами. Для этого надо сразу же сделать два допущения. Мы предполагаем, что система фононов находится в равновесии, и пренебрегаем процессами переброса. Тогда столкновительный член уравнения Больцмана задается (52.10), где вероятности переходов надо использовать из (49.14). Для  $n_q$  в (49.14) мы подставим распределение Бозе. Для  $n_k$  надо использовать (возмущенную) функцию распределения  $f(\mathbf{k})$ . Матричный элемент, вошедший в вероятность перехода, задается (49.9). В качестве обычного упрощения полагаем, что компоненты Фурье  $V_q$  не зависят от  $q$ . Это необходимо для того, чтобы вообще иметь возможность провести ниже лежащие интегрирования. Это приближение совершенно достаточно, пока мы хотим вычислить температурную зависимость электропроводности, но не ее абсолютное значение.

Из (52.10) мы получим

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ст}} = & \frac{C^2}{NM} \sum \frac{q^2}{\hbar \omega_q} \{ [(n_q + 1)(1 - f(\mathbf{k}))f(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \\ & - n_q(1 - f(\mathbf{k} + \mathbf{q}))f(\mathbf{k})] \delta(E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - E(\mathbf{k}) - \hbar \omega_q) + \\ & + [n_q(1 - f(\mathbf{k}))f(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - (n_q + 1)(1 - f(\mathbf{k} + \mathbf{q}))f(\mathbf{k})] \times \\ & \times \delta(E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - E(\mathbf{k}) + \hbar \omega_q) \}. \end{aligned} \quad (60.1)$$

Введем по (52.14) возмущение функции распределения, заменим суммирование по  $\mathbf{q}$  интегрированием и все остальные константы включим в  $C$ , тогда получим

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ст}} = & \frac{C}{T} \int \frac{q^2}{\omega_q} n_q [f_0(\mathbf{k})(1 - f_0(\mathbf{k} + \mathbf{q})) \delta(E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - E(\mathbf{k}) - \hbar\omega_q) + \\ & + f_0(\mathbf{k} + \mathbf{q})(1 - f_0(\mathbf{k})) \delta(E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - E(\mathbf{k}) + \hbar\omega_q)] \times \\ & \times \{\delta\Phi(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - \delta\Phi(\mathbf{k})\} d\tau_q. \end{aligned} \quad (60.2)$$

Интегрирование мы проводим при двух ограничивающих предположениях. Для  $E(\mathbf{k})$  мы примем выражение  $E = \hbar^2 k^2 / 2m^*$ . Дальше аппроксимируем дисперсионное соотношение для фононов  $\omega(\mathbf{q})$  линейной зависимостью  $\omega \sim q$  и заменим зону Бриллюэна шаром с радиусом  $q_D$  (дебаевское приближение, § 32). Величина  $q_D$  связана с дебаевской частотой, с температурой Дебая и скоростью распространения продольных акустических волн выражением  $\hbar\omega_D = \hbar s_l q_D = k_B \theta_D$ . Условие  $0 \leq q \leq q_D$  тогда запишется:

$$\hbar\omega_q \leq k_B \theta_D. \quad (60.3)$$

Из закона сохранения энергии  $E(\mathbf{k} + \mathbf{q}) = E(\mathbf{k}) \pm \hbar\omega_q$  следует еще одно условие для  $\mathbf{q}$ . Положив для  $E(\mathbf{k})$  квадратичную зависимость от аргумента и пренебрегая  $\hbar\omega_q$  по сравнению с другими членами в законе сохранения энергии, получим  $q \leq 2k$ , или

$$\hbar\omega_q \leq 2 \sqrt{\frac{E}{D}} k_B \theta_D, \quad D = \frac{\hbar^2 q_D^2}{2m^*}. \quad (60.4)$$

Здесь  $E$  — энергия рассеянных электронов. В металлах в этом случае входят в рассмотрение электроны вблизи поверхности Ферми. Таким образом,  $E$  близка к  $\zeta$ . Второе условие существенно для  $\zeta < D/4$ . Это имеет место только при малой плотности электронного газа. Для металлов, следовательно, справедливо условие (60.3) для области интегрирования (60.2). Для полупроводников, наоборот, из-за малой концентрации электронов проводимости надо принять условие (60.4). Все эти условия приводят к выражениям

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ст}} = & C k_x \frac{\partial f_0}{\partial E} E^{-\frac{3}{2}} \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \times \\ & \times \int_{z_{\min}}^{z_{\max}} \left[ E c(\eta) - c(\eta + z) \left\{ E + \frac{k_B T}{2} z - \frac{D}{2} \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^2 z^2 \right\} \right] \frac{e^\eta + 1}{e^{\eta+z} + 1} \frac{z^2}{|1 - e^{-z}|} dz \end{aligned} \quad (60.5)$$

при  $D$  из (60.4) и

$$\delta\Phi(\mathbf{k}) \equiv k_x c(E) \quad (\text{ср. (53.6)}), \quad \eta = \frac{E - \xi}{k_B T}, \quad a = \frac{\hbar \omega_q}{k_B T}.$$

В константу  $C$  мы опять включили все встретившиеся константы.

Так как в этом параграфе нас интересует только электропроводность, то в качестве внешнего поля возьмем электрическое поле, которое направим вдоль оси  $x$ . Тогда уравнение будет, по (52.2) и (53.8),

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ст}} = -\frac{e\hbar}{m^*} \frac{\partial f_0}{\partial E} k_x E_x. \quad (60.6)$$

Уравнение (60.6) со столкновительным членом (60.5) может быть решено с помощью метода итерации. Для точного проведения решения см., например, Вильсона [33].

Для не слишком высоких температур конечное выражение будет (ср. с (53.6))

$$f = f_0 - \frac{\partial f_0}{\partial E} k_x c(E), \quad c \sim -E_x m^{*-3/2} \xi^{3/2} \left(\frac{\theta_D}{T}\right)^5 J_5^{-1}\left(\frac{\theta_D}{T}\right), \quad (60.7)$$

где

$$J_5(x) = \int_0^x \frac{z^5 dz}{(e^z - 1)(1 - e^{-z})} \left\{ \begin{array}{l} = x^4/4 \text{ для малых } x, \\ = \text{const для больших } x. \end{array} \right. \quad (60.8)$$

Выражение (60.7) приводит к электропроводности  $\sigma$ :

$$i_x = e \int v_x \frac{\partial f_0}{\partial E} k_x c(E) z(\mathbf{k}) d\tau_k = -\frac{2e}{3\hbar} \int E \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) c(E) z(E) dE. \quad (60.9)$$

Так как по (60.7)  $c(E)$  не зависит от  $E$ , то  $\sigma$  пропорциональна  $c$ . Следовательно, в приближениях (60.8)  $\sigma \sim T^{-5}$  при низких температурах и  $\sigma \sim T^{-1}$  при высоких температурах (по сравнению с температурой Дебая). Этот результат находится в согласии с результатами опыта, приведенными в начале параграфа.

На рис. 62 нанесено приведенное сопротивление  $\rho(T)/\rho(\theta_D) = \sigma(\theta_D)/\sigma(T)$  как функция от температуры для некоторых простых металлов. Хотя температурная зависимость  $\sigma \sim T^{-5} J_5^{-1}(T)$  выполняется (соотношение Блоха—Грюнайзена), но эти результаты непригодны для общей теории явлений переноса в металлах. Уравнение (60.7) дает функцию распределения только для случая одного внешнего электрического поля. Если наряду с  $E_x$  в правой части (60.6) появляются температурные градиенты или магнитное поле, то провести метод итерации невозможно (ср. с приведенным ниже).

Формально из  $s$  можно выделить время релаксации. Положив  $s \equiv -(e\hbar/m^*) E_x \tau$ , получим для (60.6)

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ст}} = \frac{\partial f_0}{\partial E} k_x \frac{c}{\tau} = -\frac{f-f_0}{\tau}.$$

Это время релаксации, пригодное только для вычисления  $\sigma$ , бесполезно. Для температурного интервала  $T \gg \theta_D$ , напротив, можно определить время релаксации, пригодное во всех случаях.

В этом температурном интервале в (60.5) можно разложить подынтегральную функцию по степеням  $z = \theta_D/T$  и разложение оборвать в начале. Тогда удастся провести интегрирование и получится решение

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{ст}} = -\frac{f-f_0}{\tau(E)}, \quad \tau(E) \sim \frac{4m^{*-1/2} E^{3/2} \theta_D}{e\hbar}, \quad T \gg \theta_D \quad (60.10)$$

(ход решения см. опять у Вильсона [33]). Это выражение отличается от  $\tau$ , полученного из (60.7), множителем  $E^{3/2}$ , который вошел в (60.7) вместо  $\zeta^{3/2}$ . Для проводимости оба выражения дают одно и то же, так как электроны, ответственные за электропроводность, лежат вблизи уровня Ферми и соответствующая энергия  $E$  как раз равна  $\zeta$ . Формально это вытекает из (60.9). Если заменить, как выше в (60.9),  $s$  на  $-(e\hbar/m^*) E_x \tau(E)$ , то получится

$$\sigma = \frac{2e^2}{3m^*} \int E \tau(E) z(E) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) dE \approx \frac{2e^2}{3m^*} \zeta \tau(\zeta) z(\zeta). \quad (60.11)$$

При этом было использовано то, что распределение Ферми при  $E = \zeta$  резко падает и, следовательно, его производная (отрицательная) по энергии при  $E = \zeta$  имеет максимум типа  $\delta$ -функции. Используя (5.7) и (6.12), наконец, получаем общую формулу:

$$\sigma = \frac{e^2}{m} n \tau(\zeta). \quad (60.12)$$

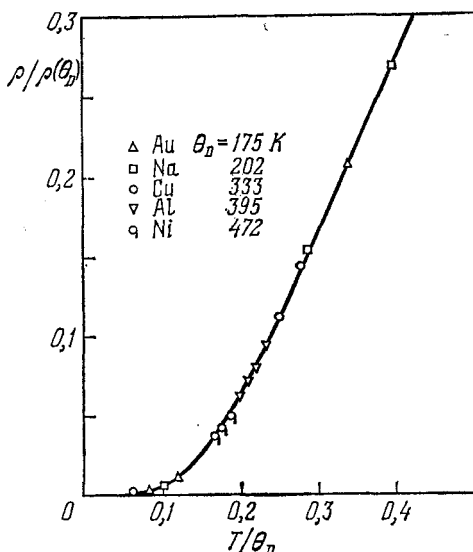


Рис. 62. Удельное электрическое сопротивление некоторых металлов как функция температуры (в относительных единицах,  $\theta_D$  — температура Дебая) и теоретическая кривая по уравнениям (60.7), (60.9) (соотношение Блоха—Грюнайзена). (По Блатту [57.4].)

Выразив электропроводность через заряд, концентрацию электронов и подвижность, получаем для подвижности выражение  $\mu = e\tau(\xi)/m^*$ . По (60.10) температурная зависимость электропроводности, подвижности и времени релаксации —  $T^{-1}$ .

Другой результат получается для разреженного электронного газа. Здесь для интеграла в (60.5) пределы интегрирования задаются через (60.4). Этот случай особенно интересен для полупроводников. У них настолько мала концентрация электронов, что в качестве дальнейшей аппроксимации распределение Ферми может быть заменено распределением Больцмана ( $e^x$  вместо  $1/(e^x + 1)$ ). Это дает возможность получить одно решение уравнения (60.5) практически для всего температурного интервала. В результате время релаксации получается зависящим от энергии и температуры  $\sim E^{-1/2} T^{-1}$ .

В этом случае электропроводность не определяется по формуле (60.12). Из-за предположения о больцмановском распределении интеграл в левой части (60.11) будет равен

$$\sigma = \frac{2e^2}{3m^*k_B T} e^{-\frac{\xi}{k_B T}} \int_0^{\infty} E \tau(E) z(E) e^{-\frac{E}{k_B T}} dE. \quad (60.13)$$

Из-за вышеназванной температурной зависимости времени релаксации и  $z(E) \sim E^{1/2}$  электропроводность получается пропорциональной  $\exp(\xi/k_B T)$ . Если к этому добавить температурную зависимость концентрации разреженного электронного газа, известную из § 6 ( $n \sim T^{3/2} \exp \xi/k_B T$ ), то для подвижности в полупроводниках, при взаимодействии электронов с LA-фононами, вытекает закон  $T^{-3/2}$ .

Мы уже отмечали выше, что метод итерации, который привел к выражению (60.7), ограничен случаем, когда внешней силой является только электрическое поле. Если, наряду с электрическим полем, появляются другие внешние силы, то при низких температурах, т. е. в случае, когда из (60.5) нельзя определить время релаксации, надо использовать вариационный метод, рассмотренный в § 54. Мы здесь приведем ход решения для случая электрического поля и температурного градиента, когда оба направлены по оси  $x$ .

Запишем столкновительный член (60.5) в виде  $-k_x E^{-3/2} Lc(E)$ , где  $L$  — интегральный оператор, определяемый из (60.5), который действует на  $c(E) = -(f - f_0)/k_x (df_0/dE)$ .

Уравнение Больцмана с учетом (53.9) и (53.10) тогда будет

$$Lc(E) = \frac{\partial f_0}{\partial E} \frac{h}{m^*} \left( eE_x + \frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{E - \xi}{T} \frac{\partial T}{\partial x} \right) E^{3/2}. \quad (60.14)$$

В качестве решения используем разложение по степеням  $E$  с неопределенными коэффициентами, которые мы определим вариаци-

ционным методом. Наши расчеты упростятся, если мы представим  $c(E)$  в виде суммы:

$$E^{-3/2}c(E) = \frac{\hbar}{m^*} \left( eE_x + \frac{\partial \xi}{\partial x} \right) c_1(E) + \frac{\hbar}{m^*} \frac{d}{dx} (k_B T) c_2(E). \quad (60.15)$$

Благодаря линейности интегрального оператора (60.14) распадается на два интегральных уравнения:

$$Lc_1(E) = \frac{\partial f_0}{\partial E} \quad \text{и} \quad Lc_2(E) = \eta \frac{\partial f_0}{\partial E} \quad \left( \eta = \frac{E - \xi}{k_B T} \right), \quad (60.16)$$

которые мы можем рассматривать независимо друг от друга.

Рассмотрим сначала первое уравнение (60.16). В качестве решения возьмем степенной ряд  $c_1(\eta) = \sum_r c_r \eta^r$ , где  $c_1(\eta)$  является пробной функцией, которая в § 54 обозначалась  $\psi$ . Мы должны, следовательно, найти максимум интеграла

$$(c_1(\eta) Lc_1(\eta)) = \sum_{r,s} c_r c_s \int \eta^r L[\eta^s] d\eta \equiv \sum_{r,s} c_r c_s D_{rs} \quad (60.17)$$

при дополнительном условии

$$\sum_{r,s} c_r c_s D_{rs} = \sum_r c_r \int \eta^r \frac{\partial f_0}{\partial E} d\eta \equiv \sum_r c_r C_r. \quad (60.18)$$

Дополнительное условие с неопределенным коэффициентом Лагранжа мы прибавим к интегралу и построим вариации с помощью дифференцирования по  $c_t$ . Эта производная должна обратиться в нуль:

$$\frac{d}{dc_t} \left\{ \sum_{r,s} c_r c_s D_{rs} + \lambda \sum_r c_r C_r \right\} = 2 \sum_s c_s D_{ts} + \lambda C_t = 0. \quad (60.19)$$

Правую часть этого уравнения помножим на  $c_t$  и просуммируем по  $t$ :

$$2 \sum_{t,s} c_t c_s D_{ts} = -\lambda \sum_t c_t C_t. \quad (60.20)$$

Выражения (60.18) и (60.20) совпадают, если  $\lambda = -2$ . Этим определен коэффициент Лагранжа, и мы получаем систему уравнений

$$\sum_s c_s D_{ts} = C_t \quad (60.21)$$

для определения искомых коэффициентов  $c_s$ .

Точно так же мы можем рассмотреть второе интегральное уравнение (60.16) и получим

$$c_2(\eta) = \sum_m b_m \eta^m \rightarrow \sum_m b_m D_{tm} = B_t. \quad (60.22)$$

Сравнив оба уравнения (60.16) и используя (60.18), получим, что  $B_t = C_{t+i}$ .

С помощью (60.21) и (60.22) можно определить все коэффициенты в разложении в ряд по степеням для обеих частей  $c(\eta)$ . Посредством этой функции из (55.1) и (55.2) могут быть определены плотность электрического тока и плотность теплового потока.

Проведение этого расчета быстро усложняется. Поэтому в большинстве случаев ограничиваются вкладом первого или двух первых членов разложения.

Для вычисления одной электропроводности в электрическом поле в разложении  $c_1(\eta)$  достаточно члена  $r=0$ . Тогда уравнением для определения коэффициентов будет  $c_0 D_{00} = C_0$ , или  $c_0 = C_0/D_{00}$ . Величина  $D_{00}^{-1}$  из (60.5) получается пропорциональной выражению

$$\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_{-\infty}^{+\infty} d\eta \int_{-z_{\max}}^{+z_{\max}} dz \left( \frac{k_B T}{2} z - \frac{D}{2} \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^2 z^2 \right) \frac{z^2}{|1-e^{-z}|} \frac{\partial f_0}{\partial \eta} \frac{e^{\eta+1}}{e^{\eta+z}+1}. \quad (60.23)$$

Интеграл по  $\eta$  может быть сразу вычислен:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\eta \frac{\partial f_0}{\partial \eta} \frac{e^{\eta+1}}{e^{\eta+z}+1} = - \int_{-\infty}^{+\infty} d\eta \frac{1}{(e^{\eta+z}+1)(e^{-\eta}+1)} = - \frac{z}{e^z-1}. \quad (60.24)$$

В оставшемся интеграле (60.23) превышает второй член, который приводит к соотношению

$$D_{00}^{-1} \sim \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^5 \int_0^{T/D} \frac{z^5}{(e^z-1)(1-e^{-z})} dz = \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^5 J_5 \left(\frac{T}{\theta_D}\right).$$

Это точно такой же результат, что и (60.7). Приведенный там метод итерации, таким образом, идентичен нулевому приближению вариационного метода. Члены с  $r=1$  и т. д. дают уточнение этого приближения.

В этом параграфе мы показали трудности, которые возникают при вычислении электропроводности в тех случаях, когда не существует времен релаксации. В нулевом приближении вариационного метода мы нашли хорошее совпадение температурной зависимости с экспериментальными результатами. Хуже получается абсолютное значение электропроводности. Здесь выражение для взаимодействия имеет решающее значение (потенциал Блоха, Нордгейма и Бардина, деформационный потенциал; ср. с § 49). Далее можно исследовать многочисленные аппроксимации



(пренебрежение процессами переброса, сферичность энергетических поверхностей и т. д.). Наконец, мы здесь ограничились взаимодействием электронов только с продольными акустическими фононами.

### § 61. Кинетические коэффициенты в приближении времени релаксации

Плотность электрического тока и плотность теплового потока следуют из (55.1) и (55.2), при  $\mathbf{w}_q = \mathbf{w} - \zeta \mathbf{j}$  (§ 57) и при  $f = f_0 - (\partial f_0 / \partial E) \delta\Phi$ , в виде

$$\begin{aligned} \mathbf{i} &= -\frac{e}{\hbar} \int \text{grad}_k E \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \delta\Phi z(\mathbf{k}) d\tau_k, \\ \mathbf{w}_q &= \frac{1}{\hbar} \int \text{grad}_k E \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) (E - \zeta) \delta\Phi z(\mathbf{k}) d\tau_k. \end{aligned} \quad (61.1)$$

Возмущение функции распределения  $\delta\Phi$  мы уже вычислили в рамках приближения времени релаксации. Выражение (53.13) ограничено следующими приближениями: упругое рассеяние, изотропность вероятности рассеяния, свободный электронный газ с эффективной массой  $m^*$ . Эти приближения мы сохраним и в настоящем параграфе.

Из (53.13), после некоторых промежуточных вычислений, мы находим коэффициенты уравнений (58.1). Эта система дает  $\mathbf{i}$  и  $\mathbf{w}_q$  как функции  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{B}$  и градиента температуры. Запишем еще раз систему уравнений (58.1) с измененными обозначениями:

$$\begin{aligned} \mathbf{i} &= M_{00} \mathbf{E} + M_{10} \mathbf{B} \times \mathbf{E} + M_{20} \mathbf{B} (\mathbf{B} \cdot \mathbf{E}) + \\ &\quad + M_{01} \frac{\text{grad } T}{T} + M_{11} \mathbf{B} \times \frac{\text{grad } T}{T} + M_{21} \mathbf{B} \left( \mathbf{B} \cdot \frac{\text{grad } T}{T} \right), \\ -\mathbf{w}_q &= M_{01} \mathbf{E} + M_{11} \mathbf{B} \times \mathbf{E} + M_{21} \mathbf{B} (\mathbf{B} \cdot \mathbf{E}) + \\ &\quad + M_{02} \frac{\text{grad } T}{T} + M_{12} \mathbf{B} \times \frac{\text{grad } T}{T} + M_{22} \mathbf{B} \left( \mathbf{B} \cdot \frac{\text{grad } T}{T} \right). \end{aligned} \quad (61.2)$$

Для  $M_{ik}$  получается

$$M_{ik} = -\frac{ec}{3\pi^2} \left( \frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{E^{3/2}}{1+s^2} \frac{\partial f_0}{\partial E} \left( \frac{e\tau}{m^*e} \right)^{i+1} \left( \frac{E-\zeta}{e} \right)^k dE, \quad (61.3)$$

где  $s = e\tau \mathbf{B} / m^*c$ . Эта система уравнений дает все кинетические коэффициенты, введенные в § 57 и 58.

Интеграл (61.3) легко берется для двух граничных случаев: 1. Невырожденный электронный газ (*полупроводник*). В этом случае распределение Ферми  $(e^x + 1)^{-1}$  может быть заменено распределением Больцмана  $e^{-x}$ . Если, далее, представить время релаксации в виде степенной функции  $\tau(E) = \tau_0 E^r$  и разложить

(61.3) по возрастающим степеням магнитного поля, то все интегралы приводятся к типу

$$\int_0^{\infty} E^{\alpha} e^{-\frac{E}{k_B T}} dE = (k_B T)^{\alpha+1} \Gamma(\alpha+1). \quad (61.4)$$

Этот случай подробно рассмотрен в ряде книг по основам физики полупроводников, например [95]. Поэтому мы здесь не будем на нем больше останавливаться.

2. Сильно вырожденный электронный газ (*металл*). При этом в первом приближении отрицательная производная функции распределения Ферми может быть заменена  $\delta$ -функцией  $\delta(E - \zeta)$ . Тогда интеграл (61.3) будет равен значению подынтегральной функции в точке  $E = \zeta$ . Очевидно, при этом исчезают все коэффициенты с  $k = 1, 2$ . Это справедливо для полного теплового потока и всех добавок к электрическому току, вызываемых  $\text{grad } T$ . Поэтому для термоэлектрических и термомагнитных кинетических коэффициентов должно быть использовано следующее приближение:

$$\int_0^{\infty} g(E) \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE = g(\zeta) + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g''(\zeta) + \dots \quad (61.5)$$

Далее мы рассмотрим только два случая явлений переноса, которые показывают некоторые характерные черты приближения времени релаксации. Для рассмотрения всех явлений переноса мы отсылаем к имеющейся литературе.

Начнем с проверки применимости закона Видемана—Франца. Уравнения потоков будут

$$\begin{aligned} i &= M_{00} E + M_{01} \frac{1}{T} \text{grad } T, \\ -w_q &= M_{01} E + M_{02} \frac{1}{T} \text{grad } T. \end{aligned} \quad (61.6)$$

Согласно (57.1)  $\kappa = M_{02}/T$ ,  $\sigma = M_{00}$ . Закон Видемана—Франца, следовательно, имеет вид  $\kappa/\sigma T = M_{02}/M_{00} T^2$ . Для  $M_{00}$  достаточно приближения  $\delta$ -функции, и мы получаем

$$M_{00} = \frac{e}{3\pi^2} \left( \frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \zeta^{3/2} \frac{e\tau(\zeta)}{m^*}. \quad (61.7)$$

Для  $M_{02}$  мы должны использовать оба члена приближения (61.5).

Тогда мы найдем

$$\begin{aligned} M_{02} &= \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 \frac{e}{3\pi^2} \left( \frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{d^2}{dE^2} \left( E^{3/2} \frac{e\tau(E)}{m^*} \left( \frac{E - \zeta}{e} \right)^2 \right)_{E=\zeta} = \\ &= \frac{\pi^2}{3} \frac{(k_B T)^2}{e^2} M_{00}. \end{aligned} \quad (61.8)$$

Разделив одно выражение на другое, получаем для правой части закона Видемана—Франца  $L = (\pi^2/3) (k_B/e)^2$ . Часто  $L$  называют *числом Лоренца*. В приближении времени релаксации этот закон должен всегда выполняться.

При низких температурах в металлах наблюдается отклонение от этого закона, т. е. приближение оказывается недостаточным.

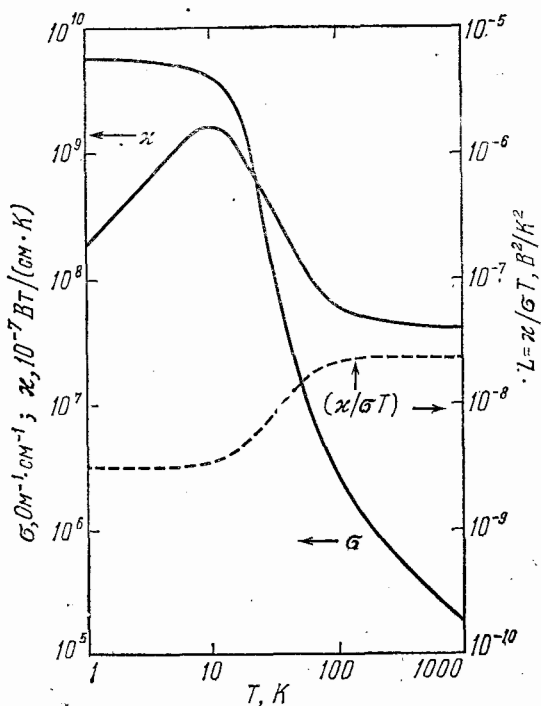


Рис. 63. Электропроводность  $\sigma$ , теплопроводность  $\kappa$  и число Лоренца  $L$  для меди. (По Блэкмору [4].)

Так же как для электропроводности, введем в этом температурном интервале некоторое формальное время релаксации и для теплопроводности. Тогда предыдущий результат надо помножить на зависящие от температуры коэффициенты обоих времен релаксации. На это накладывается дальнейшая температурная зависимость числа Лоренца, появляющаяся из-за добавки других механизмов рассеяния.

На рис. 63 в качестве примера приведены электропроводность, теплопроводность и число Лоренца для меди в широком интервале температур.

Для полупроводников тоже наблюдаются отклонения от закона Видемана—Франца, хотя для них практически всегда возможно

приближение времени релаксации. Однако из-за малой концентрации электронов электронный вклад в теплопроводность мал. По сравнению с ним нельзя пренебрегать *теплопроводностью решетки* (гл. XI).

Далее, существенной областью применения приближения времени релаксации являются гальваномангнитные эффекты. Так как нас интересует только плотность электрического тока и  $\text{grad } T$  равен нулю, то для металлов мы можем использовать приближение  $\delta$ -функции. Тогда, если ввести *подвижность*  $\mu = e\tau(\xi)/m^*$ , то при  $\sigma = en\mu$  получим

$$M_{i0} = \frac{\sigma}{1 + \frac{1}{c^2} (\mu B)^2} \left( \frac{\mu}{c} \right)^i, \quad (61.9)$$

и, следовательно,

$$\mathbf{i} = \frac{\sigma}{1 + \frac{1}{c^2} (\mu B)^2} \left( \mathbf{E} + \frac{\mu}{c} \mathbf{B} \times \mathbf{E} + \frac{\mu^2}{c^2} \mathbf{B} (\mathbf{B} \cdot \mathbf{E}) \right). \quad (61.10)$$

Этот простой результат интересен, так как для малых полей он одновременно является стационарным решением уравнения<sup>1)</sup>

$$m^* \left( \dot{\mathbf{v}} + \frac{1}{\tau} \mathbf{v} \right) = -e \left( \mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{B} \right), \quad \mathbf{i} = -en\mathbf{v}. \quad (61.11)$$

Уравнение (61.11) описывает движение электрона в *среде с трением*, с коэффициентом трения  $1/\tau(\xi)$ , под действием силы Лорентца в скрещенных электрическом и магнитном полях. В этом граничном случае, следовательно, для явлений переноса можно принять простую, классическую модель, которая тесно связана с рассмотренной ранее теорией Друде — Лорентца — Зоммерфельда.

Здесь надо отметить, что (61.9) является одновременно результатом другого приближения; если только принять в (61.3), что время релаксации *не зависит от энергии*, то при любом виде функции распределения Ферми  $f_0$

$$M_{i0} = \frac{ec}{3\pi^2} \left( \frac{2m^*}{\hbar} \right)^{3/2} \frac{1}{1 + \frac{1}{c^2} (\mu B)^2} \left( \frac{\mu}{c} \right)^{i+1} \int_0^\infty E^{3/2} \left( -\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) dE, \quad (61.12)$$

и так как  $n = \int_0^\infty f_0 z(E) dE$ , то при интегрировании по частям опять получается точно выражение (61.9).

<sup>1)</sup> Пренебрегая членами порядка  $B^2$  и используя, что  $\mathbf{i} = -en\mathbf{v}$  и  $\sigma = en\mu = e^2 n \tau / m^*$ , легко показать, что решение (61.10) удовлетворяет уравнению (61.11) при  $\mathbf{v} = 0$ . (Прим. ред.)

В заключение из гальваномангнитных эффектов рассмотрим еще кратко *изменение сопротивления в магнитном поле* (магнетосопротивление). Для этого обратимся к уравнению (58.2). Вошедшие в него коэффициенты  $\alpha_{11}$  и  $\beta_{11}$  в приближении (61.9) будут

$$\alpha_{11} = \frac{en\mu}{1 + \frac{1}{c^2} (\mu B)^2}, \quad \beta_{11} = \frac{\mu}{c} \alpha_{11}. \quad (61.13)$$

Тогда ток  $i_x$  в магнитном поле  $B_z$  и электрическом поле  $E_x$  при  $i_y = 0$  будет

$$i_x = \alpha_{11} E_x + \frac{\beta_{11}^2}{\alpha_{11}} B_z^2 E_x = \left( \alpha_{11} + \frac{\beta_{11}^2}{\alpha_{11}} B_z^2 \right) E_x. \quad (61.14)$$

Из сравнения с выражениями (61.13) видно, что электропроводность  $\sigma = en\mu$ , т. е. не изменяется магнитным полем. Отклонение электронов силой Лорентца точно компенсируется действующей навстречу силой поля Холла. Для этого приближения существенно предположение, что все электроны, участвующие в электропроводности, имеют энергию  $E = \zeta$  и, следовательно, ведут себя одинаково под действием (зависящей от скорости) силы Лорентца. Учет распределения электронов по скоростям (полупроводники) приводит только к компенсации в среднем и, таким образом, к изменению сопротивления в магнитном поле. В металлах наблюдаемое магнетосопротивление является результатом *анизотропии* металла. Для учета анизотропии наше приближение уже непригодно.

## § 62. Пределы применимости и возможности расширения использованных приближений

В предшествующих параграфах мы использовали целый ряд приближений. Поэтому в заключение полезно рассмотреть пределы применимости некоторых из них.

Предположение об *однородности твердого тела* необходимо только в небольшом числе случаев. Влияние внутренних границ, контактов или поверхности мы обсудим в третьем выпуске. Там же мы рассмотрим сплавы и аморфные твердые тела<sup>1)</sup>. Здесь остается только рассмотреть непрерывное изменение свойств, как-то: концентрации нарушений в полупроводнике или в решетке смешанного кристалла. В обоих случаях плотность состояний будет зависеть от координат. При этом, например, внутри кристалла могут возникнуть эффекты Пельтье или Зеебека, которые обычно наблюдаются только на контактах.

<sup>1)</sup> См. примечание на стр. 204. (Прим. ред.)

Предположение об *изотропии*, наоборот, требует более точной формулировки. Оно включает два приближения: *изотропию вероятности рассеяния* и *изотропию зонной структуры*.

Изотропия вероятности рассеяния в приближении времени релаксации приводит к зависимости времени релаксации только от энергии, но не от направления  $\mathbf{k}$ . Делались попытки ввести время релаксации, зависящее от  $\mathbf{k}$ . Однако польза от этого оказалась сомнительной и результаты малоутешительными. К тому же

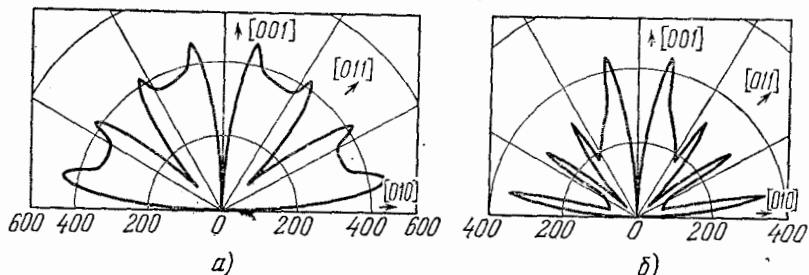


Рис. 64. Изменение поперечного сопротивления в магнитном поле  $\Delta R/R_0$  у меди при 18 000 Гс и 4,2 К как функция ориентации направления тока по отношению к кристаллическим осям: а) магнитное поле направлено по [100], б) магнитное поле отклонено от направления [100] менее чем на  $3^\circ$ . (По И. Р. Клаудеру и И. Е. Кунцлеру [46].)

при анизотропии вероятности рассеяния всегда существует и анизотропия зонной структуры. Последняя вносит большие поправки в результаты изотропной теории.

У *полупроводников* анизотропия зонной структуры означает, что эффективная масса зависит от направления и возможные эквивалентные экстремумы лежат в разных точках зоны Бриллюэна (при всех  $\mathbf{k}$ -векторах звезды, ср. с рис. 40). Следствия этой анизотропии подробно рассмотрены в уже цитированной книге [95]. В *металлах* анизотропия означает отступление формы поверхности Ферми от сферической, как, например, рассмотренная нами на рис. 33. Один из наиболее важных результатов влияния этой анизотропии наблюдается в гальваномагнитных эффектах у металлов при сильных магнитных полях. Очевидно, что при слабых магнитных полях электрон между двумя «столкновениями» пробегает только небольшие участки поверхности Ферми, тогда как при сильных магнитных полях описывает замкнутые траектории на поверхности Ферми. Время пробега по порядку величины равно обратной частоте циклотронного резонанса. Граница между «сильными» и «слабыми» магнитными полями лежит, следовательно, при  $\omega_c \tau = 1$  или, так как  $\omega_c = eB/cm^*$  и  $\mu \approx et/m^*$ , при  $(1/c)\mu B = 1$ .

Замкнутость орбит электрона на поверхности Ферми приводит к *насыщению* магнетосопротивления. Если есть направления,

в которых электрон пробегает *открытые траектории* в повторяющейся зонной схеме (рис. 36), то при магнитном поле, приложенном вдоль такого направления, насыщения магнетосопротивления в сильных магнитных полях не наступает. В результате в сильных магнитных полях получается редкая зависимость магнетосопротивления от направления поля. Пример приведен на рис. 64. Во многих металлах, наряду с замкнутыми и открытыми траекториями, наблюдаются и траектории электронов и дырок рядом друг с другом (рис. 36). Тогда в переносе заряда принимают участие электроны и дырки, и оба вклада с самого начала надо учитывать с помощью отличающихся друг от друга кинетических уравнений. В этом случае также может наступать насыщение магнетосопротивления. Мы отсылаем читателя к литературе: Смит, Янак и Адлер [105], дополнение Макинтоша в [56] и к одной из глав в книге Киттеля [12]<sup>1)</sup>.

Вышеупомянутое одновременное появление различных носителей тока влияет на все кинетические эффекты. Как должна быть тогда расширена наша система уравнений, видно из выводов § 56.

Дальнейшее расширение теории переноса состоит в учете различных возможных *механизмов рассеяния*. Мы уже неоднократно подчеркивали, что взаимодействие электронов с *LA*-фононами является только одним из возможных взаимодействий. В нормальных процессах *TA*-фононы не сказываются. Однако они участвуют в процессах переброса. Далее, взаимодействие *LA*-фононов с электронами возможно в пьезоэлектрических твердых телах, в которых акустические волны сопровождаются поляризацией. В этом случае заметно более сильное взаимодействие. Мы уже ранее упоминали об аналогичном явлении для оптических фононов. *LO*-фононы в полярных твердых телах (различно заряженные базисные атомы в ячейке Вигнера—Зейтца) возбуждают сильную поляризацию. Это взаимодействие мы рассмотрели в § 50. Если в ячейке Вигнера—Зейтца имеются одинаковые атомы (пример: элементы, кристаллизующиеся в структуре алмаза C, Si, Ge), то оптические колебания неполярны. Тогда связь с электронами более слабая.

Дальнейшие интересные для рассмотрения механизмы будут: переходы электрона между различными эквивалентными минимумами в зоне проводимости полупроводников (*inter-valley-scattering* в отличие от *intra-valley-scattering*), упругое рассеяние носителей тока на заряженных неоднородностях решетки и рассеяние на поверхности и внутренних граничных поверхностях. Мы здесь не можем рассмотреть все эти механизмы рассеяния и

---

<sup>1)</sup> Решающий вклад в эту проблему внес И. М. Лифшиц с сотрудниками; см. книгу: Лифшиц И. М., Азбель М. Я., Казанов М. И. Электронная теория металлов.— М.: Наука, 1971. (Прим. ред.)

отсылаем читателя к литературе, указанной в § 59. В рамках приближения времени релаксации для описания различных механизмов рассеяния используют разные зависимости времени релаксации от энергии  $\tau(E) = \tau_0 E^r$ . Вклады отдельных механизмов рассеяния складываются в столкновительном члене уравнения Больцмана. Каждый член суммы пропорционален обратному времени релаксации. Обратные времена релаксации отдельных механизмов

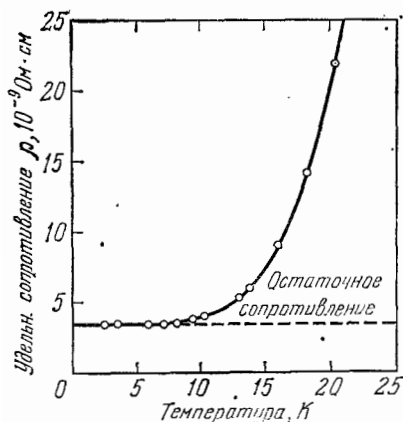


Рис. 65. Удельное сопротивление натрия, равное сумме остаточного сопротивления, связанного с рассеянием на неоднородностях, и сопротивления, связанного с электрон-фононным взаимодействием (правило Матиссена). (По Блэкмору [4].)

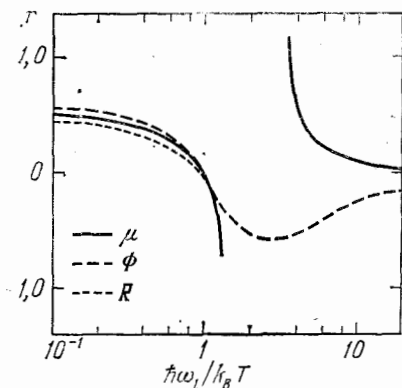


Рис. 66. Показатель степени  $r$  в степенном законе  $\tau \sim E^r$  времени релаксации для электрон-ЛО-фононного взаимодействия. Эффективные времена релаксации для подвижности  $\mu$ , термо-Э.Д.С.  $\Phi$  и постоянной Холла  $R$ , полученные вариационным методом, приблизительно совпадают при высоких и низких температурах. В этом случае предположение о существовании единого времени релаксации представляется обоснованным. (По Эренрайху (J. Appl. Phys. 32, 2155, 1961).)

рассеяния, складываясь, дают обратную величину некоторого эффективного времени соударения. Так как в первом приближении удельное сопротивление пропорционально обратному времени релаксации, то складываются сопротивления, которые можно было бы ожидать при действии каждого отдельного механизма рассеяния. Это *правило Матиссена* справедливо, только если пригодно приближение времени релаксации. В противном случае оно может не выполняться (см., например, Займан [20]). На рис. 65 показано остаточное сопротивление, сохраняющееся в натрии при низких температурах.



Закончим обсуждение механизмов рассеяния некоторыми замечаниями о *полярном оптическом взаимодействии*. Здесь единичные процессы, очевидно, не упругие.

Попытка ввести квазивремя релаксации из-за преимуществ этого приближения и здесь оказалась полезной.

На рис. 66 показаны результаты обратного вычисления квазивремени релаксации вариационным методом для удельной электропроводности, термоэлектродвижущей силы и коэффициента Холла в полупроводниках (статистика Больцмана). Из рисунка видно, что для низких (и соответственно высоких) температур квазивремена релаксации для разных эффектов совпадают, и, следовательно, использование единого времени релаксации со степенью  $1/2$  (соответственно 0) в выражении  $\tau \sim E^r$  оказывается оправданным.

В полярных кристаллах, как показано в § 50, мы можем рассматривать электрон вместе с его поляризационным облаком как *полярон*. При слабой связи полярон является квазичастицей, которая отличается от электрона в кристалле только своей эффективной массой. При более сильной связи возникают дополнительные трудности. Подвижность электронов (поляронов) в таких кристаллах в большинстве случаев очень мала. Если из подвижности вычислить *длину свободного пробега* между двумя процессами взаимодействия, то получается величина порядка атомных расстояний в решетке. Тогда, конечно, не имеет смысла квазичастицу «кристаллический электрон» описывать уравнением Больцмана. Гораздо правильнее рассматривать микроскопическое движение электрона совместно в потенциальном поле решетки и во внешнем поле. Это движение складывается из отдельных переходов, в которых электрон перескакивает из одного потенциального минимума в соседний (*процессы перескока*). Здесь необходим другой теоретический подход, к которому мы сможем обратиться только в третьем выпуске<sup>1)</sup>. По вопросу о поляронной проводимости см. литературу, проведенную в § 50.

Последнее приближение, которое мы здесь хотим обсудить,— это сделанные нами предположения о *системе фононов*. Замена фононного спектра дебаевским приближением для продольных акустических фононов допускается без существенных трудностей. Критическим является предположение, что фононная система должна быть в равновесии.

Каждый процесс взаимодействия между электроном и фононом возмущает *обе* системы. Таким образом, сделанное предположение означает только, что можно пренебречь обратным действием возмущенной системы фононов на систему электронов. В большинстве случаев это несомненно справедливо. Однако может оказаться,

<sup>1)</sup> См. примечание на стр. 204. (Прим. ред.)

что система фононов уже возмущена внешними силами. При температурном градиенте, например, теплопроводность решетки означает, что поток фононов течет от горячего к холодному концу образца. Из-за процессов рассеяния электроны тоже получают преимущественное движение в направлении потока фононов, они будут увлекаться фононами (эффект фононного увлечения). Соответственно в изотермическом случае при движении электронов в электрическом поле они могут захватывать с собой фононы (электронный эффект увлечения). Первый эффект приводит к увеличению термоэлектродвижущей силы, второй эффект дает добавку к эффекту Пельтье.

## Г л а в а IX

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ФОТОНАМИ. ОПТИКА

#### А. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

#### § 63. Введение

Взаимодействие элементарных возбуждений твердого тела с электромагнитными волнами во многих отношениях отличается от поведения твердого тела под влиянием статических электрических и магнитных полей. В качестве физических явлений вместо переноса заряда и энергии наблюдается поглощение, отражение и дисперсия падающего излучения. Эти процессы могут описываться как действие высокочастотного макроскопического поля на твердое тело или как взаимодействие между элементарными возбуждениями твердого тела и квантами электромагнитного поля — *фотонами*.

В § 64—66 мы приведем основы теоретического описания оптических явлений в твердом теле. Мы начнем с краткого обсуждения представления фотона как элементарного возбуждения (§ 64). Если фотоны в твердом теле очень сильно связаны с другими элементарными возбуждениями (оптические фононы, экситоны), то взаимодействие уже не может описываться с помощью теории возмущений. Фотон и фонон (экситон) в этом случае образуют нечто единое, что надо ввести как новое элементарное возбуждение. Этот особый случай *поляритонов* будет рассмотрен в § 65. В § 66 мы введем комплексную диэлектрическую проницаемость. Она является связующим звеном между микроскопическими процессами взаимодействия элементарных возбуждений с фотонами и макроскопическими явлениями поглощения, отражения и дисперсии.

В обоих последующих разделах этой главы Б и В мы будем заниматься только электрон-фотонным и фотон-фононным взаимодействиями.

В качестве литературы к этой главе следует назвать монографии, сборники и обзоры [35, 36, 106—111], далее — некоторые статьи из [49] и соответствующие главы из введений в теорию твердого тела, приведенных в литературе.

## § 64. Фотоны

Уравнения Максвелла для электромагнитного поля в вакууме (при равных нулю плотностях тока и заряда) имеют вид

$$\operatorname{rot} \mathbf{H} = \frac{1}{c} \dot{\mathbf{D}}, \quad \operatorname{rot} \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \dot{\mathbf{B}}, \quad \operatorname{div} \mathbf{B} = 0, \quad \operatorname{div} \mathbf{D} = 0. \quad (64.1)$$

При этом (в использованной здесь системе единиц)  $\mathbf{E} = \mathbf{D}$  и  $\mathbf{B} = \mathbf{H}$ . Они приводят к волновым уравнениям

$$\Delta X - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 X}{\partial t^2} = 0, \quad (64.2)$$

где  $X$  означает компоненту электрического или магнитного поля.

Оба поля можно выразить через вектор-потенциал  $\mathbf{A}$ :

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \dot{\mathbf{A}}, \quad \mathbf{H} = \operatorname{rot} \mathbf{A}, \quad \operatorname{div} \mathbf{A} = 0. \quad (64.3)$$

Отсюда сразу следует, что волновое уравнение (64.2) справедливо и для компонент  $\mathbf{A}$ <sup>1)</sup>. Частными решениями волнового уравнения являются монохроматические плоские волны

$$X = X_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}} t)}, \quad \omega_{\mathbf{k}} = kc. \quad (64.4)$$

Из этих частных решений с помощью суперпозиции можно построить общие решения.

Заклучим поле в конечную область  $V_g$ , чтобы дать возможность представить его в виде ряда Фурье:

$$\mathbf{A} = \sum_{\mathbf{k}} (\mathbf{a}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} + \mathbf{a}_{\mathbf{k}}^* e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}). \quad (64.5)$$

Зависимость  $\mathbf{a}_{\mathbf{k}}$  от времени в (64.5) выражается как  $\exp(-i\omega_{\mathbf{k}} t)$ . Нашей целью является квантование этого поля. Для этого введем (как мы это делали в § 12 для электрического поля коллективных колебаний электронного газа) канонические переменные поля  $Q_{\mathbf{k}}$  и  $P_{\mathbf{k}}$ .

Мы положим

$$Q_{\mathbf{k}} = \sqrt{\frac{V_g}{4\pi c^2}} (\mathbf{a}_{\mathbf{k}} + \mathbf{a}_{\mathbf{k}}^*), \quad P_{\mathbf{k}} = \dot{Q}_{\mathbf{k}} = -i\omega_{\mathbf{k}} \sqrt{\frac{V_g}{4\pi c^2}} (\mathbf{a}_{\mathbf{k}} - \mathbf{a}_{\mathbf{k}}^*). \quad (64.6)$$

Так как  $\operatorname{div} \mathbf{A} = 0$ , то векторы  $Q_{\mathbf{k}}$  и  $P_{\mathbf{k}}$ , направлены перпендикулярно  $\mathbf{k}$ . Таким образом, в плоскости, перпендикулярной  $\mathbf{k}$ , они имеют две компоненты, которые мы будем различать

<sup>1)</sup> Подставляя  $\mathbf{H}$  и  $\mathbf{E} = \mathbf{D}$  из (64.3) в первое уравнение (64.1) и воспользовавшись векторным тождеством  $\operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathbf{A} = \operatorname{grad} \operatorname{div} \mathbf{A} - \Delta \mathbf{A}$ , убедимся, что компоненты  $\mathbf{A}$  удовлетворяют уравнению (64.2). (Прим. ред.)

с помощью индекса  $\alpha$ . Тогда, после простых преобразований, для функции Гамильтона получается<sup>1)</sup>

$$H = \frac{1}{8\pi} \int (E^2 + H^2) d\tau = \frac{1}{2} \sum_{\kappa\alpha} (P_{\kappa\alpha}^2 + \omega_{\kappa\alpha}^2 Q_{\kappa\alpha}^2). \quad (64.7)$$

Квантование в этом случае осуществляется точно как в Приложении А: (64.7) имеет вид уравнения (А.1) при действительных  $Q_{\kappa\alpha}$  и  $P_{\kappa\alpha}$ . Введем перестановочные соотношения

$$[Q_{\kappa\alpha}, P_{\kappa'\alpha'}] = i\hbar \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\alpha\alpha'}, \quad (64.8)$$

для операторов  $Q_{\kappa\alpha}$  и  $P_{\kappa\alpha}$  и скомбинируем из них новые операторы рождения и уничтожения фотонов

$$c_{\kappa\alpha}^+ = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_{\kappa\alpha}}} (\omega_{\kappa\alpha} Q_{\kappa\alpha} - iP_{\kappa\alpha}), \quad c_{\kappa\alpha} = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_{\kappa\alpha}}} (\omega_{\kappa\alpha} Q_{\kappa\alpha} + iP_{\kappa\alpha}). \quad (64.9)$$

Тогда оператор Гамильтона  $H$  принимает вид

$$H = \sum_{\kappa\alpha} \hbar\omega_{\kappa\alpha} \left( c_{\kappa\alpha}^+ c_{\kappa\alpha} + \frac{1}{2} \right). \quad (64.10)$$

Для того чтобы в дальнейшем иметь возможность преобразовать (классические) члены взаимодействия в операторах взаимодействия фотонов с элементарными возбуждениями в твердом теле, нам понадобится связь между  $c_{\kappa\alpha}$  и полями. После введения вектора поляризации  $e_{\kappa\alpha}$  ( $\perp \kappa$ ) получим

$$A = \sum_{\kappa\alpha} \sqrt{\frac{2\pi}{\hbar\omega_{\kappa\alpha}}} e_{\kappa\alpha} (c_{\kappa\alpha} e^{i\kappa \cdot r} + c_{\kappa\alpha}^+ e^{-i\kappa \cdot r}). \quad (64.11)$$

Оба поля  $E$  и  $H$  получаются отсюда при использовании (64.3). Для зависимости  $c_{\kappa\alpha}$  от времени, как и для  $a_{\kappa\alpha}$ , полагаем

$$c_{\kappa\alpha} \sim \exp(-i\omega_{\kappa\alpha} t).$$

## § 65. Поляритоны

Поглощение электромагнитного излучения твердым телом означает перенос энергии из электромагнитного поля в твердое тело, иначе говоря — поглощение фотона с рождением элементарного возбуждения.

Для того чтобы энергия была реально отнята от поля излучения, надо, чтобы связь элементарных возбуждений с фотонами была не больше чем другие взаимодействия в твердом теле, кото-

<sup>1)</sup> Простой вывод выражения (64.7) см. в книге: Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория поля. — М.: Наука, 1973, § 52. (Прим. ред.)

рые дальше рассеивают поглощенную энергию. В противном случае вероятность реэмиссии фотонов слишком велика и поглощенная энергия вновь отдается полю излучения (рис. 67).

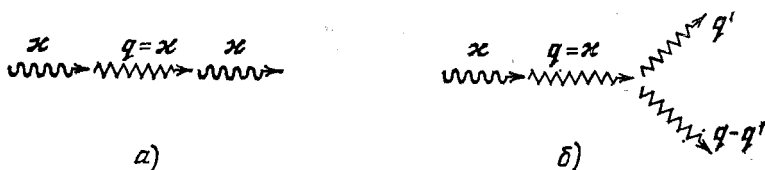


Рис. 67. Поглощение фотона, связанное с испусканием фонона: а) в последующем процессе фотон реэммитируется, б) в последующем процессе фонон распадается на два фонона меньшей энергии; только в результате этого энергия фотона окончательно извлекается из поля излучения.

Типичным примером является взаимодействие поперечного электромагнитного поля с поперечными поляризационными волнами твердого тела. Относящиеся сюда элементарные возбуждения будут  $TO$ -фононы для поляризации ионной решетки и экситоны для поляризации электронной системы. Они являются бозе-частицами. Первоначально будем рассматривать их совместно как кванты поляризации. Тогда взаимодействие с электромагнитным полем состоит из переходов фотон  $\rightarrow$  квант поляризации и обратно. Поглощение осуществляется только в том случае, когда квант поляризации распадается на (одно или несколько) другие элементарные возбуждения до реэмиссии фотона.

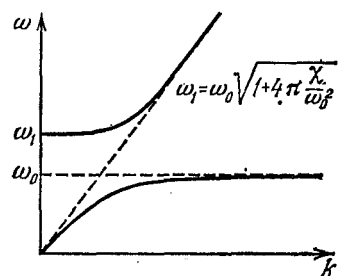


Рис. 68. В точке пересечения дисперсионных кривых (здесь для фотона  $\omega = ck$  и для поляризационного кванта  $\omega = \omega_0$ ) законы сохранения энергии и волнового числа разрешают преобразование одного возбуждения в другое (см. рис. 67). Сильное взаимодействие ведет к смешанной форме обоих возбуждений, к *поляритону*. Дисперсионная кривая поляритона имеет две ветви. Правее точки пересечения одна ветвь поляритона переходит в фотон, поляритон другой ветви — в поляризационный квант. Левее точки пересечения ( $k \rightarrow 0$ ) имеет место то же, только там изменяется скорость фотона и поляризационного кванта.

Дисперсия кванта поляризации настолько мала, что дисперсионные кривые фотона и кванта поляризации пересекаются при малых волновых векторах (рис. 68). Вблизи точки пересечения — энергия и импульс обоих возбуждений совпадают — связь будет настолько сильной, что они больше не могут рассматриваться как независимые элементарные возбуждения. Фотон и квант поляризации гораздо ближе к единой частице, которая может рассматриваться как элементарное возбуждение. Ее взаимодействие с другими элементарными возбуждениями в твердом

теле и представляет собой процесс поглощения. Она называется *поляритоном*. Для того чтобы точнее охарактеризовать поляритон, введем, наряду с вектор-потенциалом света (64.11), поляризацию диэлектрика. Оба вектора выразим через операторы рождения и уничтожения:

$$A = \sum_{\kappa\alpha} A_0 (c_{\kappa\alpha} + c_{-\kappa\alpha}^+) e^{i\kappa \cdot r}, \quad (65.1)$$

$$P = \sum_{k\alpha} P_0 (b_{k\alpha} + b_{-k\alpha}^+) e^{ik \cdot r}. \quad (65.2)$$

При этом суммирование проводится по волновым векторам  $\kappa$  и соответственно  $k$  и оба направления поляризации лежат в плоскостях, перпендикулярных к ним. В дальнейшем для упрощения будем для совокупности обоих индексов суммирования писать индекс  $k$ . Положим оператор Гамильтона взаимодействия фотон—квант поляризации равным

$$H = \sum_k \left\{ E_{1k} \left( c_k^+ c_k + \frac{1}{2} \right) + E_{2k} \left( b_k^+ b_k + \frac{1}{2} \right) + E_{3k} (c_k^+ b_k - c_k b_k^+ - c_k b_{-k} + c_{-k}^+ b_k^+) \right\}. \quad (65.3)$$

Первый член представляет собой оператор Гамильтона поля фотонов, второй — поля поляризации. Третий член описывает взаимодействие, причем знаки выбираются в соответствии со следующим рассуждением. Взаимодействие зависит от произведения обоих полей  $E \cdot P$ . Так как  $E \cdot P \sim -(1/c) \dot{A} \cdot P$ , то в числе взаимодействия, согласно (65.1) и (65.2), появляются произведения вида  $-(c_k - c_{-k}^+) (b_k + b_{-k}^+)$  или, после перестановки индекса суммирования  $k$  с  $-k$  в  $b_k$ , четыре комбинации в последнем члене (65.3).

Для того чтобы определить энергию  $E_{ik}$ , надо получить оператор Гамильтона в явном виде. Мы откажемся от этого несколько сложного пути и определим  $E_{ik}$  другим способом. Для этого возвратимся к классическому рассмотрению задачи. Электромагнитное поле опишем уравнениями Максвелла, поляризационное поле — уравнением движения, в котором свободные осцилляторы с собственной частотой  $\omega_0$  связаны с электрическим полем восприимчивостью  $\chi$ :

$$\begin{aligned} \operatorname{rot} H &= \frac{1}{c} (\dot{E} + 4\pi \dot{P}), \quad \operatorname{rot} E = -\frac{1}{c} \dot{H}, \\ \ddot{P} + \omega_0^2 P &= \chi E. \end{aligned} \quad (65.4)$$

Эти три уравнения определяют поля  $E$ ,  $H$  и  $P$ <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Автор пытается посредством третьего уравнения в (65.4) схематически описать элементарное экситонное возбуждение ионного кристалла; при этом

Предположим для этих полей поперечные плоские волны, распространяющиеся в направлении  $z$

$$E_x = E_{x0} e^{i(kz - \omega t)}, \quad H_y = H_{y0} e^{i(kz - \omega t)}, \quad P_x = P_{x0} e^{i(kz - \omega t)}. \quad (65.5)$$

Тогда получим

$$\frac{\omega}{c} E_x + \frac{4\pi\omega}{c} P_x - k H_y = 0, \quad k E_x - \frac{\omega}{c} H_y = 0, \quad \chi E_x + (\omega^2 - \omega_0^2) P_x = 0. \quad (65.6)$$

Эта система уравнений имеет решения, только если исчезает детерминант

$$\begin{vmatrix} \frac{\omega}{c} & \frac{4\pi\omega}{c} & -k \\ k & 0 & -\frac{\omega}{c} \\ \chi & \omega^2 - \omega_0^2 & 0 \end{vmatrix}. \quad (65.7)$$

Это приводит к уравнению

$$\omega^4 - \omega^2 (\omega_0^2 + 4\pi\chi + c^2 k^2) + \omega_0^2 c^2 k^2 = 0, \quad (65.8)$$

из которого можно вычислить дисперсионные соотношения  $\omega(k)$  для поляритонов. Эти соотношения, изображенные на рис. 68, мы обсудим ниже.

Сначала попробуем получить эти соотношения из оператора Гамильтона (65.3), который содержит операторы уничтожения и рождения фотонов и квантов поляризации. С помощью линейных комбинаций введем операторы рождения и уничтожения для поляритонов:

$$\alpha_k = \omega c_k + x b_k + y c_{-k}^+ + z b_{-k}^+. \quad (65.9)$$

Соответственно определим  $\alpha_k^+$ . Коэффициенты получим аналогично тому, как мы их получали в § 39 для антиферромагнитных магнов (см. (39.4)), потребовав, чтобы оператор Гамильтона, выраженный через  $\alpha_k$ , имел вид

$$H = \sum_k \left\{ E_k^{(1)} \left( \alpha_{1k}^+ \alpha_{1k} + \frac{1}{2} \right) + E_k^{(2)} \left( \alpha_{2k}^+ \alpha_{2k} + \frac{1}{2} \right) \right\}. \quad (65.10)$$

При этом надо проследить, чтобы для заданного  $k$  у каждой из двух ветвей поляритонов (рис. 68) существовал оператор рождения и уничтожения.

---

он для поляритонов получает дисперсионное уравнение (65.8). Для оптических фононов последовательно используются уравнения движения (36.5), которые, как показано в Дополнении X, приводят к дисперсионному уравнению (65.16). (Прим. ред.)



Из (65.9) и (65.10) для перестановочного соотношения одного из вновь введенных операторов с оператором  $H$  вытекает

$$[\alpha_k, H] = E_k \alpha_k, \quad (65.11)$$

где мы опустили индексы 1 и соответственно 2. Тогда это соотношение должно быть справедливо и для оператора, определенного в (65.9), с оператором Гамильтона (65.3). Записав его в явном виде, получим операторное уравнение

$$A_1 c_k + A_2 b_k + A_3 c_{-k}^+ + A_4 b_{-k}^+ = 0, \quad (65.12)$$

которое при образовании соответствующих матричных элементов распадается на уравнения  $A_i = 0$  или  $a_i \omega + b_i x + c_i y + d_i z = 0$ . Эти уравнения для  $\omega$ ,  $x$ ,  $y$  и  $z$  решаются только тогда, когда их детерминант обращается в нуль, т. е.

$$\begin{vmatrix} E_{1k} - E_k & -E_{3k} & 0 & -E_{3k} \\ E_{3k} & E_{2k} - E_k & -E_{3k} & 0 \\ 0 & -E_{3k} & -E_{1k} - E_k & -E_{3k} \\ -E_{3k} & 0 & E_{3k} & -E_{2k} - E_k \end{vmatrix} = 0. \quad (65.13)$$

Это приводит к секулярному уравнению

$$E_k^4 - E_k^2 (E_{1k}^2 + E_{2k}^2) + E_{1k}^2 E_{2k}^2 + 4E_{1k} E_{2k} E_{3k}^2 = 0. \quad (65.14)$$

Из сравнения с (65.8) находим для  $E_{ik}$  оператора Гамильтона (65.3)

$$E_{1k} = \hbar c k, \quad E_{2k} = \hbar \omega_0 \sqrt{1 + 4\pi \frac{\chi}{\omega_0^2}}, \quad E_{3k} = i \left[ \frac{\pi \chi c k \hbar^2}{\omega_0 \sqrt{1 + 4\pi \frac{\chi}{\omega_0^2}}} \right]^{1/2}. \quad (65.15)$$

Рассмотрим теперь рис. 68. Для больших  $k$  ветви дисперсионного спектра совпадают с ветвями  $\omega = ck$  фотонов и  $\omega = \omega_0$  квантов поляризации. При малых  $k$ , наоборот, на спектре обнаруживаются резкие расхождения. Одна ветвь, правда, линейно возрастает от нуля. Ее возрастание, однако, пропорционально не  $c$ , а  $c/\sqrt{1 + 4\pi(\chi/\omega_0^2)}$ . Вторая ветвь начинается со значения  $\omega_1 = \omega_0 \sqrt{1 + 4\pi(\chi/\omega_0^2)}$ .

Рассмотрим теперь оба возможных кванта поляризации, оптические фононы и экситоны. Уже в § 36 мы нашли, что граничная частота продольных оптических фононов больше граничной частоты поперечных фононов (соотношение Лиддена—Закса—Теллера). Это объясняется тем фактом, что продольные колебания заряженных ионов связаны с появлением внутреннего макроскопического электрического поля, тогда как поперечные не связаны с таковым. Аналогично, здесь возрастание граничной частоты

верхней ветви поляритонов надо отнести за счет электрического поля света.

Для того чтобы найти дисперсионный спектр *фонон-поляритонов* (в противоположность экситон—поляритонам), подставим вместо третьего уравнения (65.4) оба уравнения (36.5). Наряду с полями *E* и *H*, следовательно, появляются поля *P* и  $\omega$ . Детерминант (65.7) тогда будет детерминантом  $(4 \times 4)$  с секулярным уравнением

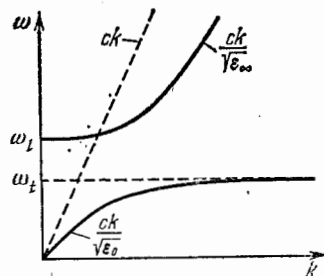


Рис. 69. Дисперсионные кривые фонон-поляритонов. В отличие от рис. 68 наклон фотонноподобной ветви правее точки пересечения меньше скорости света.

$$\omega^4 - \omega^2 \left( \omega_l^2 + \frac{c^2 k^2}{\epsilon_\infty} \right) + \omega_l^2 \frac{c^2 k^2}{\epsilon_\infty} = 0. \quad (65.16)$$

Вытекающий отсюда спектр показан на рис. 69.

Смещение частоты верхней ветви при  $k=0$  как раз и есть смещение Лиддена—Закса—Теллера. По сравнению с рис. 68 единственным изменением является возрастание верхней ветви при больших  $k$  пропорционально  $ck/\sqrt{\epsilon_\infty}$ , а не просто  $ck$ . Нижняя ветвь вначале возрастает пропорционально  $ck/\sqrt{\epsilon_0}$  и далее приходит к значению  $\omega_t$ .

Совершенно сходные соотношения мы находим для *экситон-поляритонов*. Для этого мы должны учесть ранее не упоминавшийся факт, что существуют продольные и поперечные экситоны. Следовательно, существуют и экситонные состояния, которые связаны с поляризацией, перпендикулярной или параллельной волновому вектору экситона *K*. Для более подробного знакомства мы рекомендуем книгу Нокса [71].

Оптические фононы и экситоны обладают большим числом общих свойств. И те, и другие являются бозе-частицами. В неполярных твердых телах три фононные ветви при  $q=0$  вырождены. Экситоны с  $K=0$ , которые появились при разрешенном дипольном переходе между двумя зонами (например,  $s-p$ -переходе), обладают также трижды вырожденным состоянием (вырождение трех  $p$ -функций). При переходе к малым значениям  $q$  или  $K$  тройное вырождение расщепляется на простую и дважды вырожденную ветви, которые можно идентифицировать с продольной и поперечными ветвями. Для фононов мы это наблюдали на рис. 48 (ср. также Приложение Б.8). У полярных твердых тел тройное вырождение снимается уже при  $q=0$  и соответственно при  $K=0$ .

Ранее проведенная нами дискуссия о фононах, однако, показала, что в обоих случаях строго продольные и поперечные поля-

ризационные кванты возможны только вдоль отдельных осей симметрии. Для произвольной точки в зоне Бриллюэна это не имеет места. Для проблемы поляритонов, однако, это имеет второстепенное значение, так как в непосредственной близости к  $k=0$  ( $k$  — вектор света, в  $10^{-4}$  раз меньше размеров зоны Бриллюэна) всегда возможно разделение на продольную и поперечную ветви.

«Смешанные» формы элементарных возбуждений, такие, как рассмотренные здесь поляритоны, появляются и в других случаях, например при фотон-магнонных связях (ср. с Киттелем [12]) или при сильных связях между  $LO$ -фоонами и плазмонами (см., например, Мурадян [58.IX]). К проблеме поляритонов см. еще специально статью Хопфилда в [35] и [49] и Бурштейна в [62].

## § 66. Комплексная диэлектрическая проницаемость

Макроскопическое взаимодействие электрического и магнитного полей с материей содержится уже в уравнениях Максвелла. В веществе уравнения (64.1) тоже выполняются, причем для проводников первое уравнение должно быть дополнено токовым членом  $(4\pi/c)\mathbf{i}$  и могут появиться члены, учитывающие объемные заряды в качестве источников поля смещения. Оба эти дополнения нам не понадобятся до тех пор, пока мы ограничиваемся оптическими явлениями в непроводящих телах. Заряды нам, вообще говоря, тоже не надо учитывать, тем более что с поперечными электромагнитными волнами оптики не связаны никакие перемещения зарядов. Поля  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{D}$ , соответственно  $\mathbf{B}$  и  $\mathbf{H}$ , теперь, однако, связаны *материальными уравнениями*

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}, \quad \mathbf{B} = \mu \mathbf{H}. \quad (66.1)$$

В дальнейшем мы еще положим  $\mu = 1$ , т. е. ограничимся немагнитизующимися телами. Материальная константа  $\epsilon$  содержит тогда всю информацию о взаимодействии полей с материей.

Оба материальных уравнения (66.1) (вместе с законом Ома  $\mathbf{i} = \sigma \mathbf{E}$ ) позволяют утверждать, что в электростатике и магнито-статике «возбуждения» линейно связаны с возбуждающими полями. Но очевидно, что эти уравнения будут справедливы и для высокочастотных полей.

Поэтому целесообразно без явного привлечения уравнений Максвелла сформулировать первое уравнение (66.1), исходя из некоторых общих предположений о природе взаимодействия.

В оптике тоже существует связь между электрическим полем световой волны и полем смещения в веществе. Записанная в виде (66.1) эта связь — *скалярная, линейная, локальная и синхронная*. Скалярный вид означает предположение изотропной среды, которое мы сохраним и в дальнейшем. Переход к анизотропной среде с помощью тензорных соотношений не представляет принци-

альных трудностей. Линейность соотношения означает ограничение слабыми (по сравнению с внутренними электрическими полями) внешними полями. Нелинейная связь, конечно, не может быть исключена, однако если не рассматривать возбуждения с помощью лазера, то обычно достаточно *линейной оптики*. Уравнение (66.1), далее, содержит предположение, что смещение  $\mathbf{D}(\mathbf{r}, t)$  задается значением макроскопического поля  $\mathbf{E}$  в той же точке, в тот же момент времени. Требование локальности мы сохраним и в том случае, когда возможность *пространственной дисперсии* нельзя полностью исключить. Наоборот, при полях, быстро изменяющихся во времени, возбуждение не обязательно синхронно связано с возбуждающим полем<sup>1)</sup>. Необходимо только, чтобы связь была *причинной*, т. е. чтобы лишь значения поля  $\mathbf{E}$  до значения времени  $t$  определяли возбуждение в момент  $t$ . На основании этих предположений мы следующим образом определим *диэлектрическую проницаемость* (подробнее см., например, статью Тауца в [36]). Мы положим

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P} = \mathbf{E} + 4\pi \int_{-\infty}^t f(t-\bar{t}) \mathbf{E}(\bar{t}) d\bar{t} \quad (66.2)$$

и введем таким образом поляризацию  $\mathbf{P}$ , связанную причинно с электрическим полем. Если считать, что (66.2) связывает  $\mathbf{D}$  и  $\mathbf{E}$  с помощью «диэлектрической проницаемости», то последняя есть линейный интегральный оператор. Если представить  $\mathbf{E}$  как сумму Фурье, состоящую из плоских волн различной частоты, то связь между отдельными слагаемыми будет зависеть от частоты:

$$\mathbf{P}(t) = \int_{-\infty}^t f(t-t') \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t'} dt' = e^{-i\omega t} \int_0^{\infty} f(t'') e^{i\omega t''} dt'' \mathbf{E}_0 = e^{-i\omega t} \mathbf{P}_0, \quad (66.3)$$

Это определяет *комплексную диэлектрическую проницаемость* зависящую от частоты:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi \int_0^{\infty} f(t) e^{i\omega t} dt. \quad (66.4)$$

<sup>1)</sup> Покажем, что существует область быстро меняющихся полей, для которых нарушение синхронности не ведет обязательно к нарушению локальности. Быстрым, т. е. нарушающим синхронность, электромагнитным полем будем называть такое, частоты которого  $\omega \geq \omega_p$  — частоты установления поляризации среды ( $\omega_p \approx v_a/a$ , где  $v_a$  — скорость атомных электронов  $a$  — размеры атома (решетки)). Наибольшая длина волны электромагнитного поля, соответствующая частота  $\omega = \omega_p$ , равна  $\lambda \approx c/\omega_p \approx (c/v_a) a \gg a$ , так как скорость  $v_a$  на два порядка меньше скорости света  $c$ . Таким образом, для быстрых электромагнитных полей длина волны  $\lambda$  может оставаться много больше атомных размеров  $a$ , что позволяет пользоваться локальным описанием. (Прим. ред.).

Из-за предположения о локальности она не зависит от волнового числа, как это имело место для диэлектрической проницаемости электронного газа, определенной в § 13. Обе эти величины различны и в отношении других свойств. Так, введенная здесь диэлектрическая проницаемость (ДП) описывает «отклик» (response) твердого тела на *поперечное возмущение*, тогда как в § 13 мы наблюдали продольное возмущение, связанное с колебаниями плотности электронного газа.

Выражение (66.2) является специальным случаем более общего соотношения *линейной теории отклика* между возмущением и вызванным им возбуждением. Для усредняющего выражения интегрального оператора *обобщенной восприимчивости* имеют место общие соотношения, так, например, связь между вещественной и мнимой частями этой величины (*дисперсионные соотношения, соотношение Крамерса — Кронига*).

Для нижеприведенного случая (поперечная ДП в непроводящем теле) дисперсионное соотношение имеет вид (для доказательства см. литературу, приведенную в § 63)

$$\varepsilon(\omega) - 1 = \frac{1}{i\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varepsilon(\xi) - 1}{\xi - \omega} d\xi, \quad (66.5)$$

где берется главное значение интеграла. Если выделить действительную и мнимую части диэлектрической проницаемости:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega), \quad (66.6)$$

то вытекают следующие соотношения:

$$\varepsilon_1(\omega) - 1 = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varepsilon_2(\xi)}{\xi - \omega} d\xi = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\xi \varepsilon_2(\xi)}{\xi^2 - \omega^2} d\xi, \quad (66.7)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\varepsilon_1(\xi) - 1}{\xi - \omega} d\xi = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_1(\xi)}{\xi^2 - \omega^2} d\xi. \quad (66.8)$$

Таким образом, действительная часть может быть вычислена, если задана мнимая часть во всем интервале частот, и наоборот.

В дальнейшем мы практически все теоретические результаты будем относить к обеим функциям  $\varepsilon_1(\omega)$  и  $\varepsilon_2(\omega)$ . Мы должны еще привести их связь с соответствующими экспериментальными параметрами.

Для этого рассмотрим монохроматическую плоскую волну в поглощающей среде<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Тамм И. Е. Основы теории электричества. — М.: Гостехиздат, 1956, § 102. (Прим. ред.)

Она является решением волнового уравнения, которое отличается от (64.2) только тем, что во второй член в левой части входит множитель  $\epsilon(\omega)$ . Тогда вместо соотношения (64.4)  $\kappa = \omega/c$  войдет выражение  $\kappa^2 = (\omega/c)^2 \epsilon$ . Если комплексный показатель преломления  $N$  ввести как  $N^2 = \epsilon$ ,  $N = n + ik$ , то  $\kappa = (\omega/c)N$ . Тогда обе оптические константы  $n$  (действительный показатель преломления) и  $k$  (коэффициент поглощения) будут связаны с  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$ :

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2, \quad \epsilon_2 = 2nk. \quad (66.9)$$

Если (66.9) подставить в уравнение плоской волны, распространяющейся в направлении  $z$ , то получим

$$E = E_0 e^{-\frac{\omega k}{c} z} e^{i \left( \frac{\omega}{c} z - \omega t \right)}, \quad (66.10)$$

т. е. затухающую волну;  $k$  описывает поглощение волны в среде,  $n$  — ее дисперсию. По (66.9), следовательно,  $\epsilon_1$ , в основном, через  $n$  определяет дисперсию,  $\epsilon_2$  через множитель  $k$  — поглощение.

Оптические константы в большинстве случаев находятся из результатов измерений спектров прохождения и отражения света. При перпендикулярном падении света коэффициент прохождения  $D$  и коэффициент отражения  $R$  связаны следующими соотношениями:

$$D = \frac{(1 - R^2) e^{-kz}}{1 - R^2 e^{-2kz}}, \quad R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}; \quad (66.11)$$

при этом коэффициент поглощения

$$K = \frac{2\omega k}{c}. \quad (66.12)$$

## Б. ЭЛЕКТРОН-ФОТОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

### § 67. Введение

В следующих параграфах мы рассмотрим такие процессы взаимодействия, при которых поглощение фотонов переводит электроны в более высокие одночастичные состояния зонной модели. При этом мы сразу положим, что начальное состояние лежит в заполненной зоне (валентной зоне), а конечное — в пустой зоне (зоне проводимости). Мы рассмотрим, следовательно, оптическое поглощение в полупроводниках и изоляторах.

На рис. 70 показаны типичные экспериментальные результаты: рис. 70, а изображает спектр отражения германия в интервале от 0 до 20 эВ, оба других рисунка — вычисленные из результатов измерений спектра отражения функции  $\epsilon_1(\omega)$  и  $\epsilon_2(\omega)$ . Тот факт, что вещественная и мнимая части диэлектрической проницаемости

могут быть получены из одного экспериментально измеренного спектра, основан на соотношениях Крамерса — Кронига (66.7), (66.8). Они дают возможность определить одну функцию, если другая известна во всем спектральном интервале. Ср., например, [107].

Для нас, прежде всего, важен рис. 70, а, так как величина  $\epsilon_2$  является определяющей для поглощения. Из рисунка видно, что выше некоторой пороговой энергии лежит область сильного поглощения и сложной структуры, за которой поглощение плавно убывает. Спектр рис. 70, в характерен для всех полупроводников и изоляторов. Пороговая энергия соответствует расстоянию от максимума валентной зоны до минимума зоны проводимости (запрещенная зона). Это та минимальная энергия, которая должна быть сообщена электрону для того, чтобы он мог перейти в зону проводимости. Структура выше пороговой энергии определяется переходами с уровней валентной зоны в более высокие уровни зоны проводимости. Их вклад в  $\epsilon_2$  сильно зависит от того, где в зоне Бриллюэна лежат начальные и конечные состояния, насколько там велика плотность состояний, и от того, являются ли переходы между уровнями разрешенными или запрещенными симметрией решетки.

В простейшем случае, кроме фотона и электрона, в процессе взаимодействия не принимают участия никакие другие элементарные возбуждения (прямые переходы).

Из законов сохранения следует, что энергия возбуждения электрона  $E_e(\mathbf{k}_e) - E_a(\mathbf{k}_a)$  равна энергии поглощенного фотона  $\hbar\omega$  и что вектор  $\mathbf{k}_e - \mathbf{k}_a$  равен волновому вектору  $\mathbf{k}$  фотона. Так как в области рассматриваемых энергий (порядка эВ) волновые числа

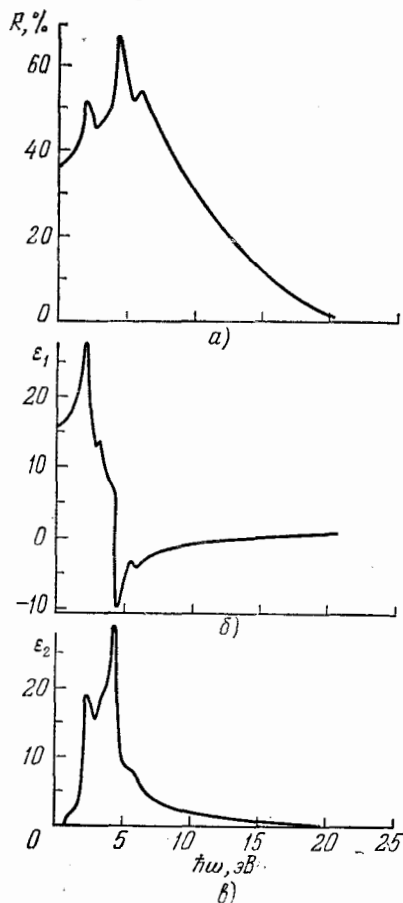


Рис. 70. Спектр отражения германия между 0 и 20 эВ и вычисленные из него спектры вещественной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости.

фотонов  $\kappa = \omega/c$  по порядку величины на множитель  $10^{-3}$  меньше размеров зоны Бриллюэна, то величиной  $\kappa$  можно пренебречь.

Электрон:  $\xrightarrow{k}$  Дырка:  $\xleftarrow{k}$  Фонон:  $\xrightarrow{q}$  Фотон:  $\xrightarrow{\kappa}$

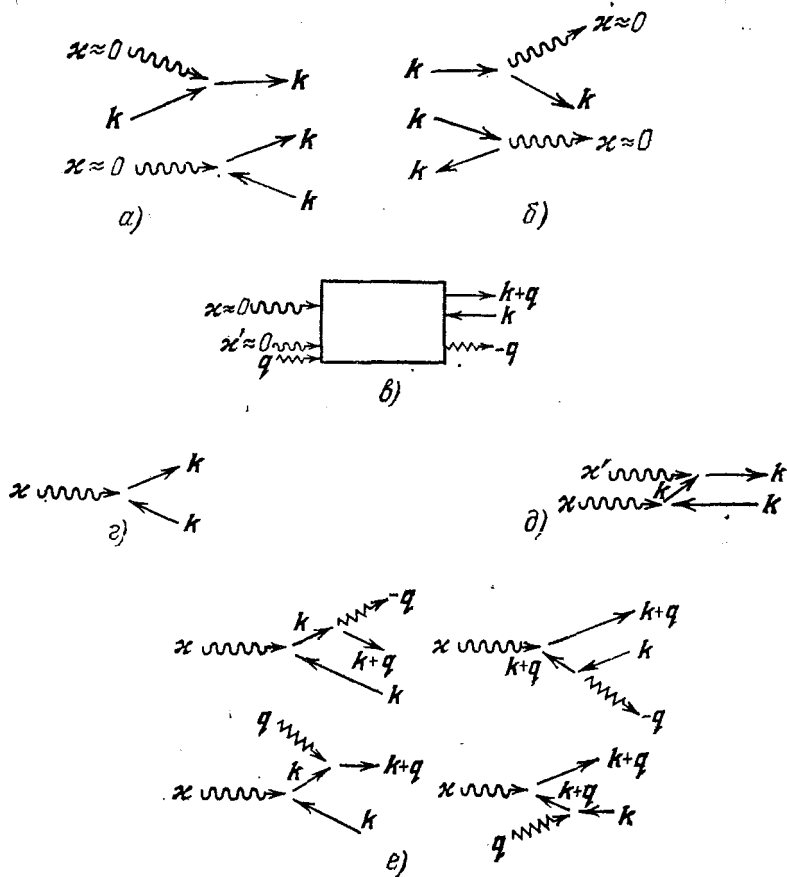


Рис. 71. Диаграммы электрон-фотонного взаимодействия. Единичные процессы а) поглощения, б) испускания фотона. в) Поглощение фотона при переходе электрона из состояния  $k$  в валентной зоне в состояние  $k+q$  зоны проводимости. Прямой переход: г)  $\kappa \approx 0$ ,  $q=0$  (однофотонное поглощение), д)  $\kappa \approx 0$ ,  $\kappa' \approx 0$ ,  $q=0$  (двухфотонное поглощение). е) Непрямой переход с участием фонона,  $\kappa \approx 0$ ,  $q \neq 0$ .

Поэтому при переходе можно принять сохраняющимся  $k$ . Такими переходами мы займемся в § 68.

Целесообразно, аналогично рис. 57, изобразить возможные процессы взаимодействия с помощью графиков (рис. 71).



Единичными процессами являются поглощение фотона при переходе электрона из валентной зоны в зону проводимости (при приближенно сохраняющемся  $k$ !) и обратное падение электрона при испускании фотона (излучающий переход). Эти процессы представлены на рис. 71, а, б.

Более общий процесс, которым мы займемся в следующих параграфах,— это переход электрона из состояния  $k$  в валентной зоне в состояние  $k+q$  зоны проводимости. При этом мы должны следить, чтобы выполнялись три следующих условия:

а) Переход должен быть единичным процессом или должен быть построен из единичных процессов (с виртуальными промежуточными состояниями).

б) Единичные процессы должны быть разрешенными симметрией.

в) Должны выполняться законы сохранения энергии и импульса, причем энергия должна сохраняться только для полного процесса, но не для отдельных его ступеней.

Если  $q=0$ , то возможны прямые переходы. Для определенных переходов при сохранении энергии и при выполнении правил отбора возможно последовательное поглощение двух фотонов. Этот случай мы обсудим в § 70.

Если  $q \neq 0$ , то закон сохранения импульса может выполняться, только если дополнительно поглощается фотон с импульсом  $q$  или испускается фотон с импульсом  $-q$  (рис. 71, в). Эти *непрямые* переходы мы рассмотрим в § 69.

В § 71 мы рассмотрим взаимодействие, которого мы до сих пор не касались, электрона с дыркой, оставленной им в валентной зоне, т. е. экситонные эффекты в спектрах поглощения.

В § 68—71 мы еще не сможем провести сравнение теоретических результатов с экспериментом, так как все названные процессы совместно влияют на вид спектров поглощения и спектров отражения, поэтому сравнению с экспериментом посвящен § 72.

Во всех этих процессах поглощения мы не рассмотрели случай, когда электрон переходит из начального состояния в конечное, оставаясь в одной и той же зоне. Этот процесс, возможный в металлах и полупроводниках, требует для рассмотрения других методов. Мы рассмотрим его как проблему переноса: как поведение электронного газа в высокочастотном электрическом поле. Полученную отсюда высокочастотную проводимость мы свяжем с диэлектрической проницаемостью. Это будет сделано в § 73.

На оптические спектры могут влиять внешние параметры. Один из наиболее выраженных эффектов — изменение электронных переходов из-за изменения зонной структуры в магнитном поле (§ 8). Мы обсудим эти явления *магнетопоглощения* и *-отражения* в § 74 и *магнетооптику свободных носителей* в § 75.

### § 68. Прямые переходы

В качестве простейшего процесса взаимодействия рассмотрим в настоящем параграфе поглощение фотона электроном. Электроны при этом изменяют свою энергию и свой импульс на энергию и импульс фотона. Целью параграфа является определение коэффициента поглощения, в частности мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости, в результате таких элементарных процессов.

Коэффициент поглощения определяется как частное от деления энергии, поглощенной единицей объема в единицу времени, на падающую энергию. Пусть  $W(\omega)$  — число фотонов, поглощенных единицей объема в единицу времени, тогда  $\hbar\omega W(\omega)$  есть поглощенная энергия.

Падающую световую волну выразим через ее вектор-потенциал:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = A_0 e^{i(\mathbf{x} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + \text{комп. сопр.} \quad (68.1)$$

Падающая на единицу поверхности в единицу времени энергия получается как произведение плотности энергии  $u = (\epsilon E^2 + H^2)/8\pi$  на скорость света в среде  $v = c/n$ . Тогда

$$K = \frac{4\pi c \hbar}{n\omega A_0^2} W(\omega), \quad (68.2)$$

или для мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости с учетом (66.9) и (66.12)

$$\epsilon_2 = \frac{4\pi c^2 \hbar}{\omega^2 A_0^2} W(\omega). \quad (68.3)$$

Для вычисления функции  $W(\omega)$  будем исходить из уравнения Шредингера

$$\left[ \frac{1}{2m} \left( \mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi = i\hbar \dot{\psi}; \quad (68.4)$$

здесь  $\mathbf{p}$  — оператор импульса —  $i\hbar \text{grad}$ . Оператор Гамильтона представляется как сумма невозмущенной части  $H_0$  и некоторого возмущения  $H'$ :

$$H = H_0 + H', \quad H' = \frac{e}{mc} \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}; \quad (68.5)$$

при этом мы член  $(e^2/2mc^2) A^2$  опустили, как малый по сравнению с  $H'$ .

Разложим теперь  $\psi$  по решениям невозмущенной задачи  $H_0 \psi_0 = i\hbar \dot{\psi}_0$ :

$$\psi = \sum_{n\mathbf{k}} a_n(\mathbf{k}, t) e^{-i/\hbar E_n(\mathbf{k}) t} |n, \mathbf{k}\rangle. \quad (68.6)$$

При этом  $|n, \mathbf{k}\rangle$  означает функцию Блоха  $\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ .

Подстановка (68.6) и (68.4) и умножение на  $\exp((i/\hbar) E_m \times \times (\mathbf{k}') t) \langle m \mathbf{k}' |$  дает

$$\dot{a}_m(\mathbf{k}', t) = \frac{1}{i\hbar} \sum_{n\mathbf{k}} a_n(\mathbf{k}, t) e^{\frac{i}{\hbar} (E_m(\mathbf{k}') - E_n(\mathbf{k})) t} \langle m, \mathbf{k}' | H' | n, \mathbf{k} \rangle. \quad (68.7)$$

Пусть теперь  $a_j(\mathbf{k}, 0) = 1$ , а все другие  $a_n(\mathbf{k}, 0) = 0$ . То есть в момент времени  $t = 0$  электрон, описываемый уравнением (68.4), находится в состоянии  $\mathbf{k}$  в  $j$ -й зоне. Тогда вероятность  $W(j, \mathbf{k}, j', \mathbf{k}', \omega, t)$  встретить его в момент времени  $t$  в состоянии  $|j', \mathbf{k}'\rangle$  будет равна  $|a_{j'}(\mathbf{k}', t)|^2$ . В первом приближении

$$\dot{a}_{j'}^{(1)}(\mathbf{k}', t) = \frac{1}{i\hbar} e^{\frac{i}{\hbar} (E_{j'}(\mathbf{k}') - E_j(\mathbf{k})) t} \langle j', \mathbf{k}' | H' | j, \mathbf{k} \rangle, \quad (68.8)$$

$$W(j, \mathbf{k}, j', \mathbf{k}', \omega, t) = -\frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t e^{\frac{i}{\hbar} (E_{j'}(\mathbf{k}') - E_j(\mathbf{k})) t'} \langle j', \mathbf{k}' | H' | j, \mathbf{k} \rangle dt' \right|^2. \quad (68.9)$$

Прежде всего рассмотрим подробнее матричный элемент, входящий в (68.9):

$$\langle j', \mathbf{k}' | H' | j, \mathbf{k} \rangle = \frac{e}{mc} \frac{\hbar}{i} A_0 \{ e^{-i\omega t} \langle j', \mathbf{k}' | e^{i\mathbf{x} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{e} \cdot \text{grad} | j, \mathbf{k} \rangle + e^{i\omega t} \langle j', \mathbf{k}' | e^{-i\mathbf{x} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{e} \cdot \text{grad} | j, \mathbf{k} \rangle \}. \quad (68.10)$$

Далее мы увидим, что только первый член вносит вклад в поглощение. Поэтому мы пока не будем рассматривать второй член. В первом члене разобьем интегрирование на интегралы по отдельным ячейкам Вигнера—Зейтца. Так как значения блоховской функции в эквивалентных точках двух ячеек Вигнера—Зейтца отличаются только множителем  $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_l)$ , то выражение

$$\langle \dots | \dots | \dots \rangle = \langle \dots | \dots | \dots \rangle_{\text{WSZ}} \cdot \sum_l e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{x} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{R}_l}. \quad (68.11)$$

Последняя сумма только тогда отлична от нуля, когда вектор  $\mathbf{k} + \mathbf{x} - \mathbf{k}'$  равен вектору обратной решетки. Так как  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{k}'$  лежат в зоне Бриллюэна, а вектор фотона  $\mathbf{x}$  очень мал по сравнению с каждым вектором  $\mathbf{K}_j$ , то

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{x} \quad (68.12)$$

является выражением сохранения волнового вектора или импульса при переходе.

Изменение импульса электрона от  $\mathbf{k}$  до  $\mathbf{k}'$  мало. Как мы уже ранее отмечали,  $\mathbf{x}$ -вектор света меньше в  $10^{-3}$  обратного вектора решетки. Поэтому с хорошим приближением мы можем считать

$$\mathbf{x} = 0, \quad \mathbf{k} = \mathbf{k}'. \quad (68.13)$$

То есть переход происходит при сохранении  $\mathbf{k}$ -вектора электрона (*прямой переход*).

Тогда (68.9) будет

$$W(j, j', \mathbf{k}, \omega, t) = -\frac{e^2 A_0^2}{m^2 c^2} \left| M_{jj'}(\mathbf{k}) \int_0^t e^{\frac{i}{\hbar} (E_{j'}(\mathbf{k}) - E_j(\mathbf{k}) - \hbar\omega) t'} dt' \right|^2, \quad (68.14)$$

где  $M_{jj'}(\mathbf{k})$  есть матричный элемент (68.11). Для интеграла в (68.14) находим

$$-\left| \int_0^t \dots dt' \right|^2 = \frac{\sin^2 xt}{x^2} \approx \pi t \delta(x) = 2\pi \hbar t \delta(2\hbar x), \quad (68.15)$$

$$x = \frac{E_j - E_{j'} - \hbar\omega}{2\hbar}.$$

Последнее преобразование (введение  $\delta$ -функции) имеет смысл только при больших  $t$ . Тогда получим

$$W(j, j', \mathbf{k}, \omega, t) = \frac{e^2 A_0^2}{m^2 c^2} |M_{jj'}(\mathbf{k})|^2 2\pi \hbar t \delta(E_{j'}(\mathbf{k}) - E_j(\mathbf{k}) - \hbar\omega). \quad (68.16)$$

$\delta$ -функция в (68.16) означает, что при переходе наряду с импульсом сохраняется и энергия:

$$E_{j'}(\mathbf{k}) = E_j(\mathbf{k}) + \hbar\omega. \quad (68.17)$$

Если бы мы рассмотрели в (68.10) второй член, то в (68.17) стояло бы  $-\hbar\omega$  вместо  $+\hbar\omega$ . Этот член, следовательно, описывает индуцированное испускание фотона при переходе.

Общее число переходов в единицу времени на единицу объема может быть получено из (68.16). Для этого (68.16) надо разделить на  $t$ , просуммировать по всем  $j$  (заполненные зоны) и  $j'$  (свободные зоны) и проинтегрировать по зоне Бриллюэна:

$$W(\omega) = \sum_{jj'} \frac{1}{t} \frac{2}{(2\pi)^3} \int W(j, j', \mathbf{k}, \omega, t) d\tau_{\mathbf{k}}. \quad (68.18)$$

Тогда окончательно получим

$$\epsilon_2 = \frac{8\pi^2 e^2 \hbar^2}{m^2 \omega^2} \times \\ \times \sum_{jj'} \frac{2}{(2\pi)^3} \int |\langle j', \mathbf{k} | \mathbf{e} \cdot \text{grad} | j, \mathbf{k} \rangle|^2 \delta(E_{j'}(\mathbf{k}) - E_j(\mathbf{k}) - \hbar\omega) d\tau_{\mathbf{k}}. \quad (68.19)$$

Это выражение мы еще преобразуем, используя (22.4):

$$\epsilon_2 = \frac{8\pi^2 e^2 \hbar^2}{m^2 \omega^2} \sum_{jj'} \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{E_{j'} - E_j = \hbar\omega} |\langle j', \mathbf{k} | \mathbf{e} \cdot \text{grad} | j, \mathbf{k} \rangle|^2 \times \\ \times \frac{df}{|\text{grad}_{\mathbf{k}}(E_{j'}(\mathbf{k}) - E_j(\mathbf{k}))|}. \quad (68.20)$$

Часто используется приближение, исходящее из предположения, что матричный элемент мало зависит от  $\mathbf{k}$ . Тогда его можно вывести за знак интеграла. Остается интеграл, который отличается от плотности состояний (22.4) только тем, что вместо функции зонной структуры  $E_j(\mathbf{k})$  стоит разность двух таких функций. Этот интеграл обозначают как *комбинированную плотность состояний*  $z_{jj'}(\omega)$ . Она дает число пар состояний в зонах  $j$  и  $j'$ , которые отличаются друг от друга на заданную энергию  $\hbar\omega$ . В этом приближении мы получаем

$$\varepsilon_2 = \frac{8\pi^2 e^2 \hbar^2}{m^2 \omega^2} \sum_{jj'} |\langle j', \mathbf{k} | \mathbf{e} \cdot \text{grad} | j, \mathbf{k} \rangle|^2 z_{jj'}(\omega). \quad (68.21)$$

Обсуждая вопрос о пределах применимости уравнения (68.21), надо еще отметить, что мы предположили, что все состояния в зоне  $j$  заняты и все состояния в зоне  $j'$  свободны. Если это не имеет места, то надо в соответствующей форме ввести вероятности заполнения состояний в обеих зонах.

Особенно важны переходы между максимумом валентной зоны полупроводника и минимумом его зоны проводимости. Это — переходы с наинизшей энергией в спектре поглощения, и если не имеют места не прямые переходы (§ 69), то они определяют форму края поглощения.

Предположим, что мы можем описать экстремумы с помощью эффективной массы:

$$\hbar\omega = E_{j'}(\mathbf{k}) - E_j(\mathbf{k}) = E_G + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{j'}} + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_j} = E_G + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{\text{комб}}}. \quad (68.22)$$

Тогда согласно (22.4) и (6.12) находим для комбинированной плотности состояний

$$z_{jj'}(\omega) = \frac{4\pi}{\hbar^3} (2m_{\text{комб}})^{3/2} (\hbar\omega - E_G)^{1/2}. \quad (68.23)$$

Для того чтобы найти зависимость матричного элемента в (68.21) от энергии, подставим блоховские функции:

$$\begin{aligned} \langle j', \mathbf{k} | \mathbf{e} \cdot \text{grad} | j, \mathbf{k} \rangle &= \int u_{j'}^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{e} \cdot \text{grad} (u_j(\mathbf{k}, \mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}) d\tau = \\ &= \int u_{j'}^* \mathbf{e} \cdot \text{grad} u_j d\tau + i \mathbf{e} \cdot \mathbf{k} \int u_{j'}^* u_j d\tau \equiv M_{j'j} + i \mathbf{e} \cdot \mathbf{k} \bar{M}_{j'j}. \end{aligned} \quad (68.24)$$

Вторым слагаемым по сравнению с первым, как правило, можно пренебречь. Оно было бы нулем, если бы при переходе  $\mathbf{k}$ -вектор точно сохранялся (ортогональность функций Блоха при одинаковом  $\mathbf{k}$  и различных  $j$ ).

При этом мы, однако, не исследовали, будут ли, по соображениям симметрии начальных и конечных состояний, переходы, обусловленные матричным элементом  $M_{j'j}$ , вообще разрешенными

или, из соображений симметрии, окажется, что  $M_{j'j}$  должен исчезнуть. В последнем случае (*запрещенные переходы*) как раз матричный элемент  $\overline{M}_{j'j}$  в (68.24) будет играть роль.

Легко можно получить зависимость  $\varepsilon_2$  от энергии для разрешенных и запрещенных переходов. Для запрещенных переходов заменим величину  $k$  по (68.22) на  $((2m_{\text{комб}}/\hbar^2)(\hbar\omega - E_G))^{1/2}$ . Тогда для *разрешенных переходов*

$$\varepsilon_2 \sim (\hbar\omega)^{-2} |M_{j'j}|^2 (\hbar\omega - E_G)^{1/2}, \quad (68.25)$$

а для *запрещенных переходов*

$$\varepsilon_2 \sim (\hbar\omega)^{-2} |\overline{M}_{j'j}|^2 (\hbar\omega - E_G)^{3/2}. \quad (68.26)$$

Наряду с существованием края поглощения, т. е. пороговой энергии поглощения при прямых переходах, спектры поглощения полупроводников и изоляторов отличаются отчетливой структурой. На рис. 70 приведен такой пример. Эту структуру, конечно, нельзя объяснить сильной зависимостью матричного элемента от энергии (хотя этот множитель и может иметь отчетливую зависимость от энергии). Всегда, если начальное или конечное состояние перехода лежит в области энергий, где перекрываются частично валентная зона и зона проводимости, комбинированная плотность состояний сильно зависит от энергии перехода.

Из уравнения (68.20) видно, что подынтегральная функция комбинированной плотности состояний имеет сингулярные точки всегда, когда  $\text{grad}_k (E_{j'}(k) - E_j(k)) = 0$ . Это, во всяком случае, имеет место при переходах между экстремумами в зонах, когда равны нулю градиенты обеих энергий. Условие, конечно, тоже выполнено, если градиенты обоих термов, разделенных величиной энергии поглощения, равны:  $\text{grad}_k E_{j'}(k) = \text{grad}_k E_j(k)$ . Эти условия, однако, не означают, что в критических точках становится бесконечно большой комбинированная плотность состояний. Можно показать, что в каждой критической точке возникают изломы спектра, т. е. скачки первой производной от  $z_{jj'}(\omega)^{1/2}$ .

Разложим  $E_{j'}(k) - E_j(k)$  вблизи критической точки в ряд Тейлора и ограничимся первыми двумя не исчезающими членами разложения; тогда

$$E_{j'}(k) - E_j(k) = E_0 + \sum_i a_i (k_i - k_{0i})^2. \quad (68.27)$$

Здесь  $a_i$ , вообще говоря, не определены по величине и знаку. Если все  $a_i$  положительны и одинаковы, то (68.27) имеет вид (68.22). Край поглощения, соответствующий такой критической

<sup>1)</sup> См. более подробное изложение в книге: Бонч-Бруевич В. Л., Калашников С. Г. Физика полупроводников. — М.: Наука, 1977, с. 604. (Прим. ред.)

точке, имеет комбинированную плотность состояний  $z=0$  ниже  $E_0$  и  $z \sim (E - E_0)^{1/2}$  выше  $E_0$ . Такая же зависимость от энергии имеет место для положительных не равных  $a_i$ .

Другие критические точки возникают, когда все  $a_i$  отрицательны ( $z \sim (E_0 - E)^{1/2}$  ниже и  $z=0$  выше  $E_0$ ), когда два  $a_i$  отрицательны и одно положительно ( $z \sim \text{const} - (E_0 - E)^{1/2}$  ниже и  $z=0$  выше  $E_0$ ) и когда два значения  $a_i$  положительны и одно отрицательно ( $z = \text{const}$  ниже и  $z \sim \text{const} - (E - E_0)^{1/2}$  выше  $E_0$ ). Эти возможности вместе с обозначением критических точек (от  $M_0$  до  $M_3$ ) изображены на рис. 72.

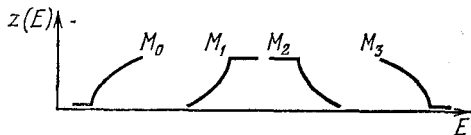


Рис. 72. Ход (комбинированной) плотности состояний вблизи критических точек.

Многочисленные критические точки, более существенно влияющие на спектр, чем другие зависимости от энергии, дают основание для сложной структуры спектра поглощения. Примеры этого мы рассмотрим в § 72.

## § 69. Непрямые переходы

Прямыми переходами определяется край поглощения в изоляторах или полупроводниках только в том случае, когда максимум в валентной зоне и минимум в зоне проводимости расположены в одной  $k$ -точке. Во многих твердых телах это, однако, не имеет места. Примером этого является зонная структура кремния, изображенная на рис. 37. Из него видно, что максимумы валентной зоны лежат в точках  $\Gamma$ , а минимумы зоны проводимости — на осях  $\Delta$ .

Между этими экстремумами также возможны переходы, так что в спектре поглощения до «прямого края поглощения» имеет место другой тип поглощения. Согласно результатам предыдущего параграфа, ответственным за это не может быть одноступенчатый процесс поглощения фотона, так как при этом не может выполняться закон сохранения импульса. Изменение импульса электрона будет связано с дополнительным поглощением или испусканием фонона. Если  $q$  — волновой вектор, а  $\hbar\omega_q$  — энергия фонона, то закон сохранения импульса и энергии имеет вид

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{x} \pm \mathbf{q}, \quad E(\mathbf{k}') = E(\mathbf{k}) + \hbar\omega \pm \hbar\omega_q. \quad (69.1)$$

Знак плюс соответствует поглощению, минус — испусканию фонона.

Используем формализм предыдущего параграфа. Оператор энергии возмущения содержит теперь два члена:

$$H' = H'_x + H'_q. \quad (69.2)$$

Здесь первое слагаемое есть (68.5). Для второго слагаемого используем (49.9), т. е. ограничимся  $LA$ -фононами. Основной вклад в энергию перехода поставляет фотон, а в изменение импульса электрона — фотон.

В дальнейшем нас будут интересовать двухступенчатые процессы. На одной ступени электрон меняет свое состояние в результате поглощения фотона, на другой — в результате поглощения или испускания фонона. Промежуточное состояние — виртуальное. Оно протекает в столь короткий промежуток времени, что для него не должен выполняться закон сохранения энергии. Только для полного процесса энергия сохраняется. В противоположность этому, закон сохранения импульса должен выполняться для каждой ступени в отдельности.

Мы начнем с общего формализма:  $H'_x$  имеет вид

$$H'_x = \frac{e\hbar}{imc} A_0 e^{-i\omega t} \mathbf{e} \cdot \text{grad}. \quad (69.3)$$

Это следует из (68.5), если мы сделаем предположение, что фотоны только *поглощаются*, и положим  $\kappa$  равным нулю.

Из (49.9) следует, что

$$H'_q = M_{kq} (a_{-q}^+ e^{i\omega_q t} + a_q e^{-i\omega_q t}) c_{k+q}^+ c_k, \quad (69.4)$$

при этом мы выразили в явном виде зависимость  $a^+$  и  $a$  от времени. Это необходимо было сделать, так как  $H'_q$  используется во временном уравнении Шредингера. Оставшиеся не зависящие от времени операторы  $a_0^+$  и  $a_0$  действуют на вектор состояния фононов так же, как  $a^+$  и  $a$ , поэтому они приводят к тем же матричным элементам (49.12) и (49.13).

Для описания двухступенчатых процессов необходимо теорию возмущений использовать во втором приближении. Для этого воспользуемся (68.7). Пусть опять в момент времени  $t=0$   $a_j=1$ , а все остальные  $a_n=0$ . Положим в момент времени  $t$

$$a_j(\mathbf{k}, t) = 1 + a_j^{(1)} + a_j^{(2)} + \dots, \quad a_n(\mathbf{k}, t) = a_n^{(1)} + a_n^{(2)} + \dots \quad (n \neq j). \quad (69.5)$$

При этом каждый член суммы по порядку величины в  $H'$  раз меньше предшествующего. Согласно (69.3), (69.4) мы можем  $H'$  в (69.2) записать в виде  $H' = \sum_i H'_i e^{-i\omega_i t}$ . Подставляя (69.5) в (68.7) и сравнивая в левой и правой частях члены одинакового



порядка, получим

$$\begin{aligned} \dot{a}_n^{(1)}(\mathbf{k}'', t) &= \frac{1}{i\hbar} \sum_i e^{\frac{i}{\hbar} (E_n(\mathbf{k}'') - E_j(\mathbf{k}) - \hbar\omega_i) t} \langle n, \mathbf{k}'' | H'_i | j, \mathbf{k} \rangle, \\ \dot{a}_{j'}^{(2)}(\mathbf{k}', t) &= \frac{1}{i\hbar} \sum_{i'} \sum_{n\mathbf{k}''} a_n^{(1)}(\mathbf{k}'', t) e^{\frac{i}{\hbar} (E_{j'}(\mathbf{k}') - E_n(\mathbf{k}'') - \hbar\omega_{i'}) t} \langle j', \mathbf{k}' | H'_{i'} | n, \mathbf{k}'' \rangle. \end{aligned} \quad (69.6)$$

$$(69.7)$$

Интегрируя (69.6), определим  $a_n^{(1)}$ . Подставляя результат в (69.7), получим двухчленное выражение, в котором каждый член зависит от времени экспоненциально:  $\exp(i/\hbar) \Delta E t$ . Интегрирование по времени опять-таки просто, и в результате мы в сокращенной записи получим

$$\begin{aligned} a_e^{(2)}(\mathbf{k}_e, t) &= \sum_{z, i, i'} \frac{\langle e | H'_{i'} | z \rangle \langle z | H'_i | a \rangle}{E_z - E_a - E_i} \times \\ &\times \left\{ \frac{e^{\frac{i}{\hbar} (E_e - E_a - E_i - E_{i'}) t} - 1}{E_e - E_a - E_i - E_{i'}} - \frac{e^{\frac{i}{\hbar} (E_e - E_z - E_{i'}) t} - 1}{E_e - E_z - E_{i'}} \right\}. \end{aligned} \quad (69.8)$$

Здесь  $E_a$  и  $|a\rangle$  — энергия и волновая функция начального состояния электрона,  $E_e$  и  $|e\rangle$  — соответствующие величины конечного состояния,  $E_z$  и  $|z\rangle$  — промежуточного, виртуального, состояния<sup>1)</sup>,  $E_i$  и  $E_{i'}$  — энергии  $\hbar\omega_{i(i')}$ , соответствующие частотам  $\omega_{i(i')}$ .

Суммирование в (69.8) надо производить по всем возможным процессам одного промежуточного состояния и по всем возможным промежуточным состояниям. Для этого рассмотрим следующие возможности (рис. 73).

а) Электрон переходит из начального состояния в валентной зоне в промежуточное состояние с тем же  $\mathbf{k}_a$ , в наиболее глубокую или расположенную выше зону проводимости (прямой переход, связанный с поглощением фотона). Отсюда электрон, поглощая или испуская фотон с волновым вектором  $\mathbf{q} = \pm (\mathbf{k}_e - \mathbf{k}_a)$ , совершает второй переход в конечное состояние. Наиболее вероятным из этих возможных процессов будет тот, для которого энергия виртуального, промежуточного состояния расположена ближе всего к энергии конечного состояния. Мы будем поэтому в дальнейшем рассматривать в качестве промежуточного состояния только наиболее глубокую зону проводимости с заданным  $\mathbf{k}_a$ .

<sup>1)</sup>  $a$  — Ausgangszustand (нем.) — начальное состояние,  
 $e$  — Endzustand (нем.) — конечное состояние,  
 $z$  — Zwischenzustand (нем.) — промежуточное состояние.

(Прим. ред.)

б) Поглощение фотона происходит при волновом векторе конечного состояния электрона  $k'_e$ . Начальное и виртуальное конечное состояния связаны поглощением или испусканием фотона. Наибольшая вероятность перехода связана с процессом, при котором виртуальное и начальное состояния расположены в верхней валентной зоне.

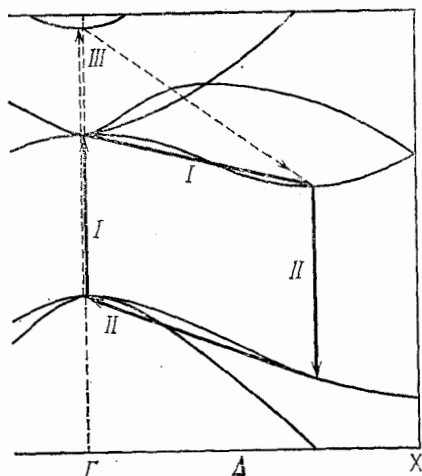


Рис. 73. Непрямые переходы в зонной структуре кремния (см. рис. 37). I: переход электрона, связанный с поглощением фотона, из валентной зоны в зону проводимости и следующий за ним переход внутри зоны проводимости при поглощении или испускании фотона. II: переход дырки, связанный с поглощением фотона, из зоны проводимости в валентную зону и следующий за ним переход дырки внутри валентной зоны при поглощении или испускании фотона. Переходы при участии более высоких зон (III) возможны, но приносят мало в поглощение.

Это рассмотрение сводит число процессов, которые должны учитываться в (69.8), к немногим. Сравним вначале оба члена в скобке справа. Знаменатель первого члена, при выполнении закона сохранения энергии, равен нулю. Квадрат модуля этого члена, как и в (68.15), дает  $\delta$ -функцию. Из-за резонансного знаменателя этот член всегда много больше второго, который может быть опущен. Квадрат модуля правой части (69.8) и дает как раз вероятность перехода. При возведении в квадрат правой части (69.8) надо брать квадраты отдельных слагаемых, относящихся к различным процессам, так как последние независимы. Это следует из того, что смешанные члены не дают в вероятности перехода слагаемые,

пропорциональные времени  $t$ . Таким образом, мы получим

$$|a_e^{(2)}(k_e, t)|^2 = \sum_{zli'} \frac{|\langle e | H'_i | z \rangle|^2 |\langle z | H'_i | a \rangle|^2}{(E_z - E_a - E_i)^2} 2\pi \hbar t \delta(E_e - E_a - E_i - E_v). \quad (69.9)$$

Полное число переходов, так же как в (68.18), получим делением на  $t$  и суммированием по всем начальным и конечным состояниям. При этом надо иметь в виду, что теперь  $k_e \neq k_a$ , поэтому надо интегрировать и по  $k_e$ , и по  $k_a$ . Тогда для мнимой части ком-

плексной диэлектрической проницаемости получим

$$\epsilon_2 = \sum_{III} \int z(\mathbf{k}_a) d\tau_{k_a} \int z(\mathbf{k}_e) d\tau_{k_e} \left\{ \frac{C_{ae}^{(пор)}}{\omega^2} \delta(E_e(\mathbf{k}_e) - E_a(\mathbf{k}_a) - \right. \\ \left. - \hbar\omega - \hbar\omega_q) + \frac{C_{ae}^{(исп)}}{\omega^2} \delta(E_e(\mathbf{k}_e) - E_a(\mathbf{k}_a) - \hbar\omega + \hbar\omega_q) \right\}. \quad (69.10)$$

Суммирование проводится в соответствии с двумя указанными возможностями (прямой переход при  $\mathbf{k}_e$  или при  $\mathbf{k}_a$ ). Множители  $C_{ae}$  содержат:

а) Квадрат матричного элемента для фононного перехода. Согласно (49.12) и (49.13) он пропорционален  $(1 - \bar{n}_{k+q}) \bar{n}_k \bar{n}_q$  для поглощения фонона и  $(1 - \bar{n}_{k+q}) \bar{n}_k (\bar{n}_q + 1)$  для испускания фонона. Если переход осуществляется из заполненной валентной зоны в пустую зону проводимости, то множители  $(1 - \bar{n}_{k+q}) \bar{n}_k$  разрешают только два перехода. При одном электрон в  $\mathbf{k}_a$  переходит из валентной зоны в зону проводимости, а затем, поглощая или испуская фонон, переходит в зоне проводимости в точку  $\mathbf{k}_e$ . В другом случае электрон в  $\mathbf{k}_e$  переходит из валентной зоны в зону проводимости; после этого другой электрон в валентной зоне рассеивается из  $\mathbf{k}_a$  в  $\mathbf{k}_e$ . Этот последний процесс можно также трактовать как переход дырки из  $\mathbf{k}_e$  в зоне проводимости в точку  $\mathbf{k}_a$  валентной зоны. Тогда это в точности обратный процесс первой из рассмотренных возможностей (рис. 73).

б) Энергетический знаменатель  $(E_z - E_a - \hbar\omega_i)$ . В соответствии со сказанным выше переход  $a \rightarrow z$  — всегда прямой переход; следовательно,  $(E_z - E_a)$  — энергия «края поглощения для прямого перехода» в точке  $\mathbf{k}_a$ , а  $\hbar\omega_i$  — энергия фотонов  $\hbar\omega$ . Непрямые переходы из-за своей относительно малой интенсивности существуют только в той области, где невозможны прямые переходы, т. е. ниже их края поглощения. Там, однако,  $\hbar\omega$  еще мало по сравнению с  $E_z - E_a$ , поэтому энергетический знаменатель не существует.

Остается рассмотреть множители  $\bar{n}_q$  и  $\bar{n}_{q+1}$  в  $C_{ea}^{(пор)}$  и  $C_{ea}^{(исп)}$ , которые существенны при низких температурах, когда  $\bar{n}_q \rightarrow 0$  и, следовательно,  $C_{ea}^{(пор)}$  тоже стремится к нулю. При этом остаются возможными лишь процессы испускания.

Интегрирования в (69.10) могут быть выполнены, если мы, как и в (68.23), предположим, что энергетические поверхности вблизи экстремумов в валентной зоне и зоне проводимости имеют параболический вид со скалярными эффективными массами. Если, далее, прямые переходы разрешены, то матричные элементы можно считать не зависящими от  $\mathbf{k}$  и их можно вынести из-под знака интеграла. Если переходы запрещены, то, согласно (68.24), под интегралом появляется дополнительный множитель  $k^2$ .

Объединяя все постоянные множители в  $C_{ae}$ , для разрешенных переходов получаем

$$\begin{aligned} \varepsilon_2 &= \sum_{III} \frac{C_{ae}}{\omega^2} \int dE_a \int dE_e V(E_V - E_a)(E_e - E_L) \times \\ &\quad \times \delta(E_e - E_a - \hbar\omega \pm \hbar\omega_q) = \\ &= \sum_{III} \frac{C_{ae}}{\omega^2} \int_{E_L}^{E_V + \hbar\omega \pm \hbar\omega_q} dE_e \sqrt{(E_e - E_L)(E_V + \hbar\omega \pm \hbar\omega_q - E_e)} = \\ &= \sum_{III} \frac{C_{ae}}{\omega^2} (\hbar\omega \pm \hbar\omega_q - E_G)^2. \end{aligned} \quad (69.11)$$

Таким образом, окончательно

$$\varepsilon_2 = C^{(\text{пор})} \omega^{-2} (\hbar\omega + \hbar\omega_q - E_G)^2 + C^{(\text{исп})} \omega^{-2} (\hbar\omega - \hbar\omega_q - E_G)^2. \quad (69.12)$$

Для запрещенных переходов в (69.12) стоит вместо квадратов третья степень от тех же скобок.  $E_G$  — разность энергий между экстремумами зон (ширина запрещенной зоны). Следует отметить, что члены в (69.12) только тогда отличны от нуля, когда скобки положительны, т. е. если  $\hbar\omega \pm \hbar\omega_q > E_G$ .

Примеры непрямых переходов в твердых телах рассматриваются в § 72.

## § 70. Двухфотонное поглощение

Следующий важный двухступенчатый процесс — поглощение двух фотонов.

На первой ступени электрон, поглощая фотон частоты  $\omega_1$  и поляризации  $\mathbf{e}_1$ , переходит в промежуточное, виртуальное состояние; на второй ступени он, поглощая второй фотон частоты  $\omega_2$  и поляризации  $\mathbf{e}_2$ , переходит в конечное состояние. Вероятность таких процессов очень мала, так что необходимы источники света высокой интенсивности (лазеры). Их значение заключается не в том, что, наряду с прямыми и непрямymi переходами, они дают еще один механизм поглощения, а, скорее, в том, что для двухфотонных процессов существуют, по сравнению с однофотонными, другие правила отбора. Переходы, которые не наблюдаются в нормальном спектре, могут быть измерены при двухфотонном поглощении.

Оператор Гамильтона равен в этом случае

$$H = \frac{1}{2m} \left( \mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A}_1 + \frac{e}{c} \mathbf{A}_2 \right)^2 + V(\mathbf{r}). \quad (70.1)$$

Пренебрегая, как в (68.5), членами  $\mathbf{A}_i^2$  по сравнению с  $\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}_i$ , получим для оператора возмущений

$$H' = \frac{e}{mc} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}_1 + \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}_2) + \frac{e^2}{mc^2} \mathbf{A}_1 \cdot \mathbf{A}_2. \quad (70.2)$$

Мы рассмотрим вначале два первых слагаемых правой части. В первом приближении теории возмущений они дают прямые переходы, связанные с поглощением одного из двух фотонов. Вероятность перехода в теории возмущений второго порядка получается по (69.9) с  $i, i' = 1, 2$  и  $\mathbf{k}_a = \mathbf{k}_z = \mathbf{k}_e$ . Имеем вероятность

$$W(a, e, \mathbf{k}, \omega, t) = \frac{e^4 A_{10}^2 A_{20}^2}{m^4 c^4} 2\pi \hbar t \delta(E_e(\mathbf{k}) - E_a(\mathbf{k}) - \hbar\omega_1 - \hbar\omega_2) \times \\ \times \left\{ \frac{|\langle e | \mathbf{e}_2 \cdot \mathbf{p} | z \rangle \langle z | \mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{p} | a \rangle|^2}{(E_z - E_a - \hbar\omega_1)^2} + \frac{|\langle e | \mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{p} | z \rangle \langle z | \mathbf{e}_2 \cdot \mathbf{p} | a \rangle|^2}{(E_z - E_a - \hbar\omega_2)^2} \right\}. \quad (70.3)$$

Поглощая один фотон, электрон переходит в промежуточное состояние, из которого он, поглощая второй фотон, переходит в конечное состояние. Возможны два процесса (70.3), различающиеся порядком поглощения фотонов. Закон сохранения энергии выполняется только для всего процесса в целом, закон сохранения волнового вектора выполняется для каждой ступени в отдельности.

Третий член в (70.2) приводит к двухфотонным процессам, если отказаться от предположения  $\mathbf{x}_1 = 0, \mathbf{x}_2 = 0$ , уже в первом приближении теории возмущений. В этом случае оператор возмущений

$$H' = \frac{e^2}{mc^2} A_{10} A_{20} \mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2 e^{i((\mathbf{x}_1 + \mathbf{x}_2) \cdot \mathbf{r} - (\omega_1 + \omega_2)t)} = \\ = \frac{e^2}{mc^2} A_{10} A_{20} \mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2 e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} \{1 + i(\mathbf{x}_1 + \mathbf{x}_2) \cdot \mathbf{r} + \dots\}. \quad (70.4)$$

Если образовать матричные элементы этого оператора на функциях Блоха, то в дипольном приближении ( $\mathbf{x}_i = 0$ ) он равен нулю. Второй член разложения (квадрупольное приближение) дает вероятность перехода, а следовательно и поглощения, пропорциональную

$$W^{A^2}(a, e, \mathbf{k}, \omega, t) \sim (\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2)^2 |\langle e | (\mathbf{x}_1 + \mathbf{x}_2) \cdot \mathbf{r} | a \rangle|^2. \quad (70.5)$$

Оценка показывает, что этот вклад мал по сравнению с тем, который определяется выражением (70.3), и, следовательно, мало добавляет к двухфотонному поглощению. В литературе поэтому рассматривается только процесс, определяемый выражением (70.3).

Для прямых переходов с участием одного фотона и двух фотонов правила отбора различны. Качественно это может быть легко понято при сравнении с переходами в свободном атоме. Для соответствующих переходов правила отбора требуют, чтобы квантовое число  $l$  менялось на  $\pm 1$ . Двухфотонные переходы состоят из двух однофотонных; правила отбора тогда имеют вид  $\Delta l = 0$  или  $\Delta l = 2$ . Таким образом, при одинаковом начальном состоянии оба процесса приводят к разным конечным состояниям. Соответствующие правила отбора между термами в зонной модели обсуждаются в Приложении Б.9.

К таким соображениям симметрии добавляется и то, что поляризация обоих фотонов может быть различна. В случае перехода (70.4), которым мы дальше заниматься не будем, сразу видно, что из-за множителя  $e_1 \cdot e_2$  возникает различная зависимость от поляризации. При переходах, соответствующих выражению (70.3), зависимость от поляризации более сложная. Можно показать, что, например, при переходе  $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1'$  поляризация должна учитываться посредством множителя  $(e_1 \cdot e_2)^2$ , а при переходе  $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_{15}'$  — посредством множителя  $(e_1 \times e_2)^2$  (обозначение переходов см. Приложение Б.9). Один переход, таким образом, запрещен при  $e_1 \perp e_2$ , другой — при  $e_1 \parallel e_2$ . Используя свет различной поляризации, можно определить симметрии, связанные с двухфотонными переходами. Более подробное изложение двухфотонных переходов и литературу к ним можно найти, например, у Фрëлиха [58.X]. Одно экспериментальное достижение мы обсудим в § 72.

В этом параграфе мы ограничились рассмотрением случая, когда оба фотона, участвующие в двухступенчатом процессе, поглощаются. Наряду с этим интересны процессы, в которых один фотон поглощается, а другой испускается. Это — процессы неупругого рассеяния света веществом (*раман-эффект*, или комбинационное рассеяние света). Так как раман-эффект обычно связан с фотон-фонным взаимодействием, он будет рассмотрен только в § 79.

## § 71. Экситонное поглощение

В трех последних параграфах мы рассматривали процессы, которые сопровождалось образованием электронно-дырочной пары. При этом мы предполагали, что между электроном и дыркой отсутствует какое-либо взаимодействие. Это оправдано, когда передаваемая энергия существенно больше пороговой энергии  $E_G$ , так как в этом случае электрон и дырка обладают большой кинетической энергией. В то же время вблизи края поглощения  $E_G$  взаимодействие электрона и дырки может играть существенную роль.

К этому следует добавить, что мы не учитывали, что как при прямых, так и непрямых переходах электрон и дырка в момент их образования находятся в одной точке пространства.

Взаимодействие и пространственная корреляция в электронно-дырочной паре ведут к образованию *экситона* (гл. VII). Таким образом, в этом параграфе мы будем рассматривать экситонные эффекты в спектре поглощения твердого тела. При этом мы не будем учитывать возможность образования поляритонов, рассмотренных в § 65. Другими словами, мы будем считать, что экситоны из-за своей связи с колебаниями решетки или примесями распадаются так быстро, что именно образование экситонов связано с истинным механизмом поглощения.

Будем исходить из формализма гл. VII. Там мы использовали определитель Слэтера  $\Phi_{ck_e, vk_h}$ , который описывает дырку  $|vk_h\rangle$  в обычно заполненной валентной зоне ( $v$ ) и электрон  $|ck_e\rangle$  в обычно пустой зоне проводимости ( $c$ ). Волновую функцию экситона  $\Psi_K$  мы образовывали суперпозицией таких определителей с фиксированным значением  $K = k_e - k_h$ :

$$\Psi_K = \sum_{k_e} A_{k_e, k_e - K} \Phi_{k_e, k_e - K}. \quad (71.1)$$

Фурье-преобразование величин  $A$

$$U_K(\beta) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k_e} A_{k_e, k_e - K} e^{ik_e \cdot \beta} \quad (71.2)$$

приводит к волновой функции экситона (44.5) и (44.3):

$$\Psi_K = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{k_e} \sum_{\beta} U_K(\beta) e^{-ik_e \cdot \beta} \Phi(k_e - K, k_e) \quad (71.3)$$

или, наконец, с  $\Phi(K, \beta) = (1/\sqrt{N}) \sum_{k_e} e^{-ik_e \cdot \beta} \Phi(k_e - K, k_e)$

$$\Psi_K = \sum_{\beta} U_K(\beta) \Phi(K, \beta). \quad (71.4)$$

Для экситонов Ванье требовались дальнейшие преобразования, которые приводили к уравнению Шредингера (45.8) для относительного движения электрона и дырки.

Для *прямых переходов* волновые векторы электрона и дырки равны, поэтому  $K = 0$ . Дальнейшие преобразования в § 45, которые вели от  $U$  через  $F$  к функции  $F'$ , излишни, так как все три функции теперь одинаковы. Волновая функция (71.4) и уравнение Шредингера (45.8) приобретают вид

$$\Psi_0 = \sum_{\beta} U_0(\beta) \Phi(0, \beta), \quad \left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta - \frac{e^2}{\beta} \right) U_0 = (E - E_G) U_0. \quad (71.5)$$

Отличие по сравнению с теорией процессов поглощения без учета электронно-дырочного взаимодействия заключается только в том, что вместо матричных элементов  $\langle ck | e \cdot p | vk \rangle$  для прямого перехода необходимо теперь рассмотреть матричные элементы

$$\int \Psi_0 e \cdot p_i \Phi_0 d\tau_1 \dots d\tau_N. \quad (71.6)$$

Здесь  $\Psi_0$  — волновая функция экситона с  $K = 0$  (71.5) и  $\Phi_0$  — волновая функция основного состояния (заполненная валентная зона и пустая зона проводимости). В результате получим

выражение

$$\int \Psi_0 \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} \Phi_0 d\tau_1 \dots d\tau_N = \sum_k A_{k,k} \langle \mathbf{ck} | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | \mathbf{vk} \rangle = \\ = \sum_k A_{k,k} (M_{cv} + i \mathbf{e} \cdot \mathbf{k} \bar{M}_{cv}), \quad (71.7)$$

в котором из-за нормировки собственных функций от многократного интеграла останется только интеграл по координатам одного электрона. Последнее преобразование в (71.7) следует из уравнения (68.24). Ограничимся рассмотрением переходов из области вблизи максимума изотропной параболической валентной зоны в соответствующую зону проводимости. Будем считать, что в сумме (71.7) существуют только  $\mathbf{k}$  вблизи точки  $\mathbf{k}=0$ ; тогда можно вынести матричные элементы из-под знака суммы (это можно, конечно, сделать и без специальных оговорок, если доказать в общем случае, что матричные элементы не зависят от  $\mathbf{k}$ ). Мы получим тогда

$$\int \Psi_0 \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} \Phi_0 d\tau_1 \dots d\tau_N = M_{cv} \sum_k A_{k,k} + i \bar{M}_{cv} \sum_k A_{k,k} \mathbf{e} \cdot \mathbf{k}, \quad (71.8)$$

или, используя (71.2),

$$\frac{1}{V^N} \int \Psi_0 \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} \Phi_0 d\tau_1 \dots d\tau_N = M_{cv} U_0(\beta) + \bar{M}_{cv} \mathbf{e} \cdot \text{grad}_\beta U_0(\beta) \Big|_{\beta=0}. \quad (71.9)$$

Это выражение отличается от (68.24) только множителями при матричных элементах. Из (68.24) следовало, что первый член описывает разрешенные, а второй член — запрещенные переходы. Так как в конечных формулах стоит квадрат модуля матричного элемента, то мы сразу можем написать для мнимой части диэлектрической проницаемости

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_2^0 |U_0(0)|^2 \quad \text{для разрешенных переходов,} \\ = \varepsilon_2^0 |\mathbf{e} \cdot \nabla_\beta U_0(\beta)|_{\beta=0}|^2 \quad \text{для запрещенных переходов.} \quad (71.10)$$

Для обоих поправочных множителей мы использовали функцию  $U_0(\beta)$  и ее производную при  $\beta=0$ .  $U$  — решение уравнения Шредингера (71.6), которое нам известно из рассмотрения атома водорода. Используя его, получим для дискретного спектра экситона<sup>1)</sup>

$$|U_0(0)|^2 = \frac{1}{a_0^3 n^3 \pi}, \quad |\mathbf{e} \cdot \nabla_\beta U_0(\beta)|_{\beta=0}|^2 = \frac{(n^2-1)}{a_0^5 n^5 \pi}, \quad (71.11)$$

где  $a_0$  — радиус Бора (в среде с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon$ ). При этом поправочный множитель отличен от нуля для раз-

<sup>1)</sup> Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. — М.: Наука, 1974, § 36. (Прим. ред.)



решенных переходов только для  $s$ -экситонов, а для запрещенных переходов — только для  $p$ -экситонов.

Таким образом, краю поглощения предшествует линейчатый спектр, который в одном случае дает все  $s$ -переходы, в другом —  $p$ -переходы (начиная с  $n=2$ ).

Поправочные множители меняют также спектр поглощения и выше края поглощения. Здесь следует для  $U_0$  использовать волновые функции непрерывного спектра<sup>1)</sup>. Мы получим

$$|U_0(0)|^2 = \frac{\gamma e^\gamma}{\sinh \gamma}, \quad |e \cdot \nabla_\beta U_0(\beta)|_{\beta=0}^2 = \frac{\gamma e^\gamma}{\sinh \gamma} \left(1 + \frac{\gamma^2}{\pi^2}\right), \quad (71.12)$$

$$\gamma = \sqrt{\frac{\pi^2 R}{E - E_G}}, \quad R = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \varepsilon^2}.$$

Если мы здесь говорим о  $s$ -и  $p$ -экситонах, то имеем в виду симметрию функции  $U_0$ . Для определения симметрии полной экситонной волновой функции (71.5) необходимо учесть трансформационные свойства  $\Phi(0, \beta)$ . Эта функция построена из определителей Слэтера, в которых одна блоховская функция  $|v\mathbf{k}\rangle$  заменена на  $|c\mathbf{k}\rangle$ . Она преобразуется как произведение представлений функций Блоха электрона и дырки (ср. с Приложением Б). Если мы комбинируем электроны и дырки заданной симметрии посредством «объединяющей функции»  $U_0$ , то свойства симметрии экситонного состояния определяются разложением

$$\Gamma_\alpha (\text{электрон}) \times \Gamma_\beta (\text{дырка}) \times \Gamma_\gamma (\text{объединяющая функция}) = \sum_\delta g_{\alpha\beta\gamma\delta} \Gamma_\delta (\text{экситон}). \quad (71.13)$$

Такое рассмотрение существенно в общем случае для определения правил отбора.

Если подставим (71.12) в (71.10), то найдем сильный рост  $\varepsilon_2$  при  $E \approx E_G$ . При растущем  $E$  поправочные множители (71.12) стремятся к 1; это представляется естественным, так как влияние взаимодействия электрона и дырки должно уменьшаться при повышении их кинетической энергии. Следует, однако, отметить, что использованное нами приближение эффективных масс справедливо только вблизи  $E_G$ . Только в этом приближении электроны в зоне проводимости твердого тела сходны со свободными электронами. Экситонные эффекты наблюдаются в  $\varepsilon_2$ -спектре и для энергий  $E \gg E_G$ , хотя наиболее сильно они проявляются в критических точках  $\varepsilon_2$ -спектра.

Рассмотрим еще кратко не прямые экситонные переходы, причем ограничимся несколькими замечаниями. Энергия непрямого экситона (электронный переход из точки максимума  $\mathbf{k}=0$  параболического

<sup>1)</sup> Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. — М.: Наука, 1974, § 136. (Прим. ред.)

ческой валентной зоны в точку минимума  $k = k_0$  параболической зоны проводимости) равна

$$E = E_G - \frac{R}{n^2} + \frac{\hbar^2}{2M} (K - k_0)^2. \quad (71.14)$$

Здесь  $E_G$  — непрямая запрещенная зона.  $M$  и  $R$  определяются эффективными массами обоих экстремумов. Подобно тому, как в § 69, мы должны с учетом закона сохранения энергии просуммировать по всем возможным  $K$ . Тогда поглощение будет пропорционально

$$\begin{aligned} \int z(K) \delta \left( \hbar\omega - E_G + \frac{R}{n^2} - \frac{\hbar^2}{2M} (K - k_0)^2 \pm \hbar\omega_q \right) d\tau_k &\sim \\ &\sim \int \sqrt{E - \left( E_G - \frac{R}{n^2} \right)} \delta(\hbar\omega - E \pm \hbar\omega_q) dE \sim \\ &\sim \sqrt{\hbar\omega - E_G + \frac{R}{n^2} \pm \hbar\omega_q}. \end{aligned} \quad (71.15)$$

Мы должны и здесь вероятность перехода усреднить с множителем, который дает вероятность того, что электрон и дырка находятся в одной и той же части пространства. Это дает, как и в первом уравнении (71.11), множитель  $1/n^3$ . Суммируя, наконец, по всем  $n$ , получим для *непрямых разрешенных переходов в дискретные экситонные состояния*:

$$\epsilon_2 \sim \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^3} \sqrt{\hbar\omega - E_G + \frac{R}{n^2} \pm \hbar\omega_q}. \quad (71.16)$$

Этот спектр существенно отличается от соответствующего спектра для прямых переходов. Вместо дискретных экситонных линий в спектре возникают *ступени*, каждая из которых связана с пороговой энергией перехода в дискретное экситонное состояние при поглощении или испускании фотона.

Спектр меняется и выше  $E_G$ . Главнейшая особенность заключается в том, что квадратичная зависимость от энергии в (69.12) переходит в степенную зависимость с показателем степени, равным  $3/2$ . Кроме того, меняются коэффициенты  $C$  в (69.12) за счет добавления множителей, подобных (71.10).

Можно показать, что для *непрямых запрещенных переходов экситонов* мнимая часть диэлектрической проницаемости

$$\epsilon_2 \approx \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n^2 - 1}{n^6} \left( \hbar\omega - E_G + \frac{R}{n^2} \pm \hbar\omega_q \right)^{3/2} \quad (71.17)$$

в дискретном спектре и изменяется по закону  $E^{5/2}$  в непрерывном спектре.

В следующем параграфе мы рассмотрим некоторые экспериментально полученные экситонные спектры.

Для дальнейших подробностей мы отсылаем к книге Нокса [71], статьям Эллиотта в [39], Диммока в [110] и Маклина в [111.5].

## § 72. Сравнение с экспериментальными спектрами поглощения и отражения

Главнейшие особенности спектра поглощения проявляются вблизи края поглощения. Мы начнем с обсуждения этой области, а затем обсудим часть спектра, расположенную выше края поглощения.

Поглощение, связанное с переходом зона—зона, начинается с порога энергии  $E_G - \hbar\omega_q - E_{ex}$ , где  $E_G$ —ширина запрещенной

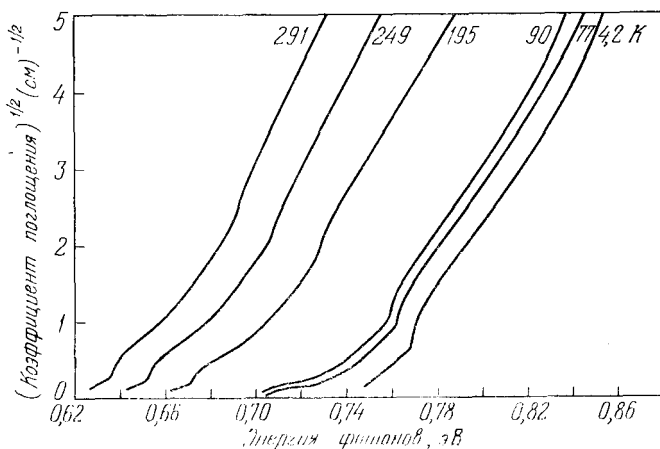


Рис. 74. Край поглощения в германии в области непрямых переходов для различных температур. (По Макферлану и др. (Phys. Rev. 108, 1377, 1957).)

зоны полупроводника или диэлектрика,  $\hbar\omega_q$ —энергия возможно поглощенного в процессе перехода фона и  $E_{ex}$ —энергия связи образовавшегося экситона. Все эти явления можно наблюдать в спектре поглощения германия. Рис. 74, в качестве поучительного примера, показывает коэффициент поглощения в Ge в области от 0,62 до 0,86 эВ два разных температур. Это область непрямых переходов. Так как запрещенная зона  $E_G$  зависит от температуры, то порог энергии сдвигается с температурой. При температуре 4,2 К наблюдаются два порога энергии, выше которых поглощение сильно возрастает, при 0,75 и 0,77 эВ. При 77 К различимы четыре компонента с порогами энергии 0,705, 0,725, 0,745 и 0,760 эВ. Тщательный анализ показывает, что выше 195 К

имеется шесть компонент. По-видимому, еще две компоненты разрешить не удалось, так что на самом деле имеется всего восемь компонент. Они попарно сопоставляются непрямым переходам с испусканием или поглощением фононов. В соответствии с этим четыре различных фонона принимают участие в переходах.

Непрямые переходы происходят в германии с высшего уровня валентной зоны из точки  $\Gamma$  в наинизший уровень зоны проводимости в точку  $L$  (см. рис. 39). Участвующие фононы в  $\omega_j(\mathbf{q})$ -спектре (см. рис. 48 для алмаза) должны обладать  $\mathbf{q}$ -векторами, направленными к точке  $L$ . Четыре пары переходов связаны с одним из фононов:  $TA(L)$ ,  $LA(L)$ ,  $TO(L)$  и  $LO(L)$ . Форма отдельных компонент обуславливает принадлежность тех или иных фононов и участие экситонов в переходах.

Поглощение после наиболее глубокого перехода при температуре 20 К растет по закону  $(\hbar\omega - E_1)^{3/2}$ , после второго перехода поглощение определяется более сложным выражением:  $a(\hbar\omega - E' + 0,0027)^{1/2} + b(\hbar\omega - E' + 0,0017)^{1/2} + c(\hbar\omega - E')^{3/2}$ . Здесь величина  $E'$  равна ширине запрещенной зоны при соответствующей температуре плюс энергия  $LA(L)$ -фонона. Две следующие компоненты в поглощении при 77 К определяются такой же зависимостью, но с другим значением  $E'$ . Можно считать, что два первых перехода связаны с испусканием фонона, а два последних — с его поглощением. Такая интерпретация представляется разумной, так как при низкой температуре нет фононов, которые могли бы поглощаться, но испускание фононов возможно. Из рис. 48 видно, что оба фонона наименьшей энергии —  $TA(L)$ - и  $LA(L)$ -фононы. Вышеуказанная зависимость одной из компонент поглощения при 20 К соответствует рассмотренному в предыдущем параграфе непрямому экситонному поглощению. Переходы происходят на основной дискретный уровень (энергия связи 0,0027 эВ), в первое возбужденное состояние (энергия связи 0,0017 эВ) и в область непрерывного спектра.

Рассмотрение  $TA$ - и  $LA$ -переходов показывает, что первые запрещены, последние разрешены. Это объясняют показатели степени в зависимости от энергии отдельных компонент поглощения. При  $TA$ -переходах, очевидно, дискретные ступени не разрешены.

Добавляющиеся при более высоких температурах компоненты в поглощении, по их структуре и порогам энергии, тоже интерпретируются как не прямые (разрешенные или запрещенные) экситонные переходы с поглощением или испусканием оптических фононов.

При более высокой энергии фотона в германии появляются переходы из максимума валентной зоны в точку  $\Gamma$  наиболее глубокой зоны проводимости. Это прямые переходы, связанные с наименьшим порогом энергии. Рис. 75 показывает структуру края поглощения для различных температур.

Для высоких температур край поглощения имеет соответствующую прямым переходам зависимость  $(\hbar\omega - E_G)^{1/2}$ . С понижением температуры добавляются экситонные эффекты, которые дают зависимости (71.10), (71.12). Экситонные состояния, предшествующие непрерывному спектру, не разрешаются. Они существуют как пики поглощения.

До того, как мы обратимся к поглощению вдали от его края, рассмотрим в качестве примера хорошо разрешенный линейчатый спектр прямых экситонов при поглощении в  $\text{Si}_2\text{O}$  на рис. 76. Здесь можно различить серии, соответствующие различным переходам. Наиболее известная «желтая» серия при  $17,5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$  (5700—5800 Å) представлена в нижней части рисунка в ином, увеличенном виде. Так как эти переходы запрещенные, наблюдаются  $p$ -экситоны, начиная с  $n=2$  (выражения (71.10), (71.12));  $s$ -экситонные переходы не наблюдаются. Если же приложить электрическое поле, то и эти переходы становятся слабо разрешенными (нижние кривые на рис. 76).

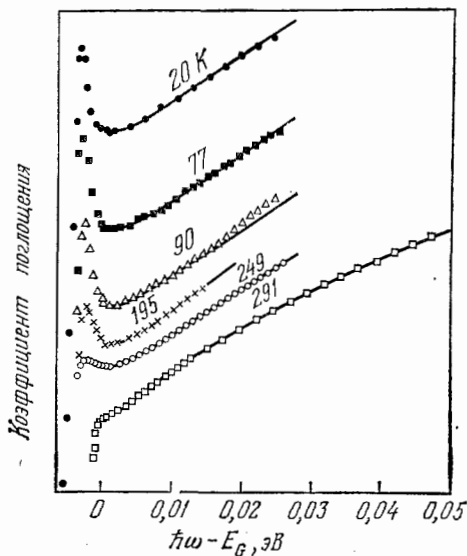


Рис. 75. Экситонные линии перед краем прямого поглощения в германии. Линии, как это особенно ясно видно при низких температурах, переходят в континуум. При высоких температурах экситонные добавки исчезают. (По Мак-лину [39].)

Другая возможность измерить запрещенные экситонные переходы — это двухфотонное поглощение. Рис. 77 показывает одно- и двухфотонные спектры в  $\text{ZnO}$ . Здесь имеются в виду прямые разрешенные переходы. Соображения симметрии, подобные тем, которые изложены в § 70 и Приложении Б.9, показывают, что в однофотонном спектре могут наблюдаться  $s$ -экситоны, а в двухфотонном —  $p$ -экситоны.

Обратимся к более высоким переходам. Уже на рис. 70, в мы изобразили  $\epsilon_2$ -спектр германия. В § 68 мы видели, что пики и края поглощения возникают, когда энергия фотона становится равной энергии критической точки в комбинированной плотности состояний. Рис. 78 показывает рассчитанный  $\epsilon_2$ -спектр германия. Показаны переходы в критических точках, которые почти всегда расположены в точках симметрии зоны Бриллюэна, и экспери-

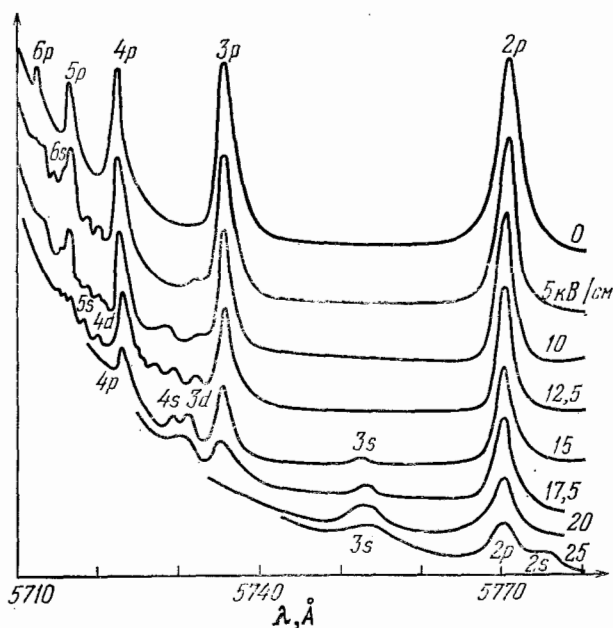
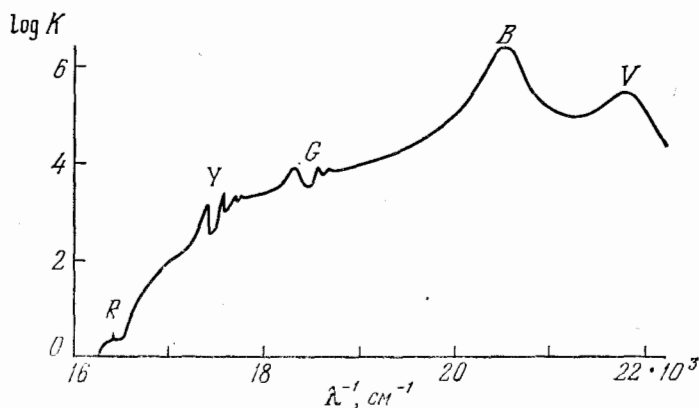


Рис. 76. Экситонные линии в  $\text{Si}_2\text{O}$ . Обозначенный на верхнем рисунке через  $Y$  дискретный спектр нанесен в измененном виде еще раз на нижнем рисунке. Как следует из правил отбора, реализуются только  $p$ -экситонные линии. Если нарушить симметрию посредством электрического поля, то окажутся возможными и  $s$ -экситонные переходы. (По Гросману [39].)

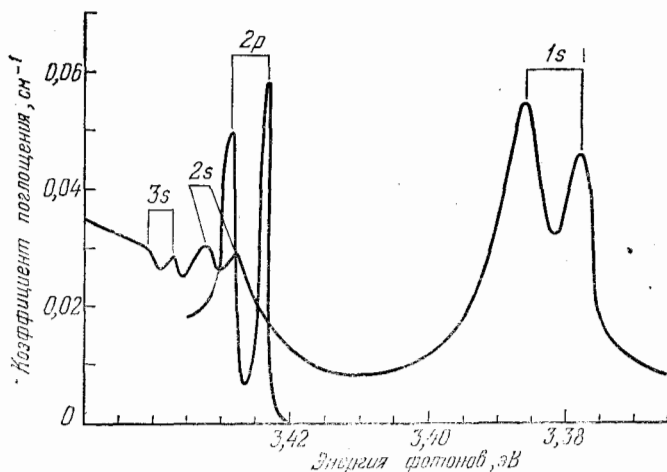


Рис. 77. Однофотонное и двухфотонное поглощение в ZnO. Правила отбора допускают для однофотонного поглощения возникновение только *s*-экситонных линий, для двухфотонного поглощения — только *p*-экситонных линий. Расщепление линий в дублеты происходит из-за расщепления валентной зоны в ZnO. (По Фрелиху (Proc. of the 10 Conference on the Phys. of Semicond., Cambridge/Mass., 1970).)

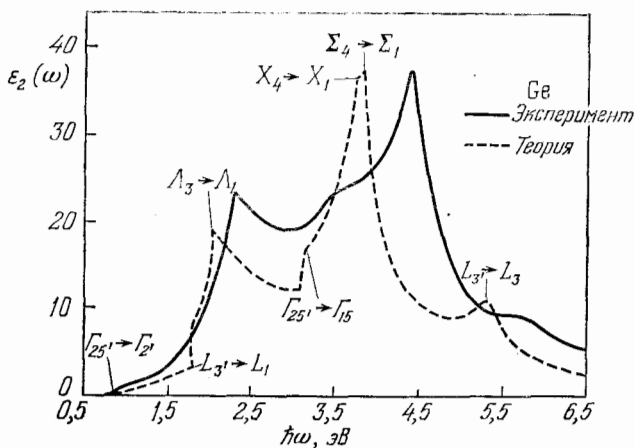


Рис. 78. Теоретический  $\epsilon_2$ -спектр германия, сопоставленный с критическими точками перехода в зонной модели. (По Филиппсу [57. 18].)

ментальная кривая. Тщательный анализ таких картин дал очень много для определения структуры различных полупроводников. Мы не можем глубже на этом останавливаться. Более подробное

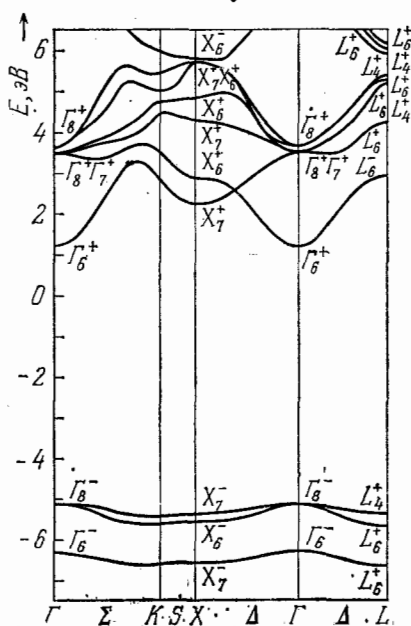


Рис. 79. Зонная структура йодистого калия. (По Оверхофу (Phys. Stat. Sol. (b) 43, 575, 1971).)

изложение как этого вопроса, так и других, затронутых в настоящем параграфе, можно найти в книге автора [95].

В особенности в ионных кристаллах спектры, расположенные далеко за краем поглощения, определяются экситонными переходами. Как последний пример мы приводим для KI на рис. 79 схему зон и на рис. 80 спектры отражения и поглощения. Главнейшие прямые переходы возникают в критических точках  $\Gamma$  и  $X$ .

### § 73. Поглощение свободными носителями заряда

Наряду с до сих пор рассмотренными оптическими переходами между различными зонами, возможны такие переходы, при которых поглощающий электрон до и после перехода находится в

одной зоне. Начальное и конечное состояние рядом промежуточных состояний.

Такие переходы существенны, если в одной и той же зоне имеются занятые и свободные состояния (металлы и полупроводники). Мы рассмотрим этот случай как взаимодействие света с газом свободных, описываемых эффективной массой, электронов. Для металлов плотность этого газа очень велика, для полупроводников мала. В дальнейшем мы пренебрежем всеми эффектами, которые связаны с несферичностью ферми-поверхности или с не-скалярностью, т. е. анизотропией эффективных масс.

Прямые переходы между состояниями  $|k\rangle$  и  $|k'\rangle$  в свободном электронном газе невозможны, так как матричный элемент  $\langle k' | e \times \text{grad} | k \rangle$  исчезает, если для  $|k\rangle$  использовать плоские волны. При переходе, таким образом, должно быть учтено электрон-фонное взаимодействие. Непрерывная последовательность состояний, пробегаемых электроном в зоне, позволяет рассматривать «переход» как ускорение электрона в высокочастотном электрическом поле световой волны. Поэтому *поглощение света квазисвобод-*



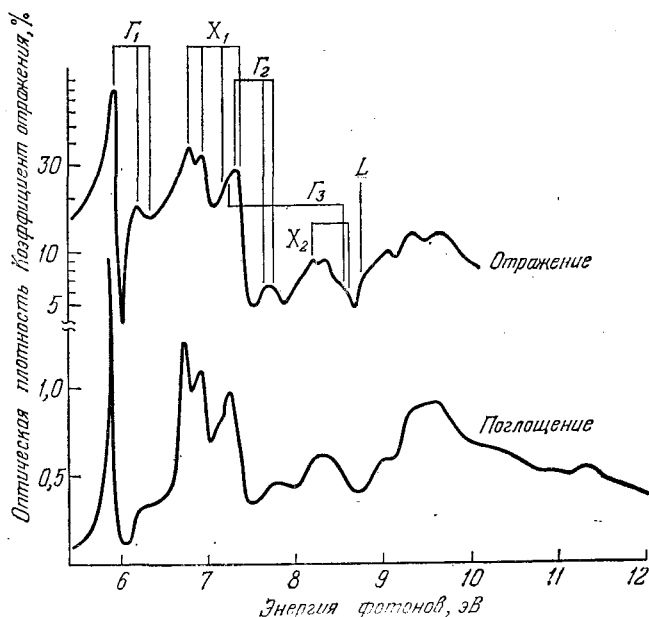


Рис. 80. Спектры отражения и поглощения KI по Балдини и Босакчи (Phys. Rev. **166**, 863, 1968), также Теегардену и Балдини (Phys. Rev. **155**, 896, 1967). Сопоставление деталей спектра отражения с переходами в зонной модели по Балдини и Босакчи там же (см. к этому рис. 79).  $\Gamma_1$ : две экситонные линии и энергия порога для перехода из наивысшей валентной зоны в самую глубокую зону проводимости в  $\Gamma$ .  $X_1$ : две экситонные линии и энергия порога для перехода из обеих верхних валентных зон в наиболее низкую зону проводимости в точке  $X$ .  $\Gamma_2$ : две экситонные линии и энергия порога для переходов из более глубокой валентной зоны в нижнюю зону проводимости в  $\Gamma$ .  $\Gamma_3$  и  $X_2$ : экситонные линии и переходы зона—зона в более высокую зону проводимости.  $L$ : энергия порога для переходов в точке  $L$ .

ными носителями заряда может рассматриваться как проблема (явление) переноса.

Мы не будем рассматривать эту проблему посредством уравнения Больцмана, а ограничимся простым приближением, передающим все существенное.

Из уравнения (61.11) следовало, что в приближении времени релаксации, не зависящем от энергии, движение носителей заряда с эффективной массой  $m^*$  под действием внешней силы эквивалентно движению в вязкой среде с коэффициентом трения  $1/\tau$ , где  $\tau$ —время релаксации. Вычислим посредством этой модели высокочастотную проводимость. Для того чтобы нагляднее сравнивать величину коэффициента трения с круговой частотой света, запишем ее в виде  $1/\tau = \omega_0$ . В соответствии с (61.11) положим

$$m^*(\dot{\mathbf{v}} + \omega_0 \mathbf{v}) = -e\mathbf{E} = -eE_0 e^{i(\mathbf{x} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}. \quad (73.1)$$

Решим это уравнение, полагая, что скорость  $v$  имеет ту же зависимость от времени  $\exp(-i\omega t)$ , как и электрическое поле  $E$ . Тогда

$$i = \sigma E = -env = \sigma_0 \omega_0 \frac{\omega_0 + i\omega}{\omega_0^2 + \omega^2} E, \quad \sigma_0 = \frac{ne^2 \tau}{m^*}. \quad (73.2)$$

Определяемая этим выражением комплексная проводимость может быть использована для нахождения оптических констант. В § 66 мы отказались от установления связи между комплексной диэлектрической проницаемостью и материальными константами уравнений Максвелла и избрали более общий путь. Здесь необходимо обратиться к волновому уравнению, следующему из уравнений Максвелла:

$$\frac{\epsilon_{st}}{c^2} \ddot{E} + \frac{4\pi\sigma}{c^2} \dot{E} = -\text{rot rot } E, \quad (73.3)$$

где  $\epsilon_{st}$  — статическая диэлектрическая проницаемость, следующая из уравнений Максвелла. Подставляя сюда (73.2), получим для изотропной среды

$$\left[ \left( \frac{\omega}{c} \right)^2 \epsilon_{st} + \frac{4\pi}{c^2} i\omega\sigma \right] E = \kappa^2 E - \kappa(\kappa \cdot E). \quad (73.4)$$

Сравнивая обе части в (73.4), приходим к заключению, что  $E$  перпендикулярно к  $\kappa$ . Так как  $\kappa = (\omega/c)(n + ik)$ , то<sup>1)</sup>

$$(n + ik)^2 = \epsilon_{st} + i \frac{4\pi\sigma}{\omega}, \quad (73.5)$$

что совместно с (66.9) дает

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 = \epsilon_{st} - \frac{4\pi}{\omega} \text{Im}(\sigma) = \epsilon_{st} \left( 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 + \omega^2} \right), \quad (73.6)$$

$$\epsilon_2 = 2nk = \frac{4\pi}{\omega} \text{Re}(\sigma) = \epsilon_{st} \frac{\omega_0}{\omega} \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 + \omega^2}, \quad (73.7)$$

где  $\omega_p = (4\pi ne^2/m^* \epsilon_{st})^{1/2}$  — плазменная частота в среде с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_{st}$ .

Рассмотрим вначале  $\epsilon_1$ . К члену  $\epsilon_{st}$  здесь добавляется отрицательное слагаемое, которое пропорционально электронной плотности.  $\epsilon_{st}$  — часть, связанная с решеткой, т. е. статическая диэлектрическая проницаемость изолятора. Добавка, связанная со свободными электронами, пренебрежимо мала, когда концентрация

<sup>1)</sup> Здесь  $n$  — вещественная и  $k$  — мнимая части комплексного показателя преломления; не путать с концентрацией и волновым числом свободных электронов. (Прим. ред.)

электронов ( $\omega_p$ ) мала, электрон-фононное взаимодействие ( $\omega_0$ ) велико или частота света ( $\omega$ ) велика. Существенной становится добавка от электронной плазмы, когда  $\omega$  и  $\omega_p$  одного порядка.

Величина  $\epsilon_1$  определяет отражение. При слабом поглощении (полупроводник) из (66.11) следует, что коэффициент отражения равен  $(n-1)^2/(n+1)^2$ . Полное отражение мы имеем в случае  $n=0$  ( $\epsilon_1=0$  во всех случаях пренебрежения  $k$  по сравнению с  $n$ ); отражение отсутствует при  $n=1$  ( $\epsilon_1=1$ ). Уравнение (73.6) показывает, что эти случаи для  $\omega_0=0$  (это как раз условие  $k=0$ ) возникают тогда, когда  $\omega=\omega_p$  или  $\omega=(\epsilon_{st}/(\epsilon_{st}+1))^{1/2}\omega_p$ . При больших значениях  $\epsilon_{st}$ , как, например, у полупроводников, значения коэффициента отражения  $R=1$  и  $R=0$  могут быть расположены очень близко (край плазменного отражения, см. рис. 86).

Мнимая часть диэлектрической проницаемости  $\epsilon_2$  определяет поглощение электронного газа. Она, очевидно, пропорциональна как концентрации электронов, так и электрон-фононному взаимодействию  $\omega_0$ . В спектре поглощения интересна область, где  $\omega$  велико по сравнению с  $\omega_0$ . Тогда  $\epsilon_2 \sim \omega^{-3}$ . Зависимость коэффициента поглощения  $K=2\omega k/c$  от частоты определяется тем, будет ли  $\omega \gg \omega_p$  или  $\omega \ll \omega_p$ .

Переходя к высоким частотам, таким, что  $\omega$  больше  $\omega_p$ , получим  $k \sim \omega^{-3}$  и, следовательно,  $K \sim \omega^{-2} \sim \lambda^2$ . Мы получаем квадратичное возрастание поглощения с длиной волны света. Это показано опять для германия на рис. 81. Для длин волн, больших края поглощения,  $K$  пропорционален  $\lambda^2$ , причем абсолютная величина  $K$  с уменьшением удельного сопротивления (возрастанием электронной концентрации) увеличивается.

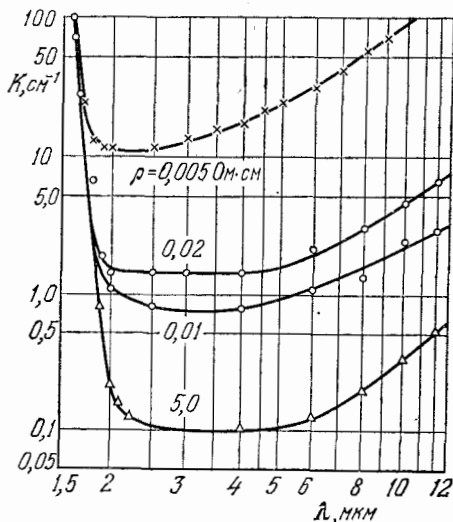


Рис. 81. Коэффициент поглощения в электронном германии для области волн выше края поглощения. С ростом длины волны поглощение вначале быстро падает, когда энергии фотона становится недостаточно, чтобы поднять электрон из валентной зоны в зону проводимости. Из-за поглощения свободными электронами в зоне проводимости коэффициент поглощения растет примерно квадратично с длиной волны. Абсолютное значение  $K$  пропорционально концентрации электронов, т. е. обратно пропорционально сопротивлению  $\rho$ . (По Фэну и Беккеру (Proc. of the International Conference of Semicond., Reading, 1951).)

Все это — результаты простейшего приближения. Отклонения, связанные с затуханием  $\omega_0$ , учетом зависимости времени релаксации от энергии, зависимостью от энергии или анизотропией эффективной массы и т. п., могут привести к более сложному виду спектра поглощения.

## § 74. Поглощение и отражение в магнитном поле

В § 8 мы рассмотрели изменение спектра энергии, а следовательно, и плотности состояний свободных электронов в магнитном поле. Мы используем эти результаты для выяснения влияния магнитного поля на межзонные переходы.

При этом мы ограничимся приближением уравнения (68.21), т. е. пренебрежем в межзонных матричных элементах их зависимостью от  $\mathbf{k}$ .

В случае дополнительного магнитного поля оператор возмущения  $H'$  в (68.5) имеет вид

$$H' = \frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \left( \mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A}_{\text{маг}} \right), \quad (74.1)$$

где  $\mathbf{A}_{\text{маг}}$  — векторный потенциал внешнего магнитного поля. Это выражение следует из (68.4), если наряду с  $(e/c) \mathbf{A}$  рассматривать  $(e/c) \mathbf{A}_{\text{маг}}$ , т. е. добавить к оператору импульса  $\mathbf{p}$  член  $(e/c) (\mathbf{A} + \mathbf{A}_{\text{маг}})$ .

Для определения матричных элементов необходимо использовать блоховские функции для электронов в магнитном поле. Для свободных электронов, как следует из (8.10), волновая функция равна

$$F_{\mathbf{v}k_yk_z}(x) = (L_y L_z)^{-1/2} e^{i(k_y y + k_z z)} \varphi_{\mathbf{v}}(x - x_0). \quad (74.2)$$

При этом мы добавили нормировочную константу;  $\varphi_{\mathbf{v}}(x)$  — осцилляторные волновые функции уравнения (8.11), соответствующие собственным значениям  $E_{\mathbf{v}}$  выражения (8.12).

Можно показать, что для прямых переходов при  $\mathbf{k} = 0$  искомая блоховская функция равна  $F$ , умноженному на  $u_n(0, \mathbf{r})$ . Мы не будем доказывать это весьма правдоподобное предположение.

Вместо матричных элементов (68.10) для прямых переходов, появляются интегралы

$$\langle u_n' F_{\mathbf{v}'k_y'k_z'} | H' | u_n F_{\mathbf{v}k_yk_z} \rangle. \quad (74.3)$$

В волновых функциях  $F$  — медленно меняющийся, а в  $u$  быстро меняющийся множитель. Разобьем, аналогично (68.11), интеграл (74.3) на частичные интегралы по ячейкам Вигнера — Зейтца и вынесем медленно меняющиеся множители из-под знаков частичных интегралов. Необходимое затем суммирование по ячейкам можно преобразовать в интегрирование по медленно меняющимся

функциям. Таким образом, получим

$$\langle \dots | H' | \dots \rangle = \langle F_{\nu' k_y' k_z'} | H' | F_{\nu k_y k_z} \rangle \langle u_{n'} | u_n \rangle_{WSZ} + \\ + \langle F_{\nu' k_y' k_z'} | F_{\nu k_y k_z} \rangle \langle u_{n'} | \frac{e}{mc} \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} | u_n \rangle_{WSZ}. \quad (74.4)$$

Первый член для  $n' \neq n$  очень мал по сравнению со вторым (ср. с (68.24)). Для интегралов, содержащих  $F$  в (74.4), мы найдем

$$\langle F_{\nu' k_y' k_z'} | F_{\nu k_y k_z} \rangle = C \delta_{k_z k_z'} \delta_{\nu \nu'}, \quad (74.5)$$

$$\langle F_{\nu' k_y' k_z'} | H' | F_{\nu k_y k_z} \rangle = C' \delta_{k_z k_z'} \delta_{\nu, \nu' \pm 1}. \quad (74.6)$$

К обоим уравнениям добавляются еще правила отбора по  $k_y$ , которые нам не понадобятся.

Для прямых разрешенных переходов можно в (74.4) ограничиться вторым членом. Из правил отбора (74.5) следует, что при переходах сохраняются составляющая волнового вектора  $k_z$  и номер магнитной зоны  $\nu$ .

Для мнимой части диэлектрической проницаемости, в приближении (68.21), можно положить

$$\epsilon_2 \sim \sum_{\nu} \int \frac{dk_y}{2\pi} \int \frac{dk_z}{2\pi} \delta \left( \hbar\omega - \left[ E_{n'} + \left( \nu' + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_{cn'} + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_{n'}} \right] + \right. \\ \left. + \left[ E_n - \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_{cn} - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m_n} \right] \right) = \\ = \sum_{\nu} \int \frac{dk_y}{2\pi} \int \frac{dk_z}{2\pi} \delta \left( \hbar\omega - E_G - \left( \nu + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_c^* - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*} \right), \quad (74.7)$$

где

$$\omega_c^* = \frac{eB}{cm^*}, \quad \frac{1}{m^*} = \frac{1}{m_{n'}} + \frac{1}{m_n}.$$

В (74.7) оба интегрирования независимы. Пределы интегрирования следуют из § 8. Там  $k_y$  было связано с  $x_0$ , точкой отсчета  $x$ -координаты, соотношением  $k_y = (eB/\hbar c) x_0$ . Так как  $x_0$  должно лежать в основной области (т. е. может меняться между двумя постоянными значениями), то  $k_y$  тоже должно заключаться между двумя граничными величинами, пропорциональными  $B$ . Интеграл по  $k_y$  будет, таким образом, пропорционален  $B$  или  $\omega_c^*$ . Интеграл по  $k_z$  вычисляется просто. Так как

$$\delta(f(x)) = \frac{\delta(x-x_0)}{|f'(x_0)|}, \quad (74.8)$$

то

$$\int dk_z \delta \left( \alpha - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*} \right) = \left\{ \left| \frac{d}{dk_z} \left( \alpha - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*} \right) \right|_{\alpha = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*}} \right\}^{-1} \sim \alpha^{-1/2}. \quad (74.9)$$

В результате получим

$$\varepsilon_2(\omega, \omega_c^*) \sim \hbar \omega_c \sum_v \left( \hbar \omega - E_G - \left( v + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_c^* \right)^{-1/2}. \quad (74.10)$$

До обсуждения этого уравнения приведем соответствующие уравнения для непрямых переходов и прямых запрещенных переходов. Так же как в (69.10), мы должны отдельно интегрировать по  $k'_y$ ,  $k_y$ ,  $k'_z$  и  $k_z$  и просуммировать по  $v'$  и  $v$ . В  $\delta$ -функции, по (74.7), появляется аддитивный член  $\hbar \omega_q$ . Двойное интегрирование по  $k'_y$  и  $k_y$  дает, согласно (74.10), множитель  $(\hbar \omega_c^*)^2$ . Первое интегрирование по  $k'_z$  приводит к величине

$$\varepsilon_2 \sim (\hbar \omega_c^*)^2 \sum_{vv'} \int dk_z \left( \hbar \omega - E_G - \left( v' + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_{cn'} - \right. \\ \left. - \left( v + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_{cn} \pm \hbar \omega_q - \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*} \right)^{-1/2}. \quad (74.11)$$

Интеграл надо распространить по области, для которой корень остается вещественным. Тогда

$$\varepsilon_2 \sim (\hbar \omega_c^*)^2 \sum_{vv'} S \left( \hbar \omega - E_G - \left( v' + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_{cn'} - \left( v + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_{cn} \pm \hbar \omega_q \right), \quad (74.12)$$

где  $S(x)$  — ступенчатая функция, которая при  $x < 0$  равна нулю, а при  $x > 0$  равна единице<sup>1)</sup>.

Выражения для *прямых запрещенных переходов* мы дадим без доказательства. В зависимости от поляризации падающего излучения получим

$$E \perp B: \varepsilon_2 \sim \hbar \omega_c^* \sum_v \left( \hbar \omega - E_G - \left( v + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_c^* \right)^{1/2}, \quad (74.13)$$

$$E \parallel B: \varepsilon_2 \sim (\hbar \omega_c^*)^2 \sum_v \left\{ c_1 (v+1) \left( \hbar \omega - E_G - \right. \right. \\ \left. \left. - \left( v + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_c^* - \hbar \omega_{cn} \right)^{-1/2} + \right. \\ \left. + c_2 v \left( \hbar \omega - E_G - \left( v + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_c^* - \hbar \omega_{cn'} \right)^{-1/2} \right\}. \quad (74.14)$$

Суммирование в (74.13) и (74.14) распространяется на все  $v$ , для которых корни остаются вещественными. Кроме правила отбора

<sup>1)</sup> Ступенчатая функция  $S(x)$ , обозначаемая обычно в математике через  $\theta(x)$ , связана с  $\delta$ -функцией соотношением  $S(x) \equiv \theta(x) = \int_{-\infty}^x \delta(y-x) dy$ . (Прим. ред.).

$k'_z = k_z$  в (74.13) добавляется требование  $v' = v$ , в первом члене (74.14) —  $v' = v + 1$  и во втором члене (74.14) —  $v' = v - 1$ .

Во всех приведенных пока выражениях мы пользовались приближением эффективной массы и не учитывали спин. При учете спина во всех подрадикальных выражениях и в  $S(x)$  появляются дополнительные члены общего вида  $\pm (g/2)\mu_B B$ , где  $g$ -фактор зависит от вида перехода и поляризации падающего излучения.

Согласно (74.10) — (74.14) мы должны ожидать два разных типа спектров поглощения.

Для разрешенных прямых переходов и запрещенных прямых переходов при  $E \parallel B$  корни стоят в знаменателях членов суммы. Во всех случаях, когда энергия падающего излучения совпадает с наименьшей энергией, соответствующей переходу между магнитными зонами, наблюдаются пики поглощения. Расстояние между двумя пиками поглощения для разрешенных прямых переходов и внутри двух серий (74.14) равно  $\Delta\omega = \omega_c$ . Расстояние между обеими сериями равно  $\omega_{сп'} - \omega_{сп}$ . Если учесть спиновое расщепление, то серия (74.10) расщепляется на четыре (по две для  $E \parallel B$  и  $E \perp B$ ), а каждая из двух серий (74.14) — на две.

Иное поведение наблюдается для непрямых переходов и запрещенных прямых переходов при  $E \perp B$ . Здесь корни стоят в числителях членов суммы. Спектр поглощения состоит теперь из ступеней в местах, в которых корни становятся равными нулю или ступенчатая функция  $S(x)$  изменяется скачком от нуля до единицы. Расстояние между ступенями опять равно  $\omega_c$ .

Оба рассмотренных уравнения справедливы, конечно, только в идеальном случае  $T = 0$ . Колебания решетки приводят к некоторому расширению спектров. Таким образом, ступени размываются и пики поглощения превращаются в осцилляции.

Все описанные здесь особенности спектров поглощения в магнитном поле экспериментально подтверждены. Соответствующие явления наблюдаются также в спектрах отражения. Мы ограничимся одним примером: прямые переходы в спектре поглощения германия в магнитном поле. Конечные состояния этих переходов расположены в более высокой зоне проводимости (см. рис. 39). Эта зона приближенно изотропна, так что, как следует из § 8,

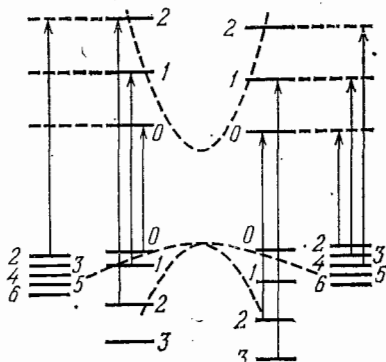


Рис. 82. Расщепление в магнитном поле зоны проводимости и валентной зоны германия в точке  $\Gamma$  зоны Бриллюэна. Объяснения [см. в тексте. (По Роту, Лэксу и Цвердлингу (Phys. Rev. 114, 90, 1959).)]

можно ожидать при  $k=0$  две эквидистантные системы термов, соответствующие двум возможным состояниям спина. Более сложные обстоятельства для начальных состояний. Верхний край

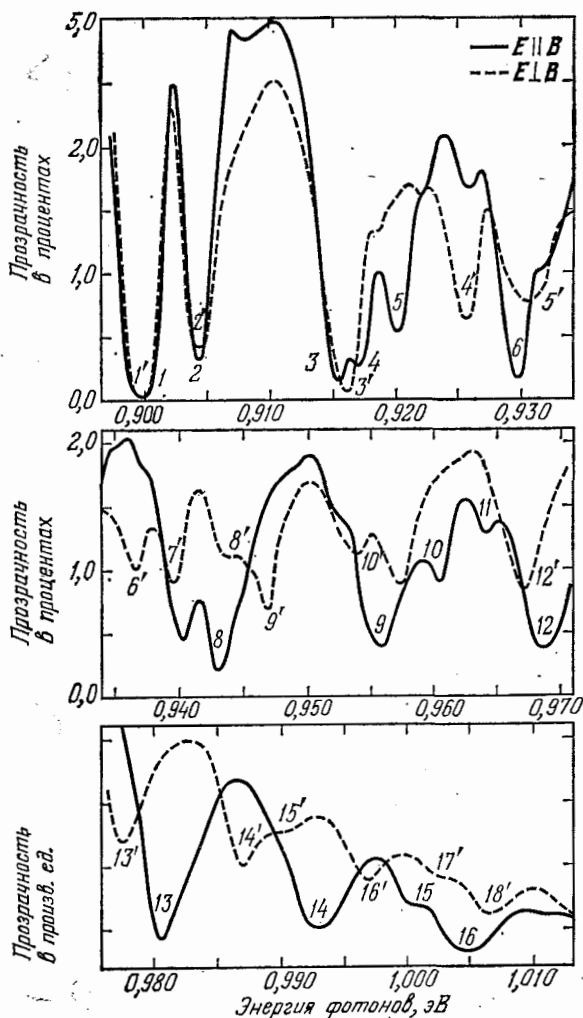


Рис. 83. Тонкая структура магнетопоглощения в германии при 38,9 кГс и 4,2 К. (По Цвердлингу, Рот и Лэксу (Phys. Rev. 109, 2207, 1958).)

валентной зоны четырежды вырожден и расщеплен при  $k \neq 0$  на две зоны: зону «тяжелых дырок» и зону «легких дырок». Это ведет в магнитном поле для точки  $k=0$  к четырем системам



термов, которые ввиду взаимодействия зон не эквидистантны. Кроме того, системы термов для «легких дырок» с  $v=0$  и  $v=1$  выпадают. Все это изображено на рис. 82. Четыре системы термов для валентной зоны даются выражениями

$$E_{\frac{1}{2}}^{\pm}(v) = \left\{ av - \left( \frac{a}{2} + b - \frac{c}{2} \right) \pm \left[ \left( bv - \left( a - c + \frac{b}{2} \right) \right)^2 + 3dv(v-1) \right]^{1/2} \right\} \hbar\omega_c, \quad (74.15)$$

$$E_{\frac{2}{2}}^{\pm}(v) = \left\{ av - \left( \frac{a}{2} - b + \frac{c}{2} \right) \pm \left[ \left( bv + \left( a - c - \frac{b}{2} \right) \right)^2 + 3dv(v-1) \right]^{1/2} \right\} \hbar\omega_c,$$

где постоянные определяются из структуры валентной зоны без магнитного поля.

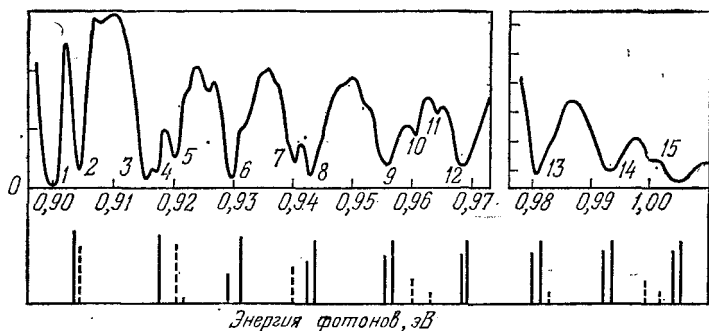


Рис. 84. Сравнение спектра поглощения на рис. 83 с теорией для  $E \parallel V$ . Наверху — экспериментальный спектр, внизу — вычисленные энергии перехода. Сплошные линии — переходы из зоны тяжелых дырок (верхняя валентная зона), пунктирные линии — переходы из зоны легких дырок (нижняя валентная зона). Высота линий соответствует теоретической интенсивности. (По Рот, Лэксу и Цвердлингу (Phys. Rev. 114, 90, 1959).)

Прямые переходы описываются уравнением (74.10). Если системы термов зоны проводимости различать посредством  $c^+(v)$  и  $c^-(v)$ , то можно определить правила отбора:

$$\left. \begin{aligned} E_{\frac{1}{2}}^{\pm}(v) &\rightarrow c^-(v), \\ E_{\frac{2}{2}}^{\pm}(v) &\rightarrow c^+(v-2) \end{aligned} \right\} E \parallel B;$$

$$\left. \begin{aligned} E_{\frac{1}{2}}^{\pm}(v) &\rightarrow c^+(v) \text{ и } c^+(v-2), \\ E_{\frac{2}{2}}^{\pm}(v) &\rightarrow c^-(v) \text{ и } c^-(v-2) \end{aligned} \right\} E \perp B. \quad (74.16)$$

Переходы в случае  $E \parallel B$  изображены на рис. 82.

Рис. 83 показывает тонкую структуру магнетопоглощения в Ge. Ясно видно различное поведение для  $E \parallel B$  и  $E \perp B$ . Рис. 84 дает сравнение теории с экспериментом в случае  $E \parallel B$ . Таким образом, почти все особенности спектров могут быть объяснены.

### § 75. Магнетооптика свободных носителей заряда

Для описания оптических свойств свободных носителей заряда в постоянном магнитном поле дополним правую часть уравнения (73.1) членом  $-(e/c) \mathbf{v} \times \mathbf{B}$ . При этом мы специально выберем  $\mathbf{B} = (0, 0, B)$ , т. е. направим магнитное поле по оси  $z$ . Тогда, вводя циклотронную частоту  $\omega_c = eB/cm^*$ , получим

$$\sigma = \begin{vmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & 0 \\ -\sigma_{xy} & \sigma_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{vmatrix}, \quad (75.1)$$

где

$$\begin{aligned} \sigma_{xx} &= \sigma_0 \omega_0 \frac{\omega_0 - i\omega}{(\omega_0 - i\omega)^2 + \omega_c^2}, & \sigma_{xy} &= \sigma_0 \omega_0 \frac{\omega_c}{(\omega_0 - i\omega)^2 + \omega_c^2}, \\ \sigma_{zz} &= \sigma_0 \omega_0 \frac{1}{\omega_0 - i\omega}. \end{aligned} \quad (75.2)$$

Дисперсионное уравнение (73.4) остается в силе, если только удельная электропроводность — тензор:

$$\kappa^2 \mathbf{E} - \kappa (\kappa \cdot \mathbf{E}) = \left( \frac{\omega}{c} \right)^2 \epsilon_{st} \mathbf{E} + 4\pi i \frac{\omega}{c^2} \sigma \mathbf{E}. \quad (75.3)$$

Это уравнение мы рассмотрим в двух предельных случаях.

а) *Продольный случай.* Магнитное поле параллельно вектору распространения света, т. е. вектор  $\kappa$  имеет только  $z$ -составляющую. Тогда  $E_z = 0$  и из (75.3) следует:

$$\begin{aligned} \kappa^2 E_x &= \left( \frac{\omega}{c} \right)^2 \epsilon_{st} E_x + 4\pi i \frac{\omega}{c^2} (\sigma_{xx} E_x + \sigma_{xy} E_y), \\ \kappa^2 E_y &= \left( \frac{\omega}{c} \right)^2 \epsilon_{st} E_y + 4\pi i \frac{\omega}{c^2} (-\sigma_{xy} E_x + \sigma_{xx} E_y). \end{aligned} \quad (75.4)$$

Для циркулярно поляризованного света введем обозначения  $E_{\pm} = E_x \pm iE_y$  и  $\sigma_{\pm} = \sigma_{xx} \pm i\sigma_{xy}$ , тогда из (75.4) следует:

$$(n + ik)_{\pm}^2 = \epsilon_{st} + \frac{4\pi i}{\omega} \sigma_{\pm}. \quad (75.5)$$

Это уравнение отличается от (73.5) заменой скалярной электропроводности  $\sigma$  на  $\sigma_{\pm}$ .

б) *Поперечный случай.* Магнитное поле перпендикулярно вектору распространения света. Так как пока мы распорядились только направлением  $z$ , остается свобода в выборе ориентации вектора  $\kappa$  в плоскости  $xy$ . Мы специально выберем  $\kappa = (0, \kappa, 0)$ . Из (75.3) тогда следует:

$$\begin{aligned} \kappa^2 E_x &= \left( \frac{\omega}{c} \right)^2 \epsilon_{st} E_x + 4\pi i \frac{\omega}{c^2} (\sigma_{xx} E_x + \sigma_{xy} E_y), \\ 0 &= \left( \frac{\omega}{c} \right)^2 \epsilon_{st} E_y + 4\pi i \frac{\omega}{c^2} (-\sigma_{xy} E_x + \sigma_{xx} E_y), \\ \kappa^2 E_z &= \left( \frac{\omega}{c} \right)^2 \epsilon_{st} E_z + 4\pi i \frac{\omega}{c^2} \sigma_{zz} E_z. \end{aligned} \quad (75.6)$$

Из второго уравнения мы видим, что имеется составляющая электрического поля в направлении распространения света. Так как направление вектора напряженности электрического поля еще не фиксировано, различаем два случая:

1.  $E \parallel B$ , т. е.  $E_x = E_y = 0$ . Тогда третье уравнение (75.6) дает

$$(n + ik)_{\parallel}^2 = \epsilon_{st} + \frac{4\pi i}{\omega} \sigma_{zz}. \quad (75.7)$$

2.  $E \perp B$ , т. е.  $E_z = 0$ . Тогда из двух первых уравнений (75.6) следует:

$$(n + ik)_{\perp}^2 = \epsilon_{st} + \frac{4\pi}{\omega} \left( \sigma_{xx} + 4\pi i \frac{\sigma_{xy}^2}{\epsilon_{st}\omega + 4\pi i \sigma_{xx}} \right). \quad (75.8)$$

Из уравнений (75.5), (75.7) и (75.8) при разделении вещественной и мнимой частей следуют для оптических констант:

а) Продольный случай;  $\kappa \parallel B$ :

$$\epsilon_1 = \epsilon_{st} \left( 1 - \frac{\omega_0^2}{\omega} \frac{\omega \pm \omega_c}{(\omega \pm \omega_c)^2 + \omega_0^2} \right), \quad (75.9)$$

$$\epsilon_2 = \epsilon_{st} \frac{\omega_0}{\omega} \omega_p^2 \frac{1}{(\omega \pm \omega_c)^2 + \omega_0^2}, \quad (75.10)$$

при этом оба знака определяют два возможных направления циркулярно поляризованного света.

б) Поперечный случай;  $E \perp B$ :

$$\epsilon_1 = \epsilon_{st} \left( 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \omega_0^2} \right), \quad (75.11)$$

$$\epsilon_2 = \epsilon_{st} \frac{\omega_0}{\omega} \omega_p^2 \frac{1}{\omega^2 + \omega_0^2}. \quad (75.12)$$

в) Поперечный случай;  $E \perp B$ :

$$\epsilon_1 = \epsilon_{st} \left( 1 - \frac{\omega_p^2 \beta}{\omega^2 \beta^2 + \omega_0^2 \alpha^2} \right), \quad (75.13)$$

$$\epsilon_2 = \epsilon_{st} \frac{\omega_0}{\omega} \omega_p^2 \frac{\alpha}{\omega^2 \beta^2 + \omega_0^2 \alpha^2}, \quad (75.14)$$

где

$$\alpha = 1 + \frac{\omega^2 \omega_c^2}{\omega^2 \omega_0^2 + (\omega^2 - \omega_p^2)^2}, \quad (75.15)$$

$$\beta = 1 - \frac{\omega_c^2 (\omega^2 - \omega_p^2)}{\omega^2 \omega_0^2 + (\omega^2 - \omega_p^2)^2}. \quad (75.16)$$

Уравнения (75.10) — (75.16) содержат четыре характеристические частоты:  $\omega$ ,  $\omega_p$ ,  $\omega_c$  и  $\omega_0$ , которые характеризуют четыре составляющие — свет, электронную концентрацию, магнитное поле и

электрон-фононное взаимодействие. Соотношение между ними определяет различные эффекты. Мы рассмотрим по одному эффекту в поглощении, отражении и дисперсии: циклотронный резонанс, магнето-плазменное отражение и эффект Фарадея и Фойгта.

### Циклотронный резонанс.

Мы рассмотрим продольный случай, однако, в противоположность (75.5), выберем линейно поляризованный свет ( $E_x \neq 0, E_y = 0$ ). Тогда из первого уравнения (75.4) следует:

$$\kappa^2 = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 (\epsilon_1 + i\epsilon_2) = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \epsilon_{st} + 4\pi i \frac{\omega}{c^2} \sigma_{xx}. \quad (75.17)$$

Отсюда видно, что  $\epsilon_2$ , а следовательно, и коэффициент поглощения  $K$  пропорциональны вещественной части  $\sigma_{xx}$ :

$$K \sim \frac{\omega_0^2 + \omega_c^2 + \omega^2}{(\omega_0^2 + \omega_c^2 - \omega^2)^2 + 4\omega_0^2 \omega^2}. \quad (75.18)$$

Максимум поглощения наблюдается вблизи  $\omega = \omega_c$ , причем тем более резко выраженный, чем меньше  $\omega_0$  (рис. 85). Это явление

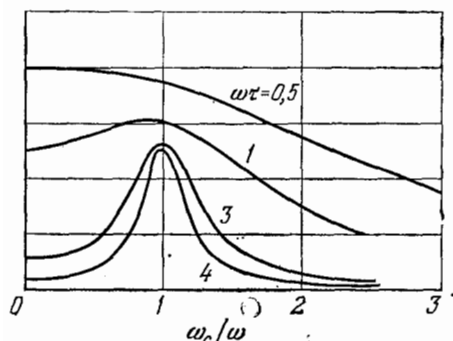


Рис. 85. Поглощение в окрестности циклотронно-резонансной частоты  $\omega_c$ . При отсутствии электрон-фононного взаимодействия ( $\omega_0 = 1/\tau = \infty$ ) кривая поглощения есть  $\delta$ -функция от  $\omega = \omega_c$ . С увеличением электрон-фононного взаимодействия вершина кривой поглощения, по уравнению (75.18), уплощается.

может быть легко понято как с классической, так и квантовой точек зрения. В магнитном поле электроны, обладающие тепловыми скоростями  $v_{\text{теп}}$ , движутся по круговым орбитам вокруг направления магнитного поля. Их круговая частота равна циклотронной частоте  $\omega_c$ , а радиус круговой орбиты  $r = v_{\text{теп}}/\omega_c$ . Высокочастотное электрическое поле,  $E$ -вектор которого колеблется в плоскости круговой орбиты, испытывает наибольшее поглощение, когда его частота как раз равна частоте обращения электрона  $\omega_c$ . В этом случае периодическое движение электронов находится

в фазе с изменениями электрического поля и электроны извлекают из поля максимум энергии. Явление циклотронного резонанса легко понять и с точки зрения расщепления зоны на магнитные подзоны. В теории прямых переходов в магнитном поле мы в (74.4) опустили первый член справа, так как при  $n' \neq n$  матричный элемент  $\langle u_{n'} | u_n \rangle$  очень мал. Для  $n' = n$  (прямые переходы между магнитными подзонами одной зоны) этот

матричный элемент приближенно равен единице. Правила отбора для первого члена, согласно (74.6), имеют вид  $\nu' = \nu \pm 1$ , где  $\nu'$  и  $\nu$  нумеруют магнитные подзоны. Но переходы между соседними подзонами как раз и требуют энергии  $\hbar\omega_c$ , которая должна поставляться фотонами. Условие резонанса  $\omega = \omega_c$  отсюда очевидно.

Измерения циклотронного резонанса в полупроводниках важно для определения частоты  $\omega_c$  и, следовательно, эффективной массы носителей заряда. В металлах наблюдению такого резонанса препятствует ряд трудностей: электромагнитные волны частоты  $\omega_c$

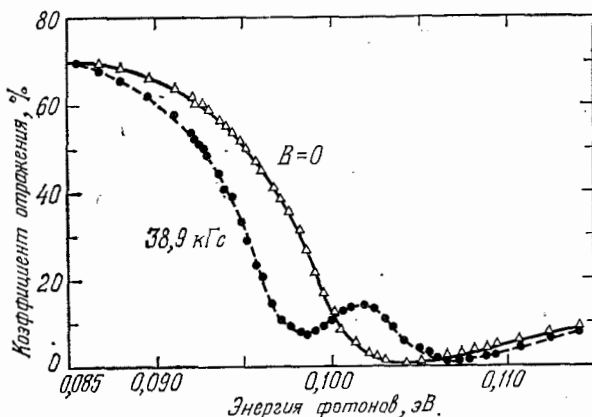


Рис. 86. Поперечное магнито-плазменное отражение в  $n$ -InAs при комнатной температуре. Здесь же нанесен плазменный край без магнитного поля. (По Райту и Лэксу (J. Appl. Phys. 32, 2113, 1961).)

проникают только в тонкий поверхностный слой, толщина которого существенно меньше радиуса орбиты  $v_{\text{теп}}/\omega_c$ . Несмотря на это, можно наблюдать сигнал, если магнитное поле направлено параллельно поверхности (*резонанс Азбеля—Канера*). Он связан с частью круговой орбиты, проникающей в поверхностный слой. С этим связана еще следующая особенность. Сигнал может наступать не только при частоте  $\omega_c$ , но и при частоте  $n\omega_c$ , где  $n$  — целое число. В последнем случае электрон проходит через поверхностный слой только при каждом  $n$ -м колебании поля. Дальнейшие сложности в металлах связаны с тем, что поверхность Ферми часто сильно отступает от шаровой. В этом случае предположение о скалярной эффективной массе необоснованно.

*Магнито-плазменное отражение.*

Из (75.9) следует, что в циркулярно поляризованном свете для  $\omega \approx \omega_p \gg \omega_c$ ,  $\omega_0$

$$R = 1 \quad \text{при} \quad \omega = \omega_p \pm \frac{1}{2} \omega_c + \dots \quad (75.19)$$

Край поглощения плазмы (ср. § 73) испытывает в магнитном поле, в зависимости от поляризации, смещение на  $\pm \omega_c/2$ . В неполяризованном свете обе возможности налагаются друг на друга, так что край поглощения плазмы расщепляется на две компоненты, раздвинутые на величину  $\omega_c$  (рис. 86).

### Эффект Фарадея и Фойгта.

Согласно (75.9) право- и лево-циркулярно поляризованные волны имеют различную скорость распространения. Разность фаз, устанавливающаяся после прохождения пути  $d$ , равна  $\delta = (\omega/c)(n_+ - n_-)d$ . Если (для слабых магнитных полей)  $n_+$  и  $n_-$  отличаются мало, то можно приближенно положить

$$\delta = \frac{\omega}{2nc}(n_+^2 - n_-^2)d = \frac{\omega}{2nc}(\epsilon_{1+} - \epsilon_{1-})d. \quad (75.20)$$

Вместо циркулярно поляризованного света рассмотрим линейно поляризованную волну, которую будем представлять себе в виде двух циркулярно поляризованных, в противоположных направлениях, волн. Пользуясь (75.20), можно показать, что плоскость поляризации поворачивается на угол  $\vartheta$ , равный половине разности  $\delta$  (эффект Фарадея)<sup>1)</sup>.

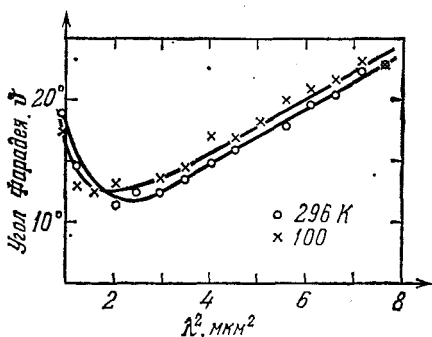


Рис. 87. Эффект Фарадея в  $n$ -GaAs ( $B=8330$  Гс). (По Кардона (Phys. Rev. 121, 756, 1961).)

Магнитное поле влияет на поляризацию света и в поперечном случае, так как дисперсия при  $E \parallel B$  и  $E \perp B$  различна. Поэтому линейно поляризованный свет, электрический вектор которого наклонен к магнитному полю на угол в  $45^\circ$ , превращается в эллиптически поляризованный свет (эффект Фойгта). В качестве примера эффекта Фарадея на рис. 87 представлены измерения в GaAs. Из (75.20) и (75.9) следует, что угол Фарадея  $\vartheta \sim \omega_p^2 \omega_c / \omega^2$ . Таким образом, эффект линеен по  $B$  и квадратичен по длине волны. Закон  $\lambda^2$ , как видно из рисунка, хорошо выполняется для широкого интервала длин волн.

Отклонения как вверх, так и вниз наблюдались при малых длинах волн у многих полупроводников. Дадим краткое объяснение этому эффекту. Обратимся опять к § 74. Мы видели, что для прямых разрешенных переходов имеются правила отбора  $\nu' = \nu$ . Если учесть спиновое расщепление отдельной  $\nu$ -подзоны, то к энер-

<sup>1)</sup> См. Дополнение XI (Прим. ред.)

гии перехода  $\hbar\omega = E_G + \left(v + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_c$  добавляется слагаемое  $\pm (g/2)\mu_B B$ , где  $g$ -фактор зависит также от структуры зон и, следовательно, различен для валентной зоны и зоны проводимости. В качестве дальнейших правил отбора добавляется требование, чтобы переход совершался только между термами  $\pm (g_V/2)\mu_B B$  валентной зоны и термами  $\mp (g_L/2)\mu_B B$  зоны проводимости; при этом для обоих направлений циркулярно поляризованного света берутся либо верхние, либо нижние знаки. Тогда разность энергий эквивалентных межзонных переходов для обоих направлений циркулярно поляризованного света равна  $(1/2)(g_L + g_V)\mu_B B$ . В полупроводниках  $g$ -факторы могут отличаться как по знаку, так и по величине от значения 2 для свободных электронов. Таким образом, становится понятным, что рассматриваемая добавка может быть как положительна, так и отрицательна, а при разных знаках  $g_L$  и  $g_V$  может исчезать.

## В. ФОТОН-ФОНОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

### § 76. Введение

После исследования электрон-фотонного взаимодействия мы, в заключение этой главы, хотим обсудить взаимодействие света с колебаниями решетки. Рассмотрим опять различные возможности, пользуясь диаграммами (рис. 88, см. также рис. 57 и 71). Единичными процессами являются преобразования фотона в фонон с той же энергией и волновым вектором. Правила отбора и законы сохранения ограничивают эти процессы образованием одного  $TO$ -фонона и полярными твердыми телами. Поэтому мы должны допустить процессы второго порядка, в которых фотон распадается на два фонона или на фотон и фонон. Существует еще возможность распада фонона на два других фонона из-за ангармоничности колебаний решетки. Эти процессы важны еще и с другой точки зрения. Мы видели при введении поляритонов в § 65, что поглощение фотона, сопровождающееся испусканием  $TO$ -фонона, является процессом поглощения в твердом теле только тогда, когда фонон быстро распадается, не передавая свою энергию обратно полю излучения.

Таким образом, важны следующие процессы (при этом каждый раз требуется доказательство, что они допустимы с точки зрения правил отбора и законов сохранения):

*Однофононное поглощение*, т. е. преобразование фотона в фонон с той же энергией и волновым вектором. Связанные с этим оптические спектры мы обсудим в § 77.

*Многофононное поглощение*, т. е. поглощение фотона с образованием двух или нескольких фононов. Здесь возможны различные конкурирующие процессы. Мы обсудим это в § 78.

**Рассеяние света**, т. е. поглощение фотона, испускание другого фотона с измененной энергией, сопровождающееся поглощением

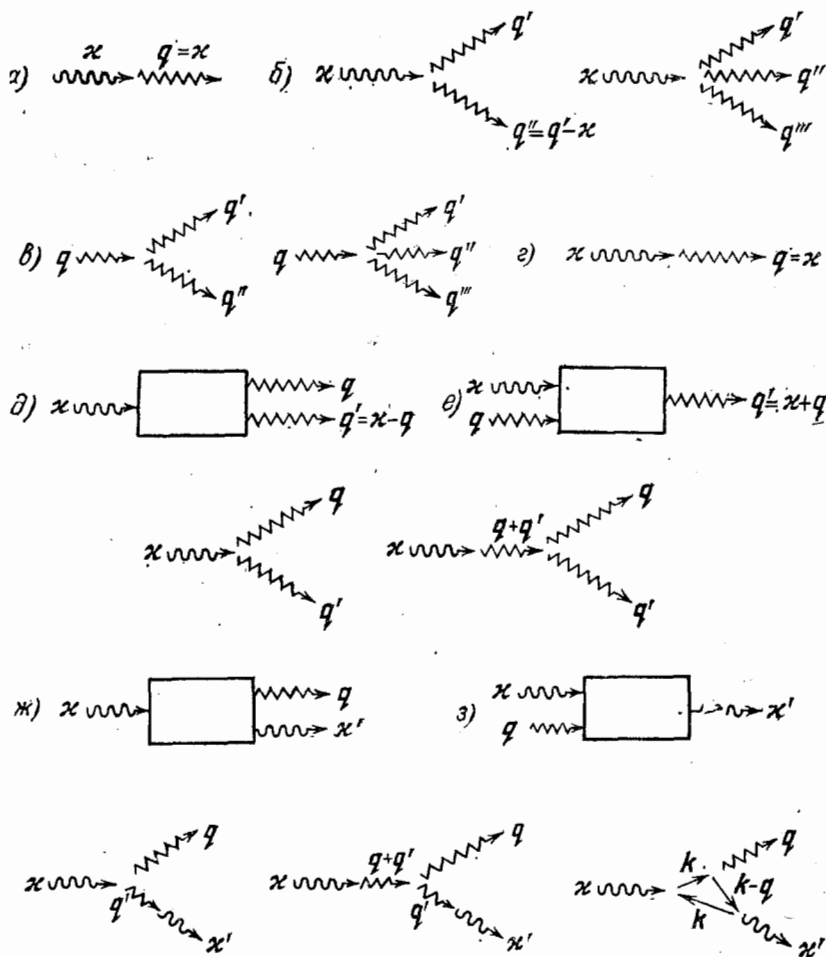


Рис. 88. Диаграммы фотон-фононного взаимодействия. Единичные процессы: а) первого порядка, б) более высокого порядка. е) Распад фонона из-за ангармонического взаимодействия. Поглощение: г) однофононное, д) многофононное суммарное, е) многофононное разностное. Рамановское и бриллюэновское рассеяние: ж) стоксовская, з) антистоксовская компонента (три последних диаграммы относятся к случаю ж).

или испусканием фонона. Если участвующий в процессе фотон принадлежит оптической ветви колебаний кристалла, то говорят о *рамановском (комбинационном) рассеянии*, если же он при-



надлежит к акустической ветви, то говорят о *бриллюэновском рассеянии*.

И в этом случае имеются различные возможности. Во-первых, фонон может быть испущен (стоксовское рассеяние). Тогда энергия вторичного фотона уменьшается. В другом случае (антистоксовское рассеяние) его энергия увеличивается. В каждом из случаев суммарный процесс может быть единичным процессом более высокого порядка или состоять из отдельных процессов с виртуальными, промежуточными состояниями. Эти возможности будут рассмотрены в § 79.

Литература к фотон-фононному взаимодействию будет указана в последующих параграфах.

## § 77. Однофононное поглощение

Законы сохранения энергии и импульса требуют, чтобы при поглощении фотона и испускании одного фотона до тех пор, пока не учитываются процессы переброса, энергии и импульсы обоих элементарных возбуждений совпадали. Фононные энергии лежат ниже 0,1 эВ, поэтому однофононное поглощение имеет место в инфракрасной области. Далее, из законов сохранения следует, что могут возникать только оптические фононы. Скорость света в  $10^3$ — $10^5$  раз больше скорости распространения акустических волн в твердом теле. Поэтому не существует акустических фононов с той же энергией и волновым числом, что и у фотонов.

Рассмотрим, наряду с законами сохранения, механизмы связи между полем излучения и колебаниями решетки. Мы найдем не исчезающие матричные элементы для одноквантовых переходов в дипольном приближении только для поперечных оптических фононов. Начнем с классического вывода выражения для поглощения света посредством возбуждения поперечных оптических колебаний решетки.

Для этого мы рассмотрим граничный случай длинноволновых оптических колебаний решетки, исследованных в § 36. Мы рассмотрим решетку с двумя противоположно заряженными ионами в каждой ячейке Вигнера—Зейтца. Если  $\mathbf{s} = \mathbf{s}_+ - \mathbf{s}_-$  — относительное отклонение, то  $e^*\mathbf{s}$ , где  $e^*$  — эффективный заряд ионов, — зависящий от времени дипольный момент. Уравнения движения для относительного отклонения  $\mathbf{s}$  или редуцированного отклонения  $\mathbf{w} = \sqrt{NM/V_g} \mathbf{s}$  даны в (36.5). Мы заменили в первом уравнении (36.5) коэффициенты  $b_{ik}$  и дополнили его членом затухания; тогда

$$\ddot{\mathbf{w}} + \gamma \dot{\mathbf{w}} + \omega_l^2 \mathbf{w} = \omega_l \sqrt{\frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{4\pi}} \mathbf{E}. \quad (77.1)$$

Поляризация  $P$  связана с редуцированным отклонением и напряженностью электрического поля вторым уравнением (36.5):

$$P = \omega_t \sqrt{\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{4\pi}} \mathbf{w} + \frac{1}{4\pi} (\varepsilon_\infty - 1) E. \quad (77.2)$$

Далее, поляризация и электрическое поле связаны друг с другом соотношением

$$\varepsilon E = E + 4\pi P. \quad (77.3)$$

Если мы зададим временную зависимость векторов  $\mathbf{w}$ ,  $E$  и  $P$  в виде  $\exp(+i\omega t)$ , то из (77.1)–(77.3) следует для диэлектрической проницаемости

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \frac{\omega_t^2}{\omega_t^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}, \quad (77.4)$$

или, после деления на вещественную и мнимую части,

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \frac{\omega_t^2 (\omega_t^2 - \omega^2)}{(\omega_t^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}, \quad (77.5)$$

$$\varepsilon_2 = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \frac{\omega_t^2 \omega \gamma}{(\omega_t^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}. \quad (77.6)$$

Оба последних уравнения непосредственно дают дисперсию и поглощение, а используя (66.11), можно определить коэффициент отражения (рис. 89). При отсутствии затухания между  $\omega = \omega_t$  и  $\omega = \omega_l$  наблюдается полное отражение, а чуть выше, при частоте  $\omega_l$ , отражение равно нулю. Затухание сглаживает этот идеальный спектр отражения.

Мы видим, что однофоновое поглощение можно рассматривать как классическое взаимодействие электромагнитной волны с затухающими «дисперсионными осцилляторами» частоты  $\omega_t$ . В качестве примера на рис. 90 показан коэффициент отражения GaAs. Так как спектр полностью определяется величинами  $\varepsilon_0$ ,  $\varepsilon_\infty$ ,  $\omega_t$  и  $\gamma$ , то они могут быть определены подгонкой кривой. Соотношение Лиддена—Закса—Теллера (36.13) дает тогда и  $\omega_l$ .

В качестве макроскопических величин мы ввели параметры  $\varepsilon_0$  и  $\varepsilon_\infty$ . При этом такие присущие модели величины, как эффективный заряд ионов и их поляризуемость, в явном виде не фигурируют. Эффективный заряд ионов  $e^*$  часто определяют выражением

$$P = \frac{N}{V_g} e^* s. \quad (77.7)$$

Это определение не однозначно. При поперечных колебаниях  $E = 0$ , и тогда из (36.5) получим

$$P = b_{21} \mathbf{w} = \frac{N}{V_g} \left[ \omega_t \sqrt{\frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) V_g \bar{M}}{4\pi N}} \right] \mathbf{s}. \quad (77.8)$$

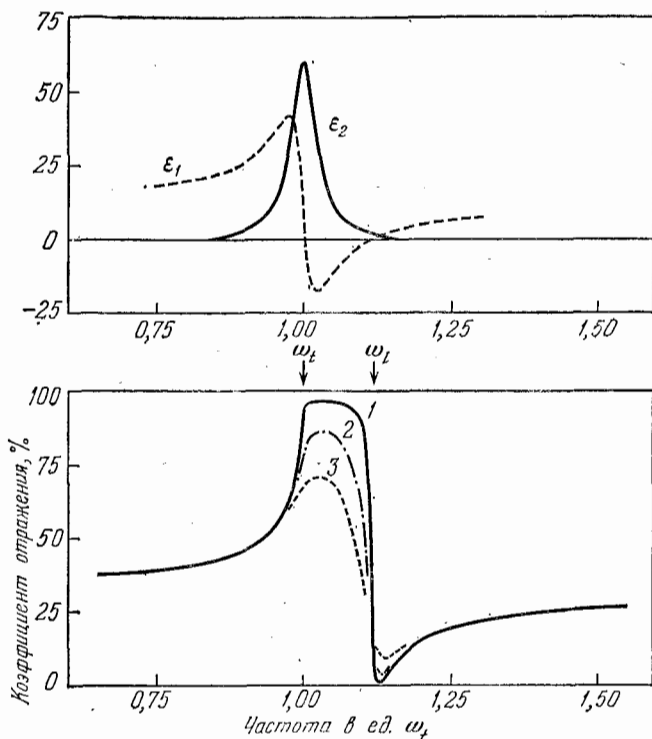


Рис. 89. Наверху — вещественная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости по уравнениям (77.5) и (77.6) для  $\epsilon_0 = 15$ ,  $\epsilon_\infty = 12$ ,  $\gamma/\omega_t = 0,05$ . Внизу — коэффициент отражения для  $\gamma/\omega_t = 0,004$  (кривая 1); 0,02 (кривая 2), 0,05 (кривая 3). (По Гэсу [110].)

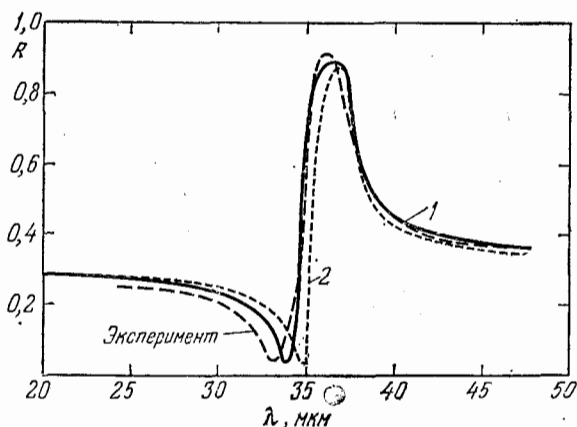


Рис. 90. Коэффициент отражения для GaAs и две теоретические кривые отражения 1 и 2, полученные подгонкой параметров  $\epsilon_0$ ,  $\epsilon_\infty$ ,  $\omega_t$  и  $\gamma$ . (По Эренрайху (Phys. Rev. 120, 1951, 1960).)

Квадратная скобка здесь определяется как эффективный заряд ионов  $e_B^*$  (индекс  $B$  — по Борну). Если, исходя из продольных колебаний, связать посредством (36.9)  $E$  с  $s$  и положить  $P = -E/4\pi$ , то из (77.7) следует введенный Калленом эффективный заряд ионов  $e_C^* = e_B^*/\epsilon_\infty$ .

Далее, согласно Сцигети, вводит вместо  $e_B^*$  эффективный заряд  $e_s^*$ , полагая в (77.8) равным нулю не поле  $E$ , а эффективное поле  $E_{\text{eff}}$  при поперечных колебаниях (см. (36.1)):  $e_s^* = 3e_B^*/(\epsilon_\infty + 2)$ .

Квантовомеханическую формулировку однофононного поглощения наметим только вкратце. Классическое выражение для энергии взаимодействия равно отрицательному произведению вектора поляризации и электрического поля:  $U = -P \cdot E$ . Вектор поляризации мы связывали с эффективным зарядом и отклонением ионов решетки.

В общем случае имеем

$$P = \frac{1}{V_g} \sum_{\alpha n} e_{\alpha}^* s_{n\alpha} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{TO}N}} \frac{1}{V_g} \sum_{\alpha n q} \frac{e_{\alpha}^*}{\sqrt{M_{\alpha}}} e_{\alpha}(q) (a_{-q}^+ + a_q) e^{iq \cdot R_n}. \quad (77.9)$$

Здесь  $e_{\alpha}^*$  — эффективный заряд  $\alpha$ -го иона. Электрическое поле задано посредством плоской волны  $\exp(i\mathbf{x} \cdot \mathbf{r})$  с поперечной поляризацией  $e_{\mathbf{x}}$  (параллельной поляризационному вектору  $TO$ -фонона). Оператор Гамильтона фотон-фононного взаимодействия будет тогда пропорционален

$$H' = -P \cdot E \sim \left[ \sum_{\alpha} \frac{e_{\alpha}^*}{\sqrt{M_{\alpha}}} e_{\alpha} \cdot e_k \right] \frac{1}{\sqrt{\omega_{TO}}} \sum_{qn} (a_{-q}^+ + a_q) e^{iq \cdot R_n} e^{i\mathbf{x} \cdot \mathbf{r}}. \quad (77.10)$$

Заменим в каждом члене суммы по  $n$  радиус-вектор  $\mathbf{r}$  на  $\mathbf{R}_n$ ; тогда суммирование членов  $\exp(i(\mathbf{q} + \mathbf{x}) \cdot \mathbf{R}_n)$  приводит к требованию  $\mathbf{q} = -\mathbf{x}$ . Таким образом, получим

$$H' \sim [\dots] \frac{1}{\sqrt{\omega_{TO}}} (a_{\mathbf{x}}^+ + a_{-\mathbf{x}}). \quad (77.11)$$

Оба фононных оператора описывают связанные с ними возможности поглощения фотона (с импульсом  $\mathbf{x}$ ): рождение фонона  $\mathbf{x}$  или уничтожение фонона  $-\mathbf{x}$ . Второй случай мы должны исключить, так как он противоречит закону сохранения энергии. Для вероятности поглощения мы получим выражение, пропорциональное квадрату модуля матричного элемента от  $H'$ , причем необходимо еще потребовать сохранения энергии; таким образом,

поглощение  $\sim |\langle e | H' | a \rangle|^2 \delta(\omega_{TO} - \omega) \sim$

$$\sim \left[ \sum_{\alpha} \frac{e_{\alpha}^*}{\sqrt{M_{\alpha}}} e_{\alpha} \cdot e_{\kappa} \right]^2 \frac{1}{\omega_{TO}} (n_{TO} + 1) \delta(\omega_{TO} - \omega). \quad (77.12)$$

Наряду с  $\delta$ -функцией, которая дает узкую линию поглощения при  $\omega = \omega_{TO}$ , имеют значения множитель  $n_{TO} + 1$  (стимулированное и спонтанное испускание  $TO$ -фонона) и множитель, содержащий заряд и массу иона. Последний показывает, что, если поперечные оптические колебания не связаны с электрическим моментом, фотон-фононная связь рассматриваемого типа существовать не может.

При расчете полного поглощения, связанного с однофононными процессами, необходимо учитывать наряду с фотон-фононными переходами и фонон-фотонные переходы. Мы должны, следовательно, из доли преобразований «фотон в фонон» (пропорциональной  $n_{TO} + 1$ ) вычесть обратные процессы переходов фононов в фотоны. Последние процессы пропорциональны  $n_{TO}$ . Из-за того, что  $(n_{TO} + 1) - n_{TO} = 1$ , результирующее поглощение не зависит от  $n_{TO}$ .

В качестве литературы, наряду с книгой Борна и Хуанга [97], рекомендуем статьи Генцеля и Бильца в [58.6], Джонсона в [111.9] и Хасса в [110].

## § 78. Многофононное поглощение

Рассмотрим такое поглощение фотона, при котором образуются два или несколько фононов. Для этого процесса необходимо учитывать два механизма связи (см. рис. 88).

*Дипольные моменты высшего порядка.* Линейная зависимость между поляризацией и отклонениями (77.9) ведет к процессам, в которых один фонон испускается или поглощается. Это связано с тем, что оператор взаимодействия (77.10) линеен в  $\mathbf{P}$ , тем самым и в  $\mathbf{s}$ , наконец, тем самым и в  $a_q^+$  и  $a_q$ . Эта линейная зависимость описывает, однако, только взаимные колебания жестких ионов, эффективный заряд которых сосредоточен в их центре тяжести. Из-за отклонения соседних ионов электронная оболочка иона искажается, за счет чего индуцируется дополнительный эффективный заряд  $\Delta e^*$ . Этот заряд создает дополнительную связь с электрическим полем. Соответствующий член в операторе взаимодействия должен зависеть от двух отклонений — индуцирующего и индуцированного ионов:

$$P = \sum_{n\alpha} s_{n\alpha} \cdot f_{n\alpha}^{n'\alpha'} s_{n'\alpha'}, \quad (78.1)$$

где  $f_{n\alpha}^{n'\alpha'}$  может быть тензором. Так как в (78.1) фигурируют два отклонения, то соответствующий оператор взаимодействия содер-

жит произведение двух операторов — рождения и уничтожения фононов. Следовательно, при поглощении фотона могут быть два фонона испущены или один фонон испущен, а другой поглощен. Можно рассматривать (78.1) как квадратичный член разложения  $P$  по степеням отклонений. Член  $n$ -го порядка связан тогда с  $n$ -фононным процессом.

На рис. 88 даны диаграммы двухфононных процессов. При этом мы не решили, содержит ли этот трехквантовый процесс, как процесс взаимодействия более высокого порядка, виртуальные, промежуточные состояния. Примером являлось бы образование фононом виртуальной электронно-дырочной пары, с дальнейшим образованием электроном или дыркой фонона  $q$  и следующей за этим рекомбинацией пары с образованием второго фонона —  $q$ . В дальнейшем мы будем рассматривать только единичный процесс, не обсуждая поднятого выше вопроса.

**Ангармонизм решетки.** Подобно рассмотренным процессам распада фотона на несколько фононов, фонон тоже может распасться на несколько фононов. Такие процессы, так как исходная частица тоже фонон, должны быть в отклонениях соответственно более высокого порядка. Например, распад фонона на два фонона должен быть третьего порядка в  $s_{na}$ . Эти и более высокого порядка члены, определяющие ангармонизм колебаний, и были опущены в разложении (30.2). Они определяют взаимодействие между фононами. Мы рассмотрим их подробнее в гл. XI. Здесь они существенны, так как рассмотренный на рис. 88 механизм превращения фотона в один фонон, но с последующим его распадом также принадлежит к процессам многофононного поглощения. В противоположность связи через дипольные моменты высших порядков, связь через ангармонизм решетки может быть эффективной только в полярных твердых телах, так как частичные процессы запрещены в неполярных телах.

Двухфононное поглощение определяется, таким образом, следующими факторами.

Закон *сохранения импульса* требует, чтобы  $\kappa = q \pm q'$ . Так как  $\kappa$  пренебрежимо мало, то  $q \pm q' = 0$  (суммарное или разностное поглощение).

Закон *сохранения энергии* требует, чтобы  $\omega = \omega_f(q) \pm \omega_f'(q')$ , при этом действительны оба знака: для испускания двух фононов (суммарное поглощение) и испускания и поглощения по одному фонону (разностное поглощение). Оба фонона могут принадлежать разным колебательным ветвям, однако значение волнового вектора  $q$  должно быть одинаковым.

**Правила отбора** определяются свойствами симметрии матричных элементов. Так как теперь  $\kappa$  не ограничивает  $q$  областью вблизи  $q=0$ , то в процессе могут участвовать фононы первой зоны Бриллюэна с произвольным  $q$ . Для каждой пары фононов

из ветвей  $j$  и  $j'$  мы имеем теперь целую область энергий  $\hbar\omega$  перехода, соответствующую разным значениям  $q$  фононов, участвующих в процессе. Таким образом, многофононный спектр непрерывен. Доля, соответствующая каждой комбинации фононов, имеет верхнюю границу энергии, которая определяется числом участвующих фононов, помноженным на наибольшую энергию  $\hbar\omega_j$  в спектре  $\omega_j(q)$ . Каждая такая доля имеет другую температурную зависимость. Если считать, что температурная зависимость полностью определяется через  $n_q$  (распределение Бозе), то из замечаний в конце последнего параграфа следует, что однофононное поглощение от температуры не зависит. Доля поглощения, определяемая двухфононными процессами, согласно приведенным рассуждениям, пропорциональна  $(1+n_{q_1})(1+n_{q_2})-n_{q_1}n_{q_2}=1+n_{q_1}+n_{q_2}$  для суммарного процесса и  $(1+n_{q_1})n_{q_2}-n_{q_1}(1+n_{q_2})=n_{q_2}-n_{q_1}$  для разностного процесса. Соответствующие множители могут быть определены и для процессов более высокого порядка.

Все эти рассуждения ведут к поглощению вида

$$\varepsilon_2 \sim \sum_{qj, j'} \frac{|M(q, j, j')|^2}{\omega_j(q) \omega_{j'}(q)} \left\{ \frac{1+n_{jq}+n_{j'q}}{n_{j'q}-n_{jq}} \right\} \delta(\omega-\omega_j(q) \mp \omega_{j'}(q)). \quad (78.2)$$

В рамках наших рассуждений мы ничего не можем сказать о матричном элементе.

Для получения аналогичного выражения в случае прямых переходов (§ 68) мы упростили (78.2), вынеся из-под знака суммы по  $q$  все множители, считая их не зависящими от  $q$ , кроме  $\delta$ -функции. Суммирование  $\delta$ -функции привело к комбинированной плотности состояний, физический смысл которой легко интерпретируется. Аналогично можно поступить и здесь. Соответственно мы ожидаем в области непрерывного многофононного спектра сложную структуру, которую мы относим к точкам  $q$  высокой симметрии. В то время как критические точки при электронных переходах определяются из условия  $\text{grad}_k E_{j'}(k) = \text{grad}_k E_j(k)$  (§ 68), в случае двухфононных процессов они определяются из каждого из условий  $\text{grad}_q \omega_{j'}(q) = \pm \text{grad}_q \omega_j(q)$ .

В качестве примера на рис. 91 изображен многофононный спектр AlSb. Структурные особенности верхнего рисунка можно удовлетворительно объяснить двухфононными процессами, нижнего рисунка — трех- и четырехфононными процессами; при этом достаточно использовать два оптических фонона в точках  $\Gamma$ ,  $X$ ,  $L$  и два акустических в точках  $X$  и  $L$ .

Назовем литературу к этому параграфу: статьи Балкански в [49], Джонсона в [36] и [111.9] и Спитцера в [110].

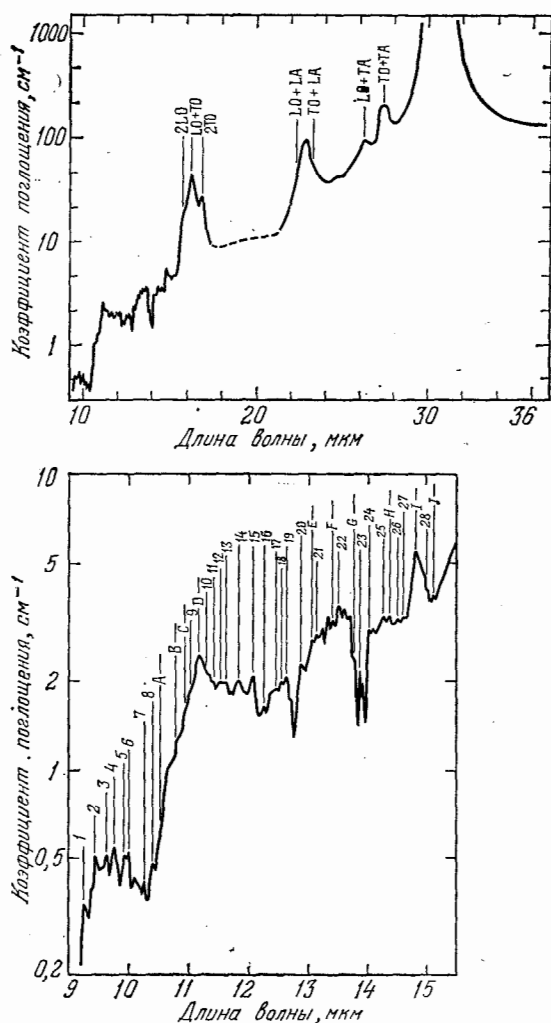


Рис. 91. Многофононные спектры для AlSb и сопоставление структур для двухфононных процессов (верхний рисунок) и трех- и четырехфононных процессов (нижний рисунок). (По Джонсону [111,9].)



## § 79. Рамановское и бриллюэновское рассеяние

Неупругое рассеяние света за счет испускания или поглощения фонона называют рамановским (комбинационным) рассеянием, если фонон принадлежит оптической ветви колебаний, и бриллюэновским рассеянием, если фонон принадлежит акустической ветви. На рис. 88 мы представили три процесса взаимодействия:

а) из-за связи с дипольными моментами высшего порядка фотон распадается на два фонона, один из которых превращается в фотон;

б) вначале происходит превращение фотона в фонон, который из-за ангармонической связи распадается на два фонона, с последующим превращением одного из них в фотон;

в) фотон рождает виртуальную пару электрон—дырка; электрон (или дырка) испускает фонон, вторичный фотон возникает в результате рекомбинации пары.

Все три процесса описывают испускание фонона (стоксовское рассеяние). Можно привести соответствующие процессы для поглощения фонона (антистоксовское рассеяние).

Можно показать, что среди перечисленных процессов случай в) является наиболее вероятным. В неполярных твердых телах он единственно возможный, так как частичный процесс «превращение фотон—фонон или ему обратный» запрещен. В дальнейшем мы рассмотрим рамановское рассеяние посредством процесса в) и дополнительно ограничимся стоксовским рассеянием.

Вероятность рассеяния, очевидно, пропорциональна квадрату модуля следующего выражения (теория возмущений третьего порядка):

$$\sum_{z_1 z_2} \frac{\langle e | e_2 \cdot p | z_2 \rangle \langle z_2 | s \cdot \text{grad } V | z_1 \rangle \langle z_1 | e_1 \cdot p | a \rangle}{(\omega_{z_2} - \omega)(\omega_{z_1} - \omega)} + \dots \equiv$$

$$\equiv \sum_{z_1 z_2} \frac{\rho_{ez_2} e \cdot m p_{z_1 a}}{(\omega_{z_2} - \omega)(\omega_{z_1} - \omega)} + \dots \equiv \sum_i e_i R_{12}^{(i)}. \quad (79.1)$$

Здесь  $|a\rangle$ ,  $|z_1\rangle$ ,  $|z_2\rangle$ ,  $|e\rangle$  — волновые функции начального состояния (фотон), первого промежуточного состояния (электронно-дырочная пара), второго промежуточного состояния (электронно-дырочная пара + испущенный фонон) и конечного состояния (фонон + вторичный фотон). Два матричных элемента описывают электрон-фотонное взаимодействие, один — электрон-фононное взаимодействие. Величины  $e_1$ ,  $e_2$  и  $e$  — поляризационные векторы,  $\hbar\omega$ ,  $\hbar\omega'$  и  $\hbar\omega_q$  — энергии первичного фотона, вторичного фотона и фонона. Сокращения второй строки представляются тогда понятными. Знаки  $+$  ... указывают, что в теории возмущений фигу-

ируют пять других членов, каждый из которых отличается порядком отдельных процессов. Тензор  $R_{12}^{(0)}$  называют *рамановским тензором*. Индексы 1 и 2 обозначают направления поляризации обоих фотонов.

Вид уравнения (79.1) допускает классическую интерпретацию процессов взаимодействия. Из трех матричных элементов два, вместе с энергетическим знаменателем, были уже найдены в (70.3) для двухфононного поглощения. Единственная разница заключается в том, что теперь поглощение фотона связано с испусканием фотона. Свет поляризует твердое тело (образуются виртуальные электронно-дырочные пары), и колебания решетки связаны с этой поляризацией. Так же как поглощение фононов связано с дипольным моментом, так же раман-эффект связан с тензором поляризуемости. Рассмотренный здесь раман-эффект *первого порядка* связан с первым членом разложения этого тензора по степеням смещений решетки. Член, квадратичный в  $S_{\alpha\alpha}$ , дает раман-эффект *второго порядка*, который связан с испусканием или поглощением двух фононов или с испусканием одного и поглощением второго фонона. Здесь могут быть связаны два процесса первого порядка посредством виртуального фотона или же оба фонона могут быть испущены (поглощены) виртуальной электронно-дырочной парой. В первом случае возникает линейчатый спектр с разностью энергий (частот) первичного и вторичного фотонов, которая является суммой или разностью рамановских энергий первого порядка. Во втором случае фононная пара должна только удовлетворять законам сохранения энергии и импульса; оба фонона могут, однако, иметь  $q$ -векторы из всей бриллюэновской зоны. Следовательно, соответствующий спектр непрерывен. Обсуждение матричных элементов в (79.1) приводит к правилам отбора, т. е. к высказываниям о том, какие оптические фононы участвуют в рамановском рассеянии. Так как оптическое поглощение и рамановское рассеяние связаны с различными взаимодействиями, то правила отбора для обоих процессов различны. Некоторые решеточные колебания «раман-активны», но не «инфракрасно-активны», и наоборот. Для выяснения этих вопросов необходимо привлечь теоретико-групповые методы, изложенные в Приложении Б. В противоположность инфракрасному поглощению в раман-эффекте могут участвовать  $LO$ -фононы.

Далее, важно, что энергия и волновое число испущенных фотона и фонона связаны с углом рассеяния. Если  $\psi$  — угол между направлениями первичного и вторичного фотонов, то из закона сохранения энергии  $\hbar\omega = \hbar\omega' + \hbar\omega_q$  и закона сохранения импульса  $\kappa = \kappa' + q$  следует:

$$\frac{q^2 c^2}{\epsilon_\infty} = 4\omega(\omega - \omega_q) \sin^2 \frac{\psi}{2} + \omega_q^2. \quad (79.2)$$

Энергия фононов, вообще говоря, мала. Если ею пренебречь в (79.2), то мы получим более простое уравнение:

$$q = 2\kappa \sin \frac{\psi}{2}.$$

Теория бриллюэновского рассеяния мало отличается от теории рамановского рассеяния. Фононы относятся теперь к акустической ветви. Их энергия существенно меньше, чем у оптических

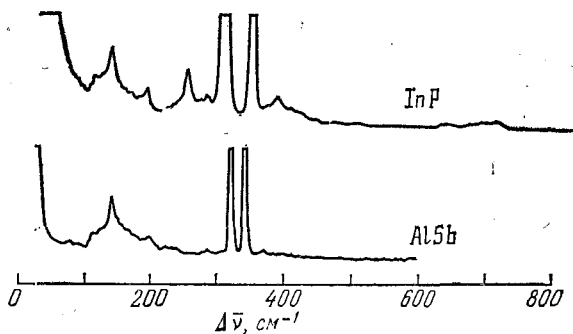


Рис. 92. Смещение частоты в раман-спектре первого и второго порядка в InP и AlSb при комнатной температуре. (По Мурадян [59, IX].)

фононов. По поводу дальнейших подробностей смотри приведенную литературу.

На рис. 92 в качестве примера показано равновесное рассеяние в InP и AlSb. Наряду с линиями, обусловленными  $TO$ - и  $LO$ -фононами, в раман-эффекте первого порядка виден непрерывный спектр раман-эффекта второго порядка. Тонкая структура связана, аналогично как и в случае многофононного поглощения, с критическими точками комбинированной плотности состояний.

Наряду с раман-эффектом с участием фононов, важен раман-эффект с участием плазмонов и магнонов. Мы опять отсылаем к приведенной ниже литературе.

Из (79.2) видно, что при уменьшении угла рассеяния волновое число фонона уменьшается. При этом могут возникнуть поляритонные эффекты. Вместо фононной частоты  $\omega_{TO}$  измеряется в этом случае поляритонная частота, которая с уменьшением  $q$  падает (см. рис. 69). Раман-эффект, таким образом, является средством измерения нижней ветви поляритонного спектра.

Верхнюю ветвь (экситон) поляритонного спектра можно измерять посредством двухфотонной спектроскопии раман-эффекта (§ 70). Два пучка фотонов (в твердом теле поляритонов нижней

ветви) встречаются под таким углом, что через дуполяритонное поглощение возникает поляритон верхней ветви, который при выходе из твердого тела регистрируется как фотон.

Более обстоятельное изложение рамановского рассеяния и других вопросов, рассмотренных в этом параграфе, можно найти в статьях Балкански и Бурштейна в [49], Камминса и Лоудена в [35], Лоудена в [63.13] и Мурадяна в [58.IX]. По более общим вопросам мы отсылаем к книге Борна и Хуанга [97].

## Г л а в а X

# ЭЛЕКТРОН-ЭЛЕКТРОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОСРЕДСТВОМ ОБМЕНА ВИРТУАЛЬНЫМИ ФОНОНАМИ. СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

### § 80. Введение

Рисунок 57 в начале гл. VIII на с. 193 содержит диаграмму взаимодействия, которое мы не исследовали пока более подробно: электрон испускает виртуальный фонон, который поглощается другим электроном. Отсюда следует эффективное дополнительное электрон-электронное взаимодействие. Физическая основа этого явления проста.

Как следует из § 50, эмиссия электронами виртуальных фононов означает не что иное, как деформацию (поляризацию) решетки в окрестности электрона. Если другой электрон попадает в область этой поляризации, то он испытывает к первому электрону силу притяжения или отталкивания, которая не имеет ничего общего с кулоновским взаимодействием электронов.

В следующем параграфе мы исследуем это взаимодействие более подробно. При этом выяснится, что при определенных предположениях оно является притяжением. Если это притяжение превышает кулоновское отталкивание, то между электронами возникает корреляция, которая приводит к снижению энергии основного состояния. Корреляция возникает преимущественно между парами электронов с противоположно направленными спинами и волновыми векторами (куперовские пары). В § 82 мы исследуем отдельные куперовские пары, в § 83 — основное состояние электронного газа с взаимодействием, имеющим характер притяжения.

В § 84, рассматривая возбужденные состояния такого взаимодействующего газа, мы покажем, как они могут быть использованы для объяснения явления сверхпроводимости. Существование энергетической щели между основным состоянием и наиболее низким возбуждением легко приводит к объяснению незатухающих токов в сверхпроводнике. В § 85 мы дадим краткий обзор

главнейших свойств сверхпроводников. При этом мы обнаружим, что некоторые из этих свойств объясняются изложенной в предыдущих параграфах теорией. В качестве дополнения мы покажем в § 86, как теоретически объясняется эффект Мейснера — Оксенфельда, сводящийся к вытеснению магнитного поля из сверхпроводника.

Наконец, в § 87 мы кратко остановимся на дальнейших экспериментальных фактах и их истолковании. При этом мы обсудим границы применения изложенной теории и возможности ее дальнейшего расширения.

Содержание этой главы в большей своей части совпадает с оригинальной работой Бардина, Купера и Шрифера (Phys. Rev. 108, 1175, 1957). По начальным буквам фамилий авторов этой работы теорию часто называют теорией БКШ. Мы, правда, при изложении результатов будем следовать иному пути, более близкому понятию элементарных возбуждений. Используемый нами метод связан с работами Боголюбова.

Сверхпроводимость — замкнутая область, по которой существует большое число монографий. Мы особо отмечаем в списке литературы книги [112—116].

## § 81. Эффективное электрон-электронное взаимодействие

В начале гл. VIII мы упомянули об электрон-электронном взаимодействии, связанном с обменом виртуальными фононами (рис. 57, ж). Этим взаимодействием мы теперь и займемся. Для электрон-фононной связи мы используем уравнение (49.9):

$$H_{el-ph} = \sum_{kq} M_q (a_{-q}^+ + a_q) c_{k+q}^+ c_k. \quad (81.1)$$

Этим мы ограничиваем себя  $LA$ -фононами и пренебрегаем процессами переброса. Суммирование по спину в (81.1) мы включили в индекс  $k$ . В последующем можно без труда его выделить. Для свободных электронов матричный элемент, согласно (49.9), зависит только от  $q$ .

На рис. 93 еще раз изображен процесс взаимодействия. При этом рассмотрены две равносильные возможности: переход виртуального фонона  $q$  от электрона  $k'$  к электрону  $k$  и переход виртуального фонона  $-q$  от электрона  $k$  к электрону  $k'$ . Тогда оба возможных виртуальных промежуточных состояния

$$\begin{aligned} |z_1\rangle &: \text{электрон } k, \text{ электрон } k' - q, \text{ фонон } q, \\ |z_2\rangle &: \text{электрон } k', \text{ электрон } k + q, \text{ фонон } -q. \end{aligned}$$

Числа фононов в начальном и конечном состояниях одинаковы. Если обозначить начальное состояние через  $|a\rangle$ , а конечное —

через  $|e\rangle$ , то взаимодействие описывается выражением

$$\frac{1}{2} \sum_{kk'q} |M_q|^2 \left\{ \frac{\langle e | c_{k+q}^+ c_k a_q | z_1 \rangle \langle z_1 | c_{k'-q}^+ c_{k'} a_q^+ | a \rangle}{E(k') - E(k' - q) - \hbar\omega_q} + \right. \\ \left. + \frac{\langle e | c_{k'-q}^+ c_{k'} a_{-q} | z_2 \rangle \langle z_2 | c_{k+q}^+ c_k a_{-q}^+ | a \rangle}{E(k) - E(k + q) - \hbar\omega_q} \right\}. \quad (81.2)$$

Из-за закона сохранения энергии можно в знаменателе первой дроби заменить  $E(k') - E(k' - q)$  на  $E(k + q) - E(k)$ . Множи-

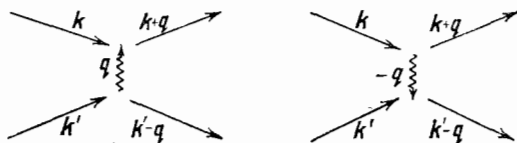


Рис. 93. Эффективное электрон-электронное взаимодействие посредством обмена виртуальным фононом.

тель  $1/2$  в (81.2) учитывает, что при суммировании по  $k$ ,  $k'$  и  $q$  каждый член в фигурной скобке проходит через оба промежуточных состояния.

Если рассматривать выражение (81.2) как матричный элемент единичного процесса электрон-электронного взаимодействия, то мы должны (ср. с уравнением (11.14)) привести его к виду

$$\frac{1}{2} \sum_{kk'q'} \langle e | V_{kk'q} c_{k+q}^+ c_{k'-q}^+ c_k c_{k'} | a \rangle. \quad (81.3)$$

Так как число фононов в начальном и конечном состояниях одинаково, мы вычеркнули в (81.2)  $a_q^+$  и  $a_q$  и исключили также промежуточное состояние, т. е. объединили оба матричных элемента в один. В результате такого эвристического приема можно добиться совпадения (81.2) с (81.3), если положить

$$V_{kk'q} = - |M_q|^2 \left\{ \frac{1}{\hbar\omega_q + (E(k+q) - E(k))} + \frac{1}{\hbar\omega_q - (E(k+q) - E(k))} \right\} = \\ = \frac{2 |M_q|^2 \hbar\omega_q}{(E(k+q) - E(k))^2 - (\hbar\omega_q)^2}, \quad (81.4)$$

где  $V_{kk'q}$  имеет смысл коэффициента Фурье искомого эффективного взаимодействия. Если  $V$  положителен, то взаимодействие соответствует силам отталкивания, если  $V$  отрицателен — силам притяжения. Последнее имеет место, если  $|E(k+q) - E(k)| < \hbar\omega_q$ .

Эти замечания служат только тому, чтобы сделать наглядным существование в электрон-электронном взаимодействии сил притяжения. Теперь мы должны привести более точный вывод, для того чтобы оценить необходимые аппроксимации. Для этого мы

исходим из оператора Гамильтона для системы электронов и фононов, взаимодействующих друг с другом:

$$H = \sum_k E(k) c_k^+ c_k + \sum_q \hbar \omega_q a_q^+ a_q + \sum_{kq} M_q (a_{-q}^+ + a_q) c_{k+q}^+ c_k \equiv \\ \equiv H_0 + H_{\text{el-ph}}. \quad (81.5)$$

Мы хотим привести  $H$  к виду, содержащему члены электрон-электронного взаимодействия. Для этого мы подвергнем  $H$  каноническому преобразованию

$$H_s = e^{-s} H e^s = (1 - s + \dots) H (1 + s + \dots) = \\ = H + [Hs] + \frac{1}{2} [[Hs]s] + \dots = \\ = H_0 + H_{\text{el-ph}} + [H_0 s] + [H_{\text{el-ph}} s] + \frac{1}{2} [[H_0 s]s] + \dots = \\ = H_0 + (H_{\text{el-ph}} + [H_0 s]) + \frac{1}{2} [(H_{\text{el-ph}} + [H_0 s]) s] + \frac{1}{2} [H_{\text{el-ph}} s] + \dots \quad (81.6)$$

Члены, опущенные в последней строке, порядка  $H_{\text{el-ph}} s^2$ . Если мы выберем  $s$  порядка  $H_{\text{el-ph}}$ , т. е. положим его пропорциональным  $a_q$  или  $a_q^+$  и двум  $c_k$ , и определим  $s$  из условия  $H_{\text{el-ph}} + [H_0 s] = 0$ , то в (81.6) останется член

$$H_s = H_0 + \frac{1}{2} [H_{\text{el-ph}} s] + \dots, \quad (81.7)$$

где теперь в операторе взаимодействия стоят произведения из четырех  $c$ -операторов.

Для оператора  $s$  мы выберем форму, аналогичную  $H_{\text{el-ph}}$  из (81.5):

$$s = \sum_{kq} M_q (\alpha a_{-q}^+ + \beta a_q) c_{k+q}^+ c_k. \quad (81.8)$$

Подстановка этого выражения в условие  $H_{\text{el-ph}} + [H_0 s] = 0$  дает

$$\alpha^{-1} = E(k) - E(k+q) - \hbar \omega_q, \quad \beta^{-1} = E(k) - E(k+q) + \hbar \omega_q. \quad (81.9)$$

Если подставить эти выражения в (81.7), то окажется, что член взаимодействия содержит большое число термов с  $s$ -частью вида  $c_{k+q}^+ c_{k'+q}^+ c_k c_k$ . Они описывают двойные процессы, при которых два электрона из состояний  $k$  и  $k'$  переходят в состояния  $k+q$  и  $k'+q$ . Из этих процессов нас интересуют только те, в которых  $q' = -q$ . Все остальные ничего не добавляют к эффективному электрон-электронному взаимодействию. Мы опускаем их, поскольку они для нас несущественны. Тогда остается член взаи-



действия вида

$$\begin{aligned}
 H_s = H_0 + \frac{1}{2} \left\{ \sum_{kk'q} |M_q|^2 \{ (a_{-q}^+ + a_q) (\alpha a_q^+ + \beta a_{-q}) c_{k+q}^+ c_k c_{k'-q}^+ c_{k'} \} - \right. \\
 \left. - (\alpha a_q^+ + \beta a_{-q}) (a_{-q}^+ + a_q) c_{k'-q}^+ c_k c_{k+q}^+ c_k \right\} = \\
 = H_0 + \frac{1}{2} \sum_{kk'q} |M_q|^2 (\alpha - \beta) c_{k+q}^+ c_{k'-q}^+ c_{k'} c_k. \quad (81.10)
 \end{aligned}$$

Преобразованный оператор Гамильтона содержит кроме членов, которые пропорциональны двум или более фоннным операторам, следующие члены, от них не зависящие:

$$H_s = \sum_k E(k) c_k^+ c_k + \sum_{kk'q} |M_q|^2 \frac{\hbar \omega_q}{(E(k+q) - E(k))^2 - (\hbar \omega_q)^2} c_{k+q}^+ c_{k'-q}^+ c_{k'} c_k. \quad (81.11)$$

Пока мы ограничиваемся этими членами, мы можем при образовании матричных элементов проинтегрировать по фоннной части волновой функции. Операторы будут тогда действовать только на ту часть волновой функции, которая описывает электронную систему.

Второй член в (81.11) представляет собой эффективное взаимодействие, входящее в уравнения (81.3) и (81.4).

## § 82. Куперовские пары

При исследовании в гл. III взаимодействующего электронного газа мы не учитывали возможности притяжения между электронами. К этому, даваемому уравнением (81.4), взаимодействию необходимо, конечно, добавить кулоновское взаимодействие. Какое из этих взаимодействий оказывается большим, обусловлено величиной электрон-фоннной связи.

Для того чтобы лучше понять особенности этого нового взаимодействия, рассмотрим идеализированный случай: невзаимодействующий электронный газ заполняет ферми-сферу в  $k$ -пространстве. Все состояния под  $k_F$ ,  $E_F$  заняты, над  $k_F$ ,  $E_F$  — свободны. Добавим к этой системе два электрона  $(k_1, E(k_1))$  и  $(k_2, E(k_2))$ . В качестве взаимодействия между этими двумя электронами мы предполагаем отрицательные  $V_{kk'q}$  выражения (81.4). Процессы взаимодействия с обменом фононов должны, следовательно, идти при  $|E(k+q) - E(k)| < \hbar \omega_q$ .

Мы строим волновую функцию пары посредством применения двух операторов рождения к основному состоянию  $|G\rangle$  (заполненная ферми-сфера); при этом мы суммируем по всем возможным

значениям  $k_1$  и  $k_2$  ( $|k_i| \geq k_F$ ) и по электронным спинам:

$$\psi_{12} = \sum_{k_1 k_2 \sigma_1 \sigma_2} a_{\sigma_1 \sigma_2}(k_1, k_2) c_{k_1 \sigma_1}^+ c_{k_2 \sigma_2}^+ |G\rangle. \quad (82.1)$$

Для того чтобы образовать состояние с фиксированным полным импульсом, мы выполним суммирование в (82.1) при дополнительном условии  $K = k_1 + k_2 = \text{const}$ .

Энергия электронной пары состоит из суммы энергий отдельных электронов и энергии их взаимодействия  $\Delta E$ . Наша задача заключается в вычислении этой энергии взаимодействия. Она тем больше, чем больше в нее вносят члены суммы в (82.1).  $\Delta E$  принимает наибольшее значение при  $K=0$ . Это можно увидеть, если рассматривать пару электронов непосредственно над поверхностью  $E_F$ . Взаимодействие имеет место только в том случае, когда электроны находятся в состояниях вне ферми-сферы с энергиями  $E(k_i) \leq E_F + \hbar\omega_q$ ; так как, кроме того,  $k_1 + k_2 = K$ , то области суммирования по  $k$ -пространству в (82.1) изображаются заштрихованными частями на рис. 94. Они становятся наибольшими при  $K=0$ . Мы ограничимся в дальнейшем этим случаем и дополнительно примем, что спины обоих электронов антипараллельны. В этом случае (82.1) примет вид

$$\psi_{12} = \sum_k a(k) c_{k\uparrow}^+ c_{-k\downarrow}^+ |G\rangle. \quad (82.2)$$

В дальнейшем мы не будем индексы спинов записывать в явном виде, а условимся считать, что с  $k$  связан «спин вверх», а с  $-k$  «спин вниз».

Вычислим теперь энергию электронной пары с волновой функцией (82.2). Введем еще следующее приближение, которое только и позволит выполнить вычисления: мы положим величины  $V_{kk'q}$  в области притяжения между электронами постоянными (т. е.  $V_{kk'q} = -V$ ); тогда оператор Гамильтона (81.11) примет вид

$$H = \sum_k E(k) c_k^+ c_k - \frac{V}{2} \sum_{kq} c_{k+q}^+ c_{-k-q}^+ c_{-k} c_k; \quad (82.3)$$

$V \neq 0$  только для  $|E(k+q) - E(k)| \leq \hbar\omega_q$ . Для  $\omega_q$  выберем какую-либо характеристическую частоту фононного спектра, например дебаевскую частоту  $\omega_D$  (§ 32), максимальное значение  $\omega_q$  в рамках дебаевского приближения. Для энергии в этом случае

получим

$$E = \langle \psi | H | \psi \rangle = 2 \sum_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) |a(\mathbf{k})|^2 - V \sum_{\mathbf{k} \mathbf{q}} a^*(\mathbf{k} + \mathbf{q}) a(\mathbf{k}). \quad (82.4)$$

Величины  $a(\mathbf{k})$  мы определим, варьируя  $E$  при дополнительном условии  $\sum_{\mathbf{k}} |a(\mathbf{k})|^2 = 1$ :

$$\frac{\partial}{\partial a_{\mathbf{k}'}}^* \left( E - \lambda \sum_{\mathbf{k}''} |a(\mathbf{k}'')|^2 \right) = 2E(\mathbf{k}') a(\mathbf{k}') - V \sum_{\mathbf{q}} a(\mathbf{k}' - \mathbf{q}) - \lambda a(\mathbf{k}') = 0, \quad (82.5)$$

или

$$(2E(\mathbf{k}) - \lambda) a(\mathbf{k}) = V \sum_{\mathbf{k}'} a(\mathbf{k}'). \quad (82.6)$$

Мы удовлетворим ограничивающему условию для взаимодействия, считая, что  $V$  отлично от нуля только в области от  $E_F$  до  $E_F + \hbar\omega_q$ . То же тогда имеет место и для  $a(\mathbf{k})$ , и сумма в (82.6) распространяется тогда на конечное число  $\mathbf{k}'$ . Если мы обозначим эту сумму через  $C$ , то получим

$$a(\mathbf{k}) = \frac{VC}{2E(\mathbf{k}) - \lambda}, \quad \sum_{\mathbf{k}} a(\mathbf{k}) = C = \sum_{E(\mathbf{k})} \frac{VC}{2E(\mathbf{k}) - \lambda}. \quad (82.7)$$

Здесь надо суммировать по всем состояниям между  $E_F$  и  $E_F + \hbar\omega_q$ .

В качестве последнего шага мы вновь обращаемся к уравнению (82.6). Беря от этого уравнения комплексно сопряженное, умножая его на  $a(\mathbf{k})$  и суммируя по  $\mathbf{k}$ , получим, если положить  $\lambda = E$ , уравнение, совпадающее с (82.4). Тем самым мы определим параметр Лагранжа  $\lambda$  и можем теперь второе уравнение (82.7) записать в виде

$$1 = \sum_{E(\mathbf{k})} \frac{V}{2E(\mathbf{k}) - E} = V \int_{E_F}^{E_F + \hbar\omega_q} \frac{z(x) dx}{2x - E}. \quad (82.8)$$

При преобразовании суммирования в интегрирование мы ввели плотность состояний  $z(E)$ . Из-за того что область интегрирования узка, можно положить  $z(E) \approx z(E_F)$ . Тогда интеграл может быть вычислен и мы получим

$$E = 2E_F - \frac{2\hbar\omega_q \exp\left(-\frac{2}{z(E_F)V}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{2}{z(E_F)V}\right)} \approx 2E_F - 2\hbar\omega_q e^{-\frac{2}{z(E_F)V}}, \quad (82.9)$$

при этом правое равенство справедливо только для малых  $V$  (слабое взаимодействие).

Таким образом, энергия электронной пары меньше их минимальной энергии  $2E_F$  в отсутствие взаимодействия. Можно показать, что все другие решения (82.4) ведут к энергиям  $> 2E_F$ . Таким образом, наиболее глубокое энергетическое состояние электронной пары — их *связанное состояние*. Связанные электронные пары обозначаются, как *куперовские пары*. Электроны пары имеют противоположно направленные волновые векторы и антипараллельные спины. Мы не будем доказывать, что состояние с противоположно направленными спинами энергетически выгодно. В то же время мы должны отметить, что вывод уравнения (82.9) заведомо предполагает антипараллельность спинов. Если бы мы предположили в (82.2) спины электронов параллельными, то из-за антисимметрии пространственной части волновой функции постоянная  $C$  в (82.7) была бы равна нулю. Предположение об антипараллельных спинах было, таким образом, существенно при переходе от уравнений (82.7) к (82.8).

Наличие связанного состояния для пары электронов означает, что их возбуждение из состояний непосредственно под поверхностью Ферми в состояния над ней ведет, в рамках нашей идеализированной модели, к более низкой энергии пары. Таким образом, заполненная ферми-сфера нестабильна и можно получить выигрыш в энергии системы за счет образования куперовских пар. Это — исходная идея для объяснения основного состояния сверхпроводящего электронного газа, к которому мы теперь обратимся.

### § 83. Основное состояние сверхпроводящего электронного газа

Рассмотрим электронный газ, который описывается оператором Гамильтона (82.3); выпишем его еще раз, выделив спиновые индексы:

$$H = \sum_{k\sigma} E(k) c_{k\sigma}^+ c_{k\sigma} - \frac{V}{2} \sum_{\substack{k, k' \\ \sigma \neq \sigma'}} c_{k'\sigma}^+ c_{-k'\sigma}^+ c_{-k\sigma} c_{k\sigma}. \quad (83.1)$$

Взаимодействие, таким образом, возникает между парами  $(k, \sigma)$ ,  $(-k, \sigma')$ . Константу взаимодействия  $V$  мы опять принимаем постоянной и считаем ее отличной от нуля только в узком слое вблизи поверхности Ферми.

В качестве подготовки представляется целесообразным рассмотреть невзаимодействующий электронный газ с несколько иной точки зрения. Если мы заполненную ферми-сферу будем рассматривать как «вакуум», то возбужденные состояния, согласно § 5, можно рассматривать как процессы образования электронно-дырочных пар. В этой картине *электроны* могут возникать и исче-

зять только вне ферми-сферы, дырки — только внутри ферми-сферы. Закон сохранения числа частиц требует, чтобы электроны и дырки возникали и исчезали только парами.

Откажемся от последнего требования, т. е. предположим, что может происходить раздельное возникновение и уничтожение электронов и дырок. Оба процесса означают некоторое элементарное возбуждение, характеризующееся определенным  $\mathbf{k}$ -вектором и спином. Если описывать процессы возникновения и уничтожения операторами  $c^+$  и  $c$ , то с учетом сохранения импульса и спина возникновение электрона  $\mathbf{k}\uparrow$  вне ферми-сферы (оператор  $c_{\mathbf{k}\uparrow}^+$ ) эквивалентно исчезновению электрона —  $\mathbf{k}\downarrow$  внутри ферми-сферы (оператор  $c_{-\mathbf{k}\downarrow}$ ). В качестве оператора возникновения соответствующего «возбуждения» можно взять комбинацию  $u_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^+ + v_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}}$ , где  $u_{\mathbf{k}}$  внутри ферми-сферы, а  $v_{\mathbf{k}}$  вне ее равны нулю. Таким образом, могут быть определены четыре оператора для возникновения и уничтожения возбуждений с обоими направлениями спина.

До того как мы их выпишем, условимся для упрощения записи связывать с индексом  $\mathbf{k}$  состояние  $\mathbf{k}\uparrow$ , а с индексом  $-\mathbf{k}$  состояние  $-\mathbf{k}\downarrow$ . Тогда определим

$$\begin{aligned} \alpha_{\mathbf{k}} &= u_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} - v_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}}^+, & \alpha_{-\mathbf{k}} &= u_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}} + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^+, \\ \alpha_{\mathbf{k}}^+ &= u_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^+ - v_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}}, & \alpha_{-\mathbf{k}}^+ &= u_{\mathbf{k}} c_{-\mathbf{k}}^+ + v_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}. \end{aligned} \quad (83.2)$$

с условием  $u_{\mathbf{k}}^2 + v_{\mathbf{k}}^2 = 1$  и

$$u_{\mathbf{k}} = \begin{cases} 1 & \text{для } k > k_F, \\ 0 & \text{для } k < k_F, \end{cases} \quad v_{\mathbf{k}} = \begin{cases} 0 & \text{для } k > k_F, \\ 1 & \text{для } k < k_F. \end{cases} \quad (83.3)$$

Условие  $u_{\mathbf{k}}^2 + v_{\mathbf{k}}^2 = 1$  и порядок изменения знаков в (83.2) обеспечивают для  $\alpha_{\mathbf{k}}$  те же правила коммутации, что и для  $c_{\mathbf{k}}$ . Опуская спиновые индексы в соответствии со сделанным выше соглашением и вводя новые операторы, перепишем первый член в (83.1):

$$\begin{aligned} H &= \sum_{\mathbf{k}\sigma} E(\mathbf{k}) c_{\mathbf{k}\sigma}^+ c_{\mathbf{k}\sigma} = \sum_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) (c_{\mathbf{k}}^+ c_{\mathbf{k}} + c_{-\mathbf{k}}^+ c_{-\mathbf{k}}) = \\ &= \sum_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) [2v_{\mathbf{k}}^2 + (u_{\mathbf{k}}^2 - v_{\mathbf{k}}^2)(\alpha_{\mathbf{k}}^+ \alpha_{\mathbf{k}} + \alpha_{-\mathbf{k}}^+ \alpha_{-\mathbf{k}}) + 2u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} (\alpha_{\mathbf{k}}^+ \alpha_{-\mathbf{k}}^+ + \alpha_{-\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}})] = \\ &= \sum_{k < k_F} E(\mathbf{k}) (2 - \alpha_{\mathbf{k}}^+ \alpha_{\mathbf{k}} - \alpha_{-\mathbf{k}}^+ \alpha_{-\mathbf{k}}) + \sum_{k > k_F} E(\mathbf{k}) (\alpha_{\mathbf{k}}^+ \alpha_{\mathbf{k}} + \alpha_{-\mathbf{k}}^+ \alpha_{-\mathbf{k}}). \end{aligned} \quad (83.4)$$

До того как мы станем обсуждать этот оператор, целесообразно провести над ним еще одно преобразование. Новые операторы меняют число частиц в системе. В системах с изменяющимся числом частиц целесообразно перейти от энергии к термодинамическому потенциалу (ср. переход от (6.20) к (6.24)). Для этого необходимо вычесть из энергии произведение химического потенциала на число частиц. Мы сделаем здесь то же самое и будем

впредь рассматривать оператор  $H_{\text{red}} = H - E_F N_{\text{op}} = H - E_F \sum_k (c_k^+ c_k + c_{-k}^+ c_{-k})$ . При этом получим из (83.4), что

$$\begin{aligned} H_{\text{red}} &= \sum_k (E(k) - E_F) (c_k^+ c_k + c_{-k}^+ c_{-k}) = \\ &= \sum_{k < k_F} \varepsilon(k) (2 - \alpha_k^+ \alpha_k - \alpha_{-k}^+ \alpha_{-k}) + \sum_{k > k_F} \varepsilon(k) (\alpha_k^+ \alpha_k + \alpha_{-k}^+ \alpha_{-k}) = \\ &= 2 \sum_{k < k_F} \varepsilon(k) + \sum_k |\varepsilon(k)| (\alpha_k^+ \alpha_k + \alpha_{-k}^+ \alpha_{-k}) = H_{\text{red}}^0 + \sum_k |\varepsilon(k)| (n_{k\uparrow} + n_{-k\downarrow}). \end{aligned} \quad (83.5)$$

Здесь мы ввели энергию  $\varepsilon(k) = E(k) - E_F$ , отсчитываемую от поверхности Ферми;  $n_k$  — оператор числа частиц введенных нами новых возбуждений.

Формально переход от  $H$  к  $H_{\text{red}}$  связан с заменой  $E(k)$  на  $\varepsilon(k)$ . В обоих случаях оператор Гамильтона состоит из слагаемого, соответствующего основному состоянию, и члена, пропорционального числу возбужденных частиц. Условие (83.3) для  $u_k$  и  $v_k$  означает, что вторая строка (83.4) не содержит недиагональных членов.

Расширим наше рассмотрение привлечением в (83.1) члена взаимодействия. После исключения суммирования по спинам и введения  $\alpha$ -операторов (*преобразование Боголюбова — Валагина*) член взаимодействия принимает вид

$$\begin{aligned} -\frac{V}{2} \sum_{\substack{k, k' \\ \sigma \neq \sigma'}} c_{k'\sigma}^+ c_{-k'\sigma}^+ c_{-k\sigma'} c_{k\sigma} &= -V \sum_{kk'} c_{k'}^+ c_{-k'}^+ c_{-k} c_k = \\ &= V \sum_{kk'} \{ u_k v_{k'} u_{k'} v_k (1 - \alpha_{-k'}^+ \alpha_{-k'} - \alpha_{k'}^+ \alpha_{k'}) (1 - \alpha_{-k}^+ \alpha_{-k} - \alpha_k^+ \alpha_k) + \\ &+ (u_k^2 - v_k^2) u_k v_{k'} (1 - \alpha_{-k'}^+ \alpha_{-k'} - \alpha_{k'}^+ \alpha_{k'}) (\alpha_{-k} \alpha_k + \alpha_k^+ \alpha_{-k}^+) + \\ &+ (u_k^2 \alpha_{-k} \alpha_k - v_k^2 \alpha_k^+ \alpha_{-k}^+) (u_{k'}^2 \alpha_{k'}^+ \alpha_{-k'}^+ - v_{k'}^2 \alpha_{-k'} \alpha_{k'}) \}. \end{aligned} \quad (83.6)$$

Дополнительное условие (83.3) теперь нецелесообразно. В (83.4) мы смогли посредством него избавиться от недиагональных членов; теперь, однако, в (83.6) появляются другие недиагональные члены. Для того чтобы их исключить, необходимо последний член второй строки в (83.4) совместно с двумя последними строками в (83.6) положить равными нулю. Это дает новое уравнение для определения  $u_k$  и  $v_k$ .

До того как мы так сделаем, упростим (83.6). Пренебрежем членами четвертого порядка в  $\alpha$  (последняя строка). Так как мы, кроме того, в этом параграфе интересуемся только основным состоянием, то вычеркнем все члены, содержащие  $\alpha_k$  в качестве последнего оператора, так как его применение к основному состоянию дает нуль. К оставшемуся выражению добавим соответ-

ствующие члены (83.4) или (83.5); в результате получим

$$H_{\text{red}} = 2 \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon(\mathbf{k}) v_{\mathbf{k}}^2 - V \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}'} + \\ + \sum_{\mathbf{k}} \{2u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} \varepsilon(\mathbf{k}) - (u_{\mathbf{k}}^2 - v_{\mathbf{k}}^2) V \sum_{\mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}'}\} \alpha_{\mathbf{k}}^+ \alpha_{-\mathbf{k}}^+. \quad (83.7)$$

Величины  $u_{\mathbf{k}}$  и  $v_{\mathbf{k}}$  определяются из требования равенства нулю последнего члена в (83.7). Как и в (82.7), положим сумму  $\sum_{\mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}'}$  постоянной и обозначим ее  $\Delta/V$ . Для того чтобы в (83.7) фигурная скобка равнялась нулю, необходимо выполнение условия

$$2u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} \varepsilon(\mathbf{k}) = \Delta (u_{\mathbf{k}}^2 - v_{\mathbf{k}}^2). \quad (83.8)$$

Так как одновременно имеет место соотношение  $u_{\mathbf{k}}^2 + v_{\mathbf{k}}^2 = 1$ , то

$$u_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2} (1 + \xi_{\mathbf{k}}), \quad v_{\mathbf{k}}^2 = \frac{1}{2} (1 - \xi_{\mathbf{k}}); \quad \xi_{\mathbf{k}} = \frac{\varepsilon(\mathbf{k})}{\sqrt{\varepsilon^2(\mathbf{k}) + \Delta^2}}. \quad (83.9)$$

Условие (83.9) переходит в (83.3), когда взаимодействие  $V$ , а следовательно и  $\Delta$ , равно нулю. Взаимодействие обуславливает непрерывный переход в окрестности  $k_F$  величин  $u_{\mathbf{k}}$  и  $v_{\mathbf{k}}$  от значения 1 до 0. В этой области возбуждение, описываемое  $\alpha$ -операторами, — не электрон и не дырка, а некоторая сложная смесь их.

Мы можем вычислить  $\Delta$ , если подставим (83.9) в определение  $\Delta$ :

$$\Delta = V \sum_{\mathbf{k}} u_{\mathbf{k}} v_{\mathbf{k}} = \frac{V}{2} \sum_{\mathbf{k}} V \sqrt{1 - \xi_{\mathbf{k}}^2} = \frac{V}{2} \sum_{\mathbf{k}} \frac{\Delta}{\sqrt{\varepsilon^2(\mathbf{k}) + \Delta^2}}. \quad (83.10)$$

Решение  $\Delta = 0$  (исчезающее взаимодействие) нас не интересует, поэтому мы можем (83.10) сократить на  $\Delta$ . Остается уравнение типа (82.8). При преобразовании суммирования в интегрирование необходимо учесть два обстоятельства. В противоположность (82.8), суммирование по  $\mathbf{k}$  означает теперь, в согласии с нашим условием о спиновых индексах, суммирование по спинам одного направления. В интеграле надо, следовательно, использовать  $z(E)/2$  ( $\approx z(E_F)/2$ ). В качестве границ интегрирования надо взять энергии, для которых  $V$  исчезает. Мы ограничим, как в последнем параграфе,  $V$  областью  $|\varepsilon(\mathbf{k})| \leq \hbar\omega_q$ . Тогда

$$1 = \frac{V}{4} \int_{-\hbar\omega_q}^{+\hbar\omega_q} \frac{z(\varepsilon) d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2}} \approx \frac{V z(E_F)}{4} \int_{-\hbar\omega_q}^{+\hbar\omega_q} \frac{d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2}}, \quad (83.11)$$

откуда следует:

$$\Delta = 2\hbar\omega_q e^{-\frac{2}{z(E_F)V}}. \quad (83.12)$$

Величина  $\Delta$  совпадает с энергией связи куперовской пары (см. (82.9)). Энергию основного состояния легко вычислить из (83.7).

Если мы от (83.7) отнимем  $H_{\text{red}}^0$ , получаемое из (83.5), то в качестве разности редуцированных гамильтонианов для случаев с взаимодействием и без него получим

$$H_{\text{red}} - H_{\text{red}}^0 = 2 \sum_k \varepsilon(k) v_k^2 - 2 \sum_{k < k_F} \varepsilon(k) - V \sum_{k, k'} u_k v_k u_{k'} v_{k'}. \quad (83.13)$$

Так как в это выражение не входят операторы, то это и есть искомая энергия, на которую отличается основное состояние взаимодействующего электронного газа от основного состояния невзаимодействующего электронного газа. При подстановке сюда (83.9) для искомой энергии получим

$$E = \sum_{k < k_F} |\varepsilon| \left( 1 - \frac{|\varepsilon|}{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2}} \right) + \sum_{k > k_F} \varepsilon \left( 1 - \frac{\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2}} \right) - \sum_k \frac{\Delta^2}{2 \sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2}}. \quad (83.14)$$

Отсюда, посредством перехода к интегрированию (опять только для одного направления спина), следует:

$$E = z(E_F) \int_0^{\hbar \omega_q} \left\{ \varepsilon - \frac{1}{2} \frac{2\varepsilon^2 + \Delta^2}{2 \sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2}} \right\} d\varepsilon. \quad (83.15)$$

Это соотношение легко интегрируется и ведет к выражению

$$E = \frac{z(E_F)}{2} (\hbar \omega_q)^2 \left( 1 - \sqrt{1 + \left( \frac{\Delta}{\hbar \omega_q} \right)^2} \right) \approx - \frac{z(E_F) \Delta^2}{4}. \quad (83.16)$$

При этом последнее преобразование справедливо только в случае слабого взаимодействия ( $\Delta \ll \hbar \omega_q$ ).

Выражение (83.16) — энергия конденсации нового основного состояния. В этом выводе мы не использовали волновую функцию основного состояния. Эту волновую функцию, которую мы обозначим через  $|0\rangle$ , можно получить, если мы подействуем  $\alpha$ -операторами на вакуумное состояние — «пустую ферми-сферу» ( $|\text{vac}\rangle$ ).

Полная ферми-сфера для невзаимодействующего электронного газа может быть построена, если мы «уничтожим дырки» во всех состояниях  $k < k_F$ . Из (83.2) и (83.3) следует:

$$\begin{aligned} \prod_k \alpha_k \alpha_{-k} |\text{vac}\rangle &= \prod_k (u_k c_k - v_k c_{-k}^+) (u_k c_{-k} + v_k c_k^+) |\text{vac}\rangle = \\ &= \prod_{k < k_F} c_k^+ c_{-k}^+ |\text{vac}\rangle = |0\rangle. \end{aligned} \quad (83.17)$$

Для взаимодействующего электронного газа необходимо только использовать для  $u_k$  и  $v_k$  значения (83.9), тогда

$$\begin{aligned} \prod_k \alpha_k \alpha_{-k} |\text{vac}\rangle &= \prod_k (u_k^2 c_k c_{-k} + u_k v_k (c_k c_{-k}^+ - c_{-k}^+ c_{-k}) + v_k^2 c_k^+ c_{-k}^+) |\text{vac}\rangle = \\ &= \prod_k (u_k v_k + v_k^2 c_k^+ c_{-k}^+) |\text{vac}\rangle. \end{aligned} \quad (83.18)$$



Выражение (83.18) еще не нормировано. Так как

$$\begin{aligned} \langle \text{vac} | \prod_k (u_k v_k + v_k^2 c_{-k} c_k) (u_k v_k + v_k^2 c_k^+ c_{-k}^+) | \text{vac} \rangle = \\ = \langle \text{vac} | \prod_k (u_k^2 v_k^2 + v_k^4 c_{-k} c_k c_k^+ c_{-k}^+) | \text{vac} \rangle = \prod_k (u_k^2 v_k^2 + v_k^4) = \prod_k v_k^2, \end{aligned}$$

то нормированная волновая функция основного состояния

$$|0\rangle = \prod_k (u_k + v_k c_k^+ c_{-k}^+) | \text{vac} \rangle. \quad (83.19)$$

Сразу видно, что в основном состоянии выступают только куперовские пары ( $k\uparrow, -k\downarrow$ ).  $u_k^2$  — вероятность того, что два состояния с противоположными  $k$  и  $\sigma$  не заняты,  $v_k^2$  — что они заняты. Если в (83.19) произвести умножение, то появятся члены с различным числом операторов рождения пар. Таким образом, (83.19) не есть состояние с определенным числом частиц. Мы можем, однако, рассматривать (83.19) как выражение для волновой функции, определяя  $u_k$  и  $v_k$  из условий варьирования, требуя минимума энергии. Так первоначально действовали Бардин, Купер и Шрифер. Таким образом можно получить результаты, выведенные выше другим способом. Вариацию надо провести при фиксированном числе частиц. Мы должны, следовательно, в качестве дополнительного условия потребовать  $N = \text{const}$ . Это может быть выполнено посредством дополнения до варьирования к оператору Гамильтона члена —  $\lambda N$ . Множитель Лагранжа  $\lambda$  окажется равным химическому потенциалу, т. е. энергии Ферми  $E_F$ . В этом истинная причина, почему мы перед (83.5) перешли от  $H$  к  $H_{\text{red}}$ .

Полученные пока результаты привели только к понижению энергии основного состояния. То, что с этим явлением связана сверхпроводимость, обнаруживается лишь при рассмотрении возбужденных состояний. Это мы и выполним в следующем параграфе.

## § 84. Возбужденные состояния

Наинизшие возбужденные состояния мы будем описывать посредством квазичастиц. Их рождение и уничтожение связано с операторами  $\alpha_k^+$  и  $\alpha_k$ . Эти операторы вводятся посредством преобразования Боголюбова — Валатина (83.2). Соответствующие квазичастицы называют иногда «боголонами». Они отличаются в ряде пунктов от введенных ранее квазичастиц. Особенно следует вспомнить результаты предыдущего параграфа, согласно которым такая квазичастица для энергий  $E \gg E_F + \Delta$  — электрон в состоянии  $k\uparrow$ , а для энергий  $E \ll E_F - \Delta$  — дырка в состоянии  $-k\downarrow$ . В области ширины  $2\Delta$  вокруг  $E_F$  реализуется сложная смешанная форма обоих состояний.

Энергия одной из этих квазичастиц может быть легко получена из (83.4) и (83.6). Оба уравнения содержат кроме членов, соответствующих основному состоянию, и членов четвертого порядка в  $\alpha$ , которыми мы пренебрегли в предыдущем параграфе, другие члены с  $\alpha$ -операторами в комбинации  $\alpha_k^+ \alpha_k + \alpha_{-k}^+ \alpha_{-k}$ . Оба члена — операторы числа частиц для рассмотренных здесь квазичастиц. В редуцированный оператор Гамильтона (83.4) и (83.6) входят, наряду с членами основного состояния, термы

$$H_{\text{red}} = \dots + \sum_k \varepsilon(\mathbf{k}) (u_k^2 - v_k^2) + \\ + V \sum_{k'} 2u_k v_k u_{k'} v_{k'} (\alpha_k^+ \alpha_k + \alpha_{-k}^+ \alpha_{-k}) + \dots \quad (84.1)$$

Отсюда следует, что разность энергий возбужденного и основного состояний равна

$$E - E_0 = \sum_k \{ \varepsilon(\mathbf{k}) (u_k^2 - v_k^2) + 2\Delta u_k v_k \} (n_{k\uparrow} + n_{k\downarrow}) = \sum_k V \sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2} n_k, \quad (84.2)$$

где мы операторы числа частиц заменили на числа частиц. Таким образом, энергия отдельной квазичастицы

$$\bar{\varepsilon}(\mathbf{k}) = \sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2}. \quad (84.3)$$

Эта функция изображена на рис. 95;  $\varepsilon(\mathbf{k})$  — энергия, отсчитываемая от поверхности Ферми. В то время как в невзаимодействующем электронном газе можно создавать электроны непосредственно над поверхностью Ферми, сообщая им бесконечно

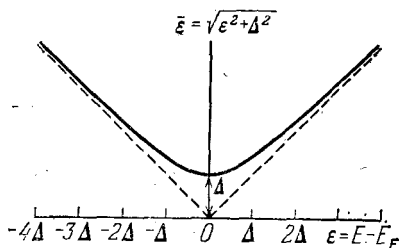


Рис. 95. Энергия  $\bar{\varepsilon}$  квазичастиц, которые описывают возбужденное состояние сверхпроводящего электронного газа.

малую энергию, теперь для этого необходима *минимальная энергия*  $\bar{\varepsilon}$ . Основное и первое возбужденное состояния разделены теперь *энергетической щелью*. Таким образом, при всяком процессе

рассеяния (переносе энергии на электронную систему) никогда не рождается одна квазичастица, всегда две — в соответствии с появлением электронно-дырочной пары для невзаимодействующего электронного газа. Следовательно, минимальная энергия возбуждения из основного состояния равна  $2\Delta$ !

Этот результат позволяет дать качественное объяснение сверхпроводящему состоянию электронного газа. Согласно рис. 6 токовое состояние может быть изображено посредством смещения ферми-сферы в  $k$ -пространстве. После выключения поля, создающего ток, вновь устанавливается равновесие; при этом электроны, поглощая и испуская фононы, рассеиваются, переходя в первоначальную ферми-сферу (рис. 96). Для невзаимодействующего электронного газа такие процессы легко осуществляются. Для сверхпроводящего газа закон сохранения энергии требует, чтобы в таком процессе начальная энергия была по крайней мере на  $2\Delta$  больше конечной. Пусть это не выполнено, т. е. смещение ферми-сферы так мало, что ни один электрон из левой заштрихованной области рис. 96 не имеет энергии на  $2\Delta$  больше энергий состояний правой заштрихованной области. В этом случае релаксация токового состояния невозможна, во всяком случае посредством известных механизмов рассматриваемых в теории переноса в нормальных проводниках. Ток течет, не испытывая сопротивления.

Если смещение ферми-сферы  $\delta k = (m/\hbar) \delta v = (m/\hbar en) i$ , то, согласно рис. 96, электрон может быть рассеян из заштрихованной области в начальную ферми-сферу, если  $(\hbar^2/2m)(k_F + \delta k)^2 - (\hbar^2/2m)(k_F - \delta k)^2 \geq 2\Delta$ . Если подставить по порядку величины значения ( $n = 3 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ,  $\Delta = 10^{-16} \text{ эрг}$ ,  $k_F = 10^8 \text{ см}^{-1}$ ), то легко видеть, что без сопротивления могут течь токи только меньшие, чем  $i = 2en\Delta/\hbar k_F \approx 0,5 \cdot 10^7 \text{ А/см}^2$ .

То, что в процессе рассеяния необходима затрата минимальной энергии  $2\Delta$ , может быть еще обосновано и тем, что процесс рассеяния связан с разрушением куперовской пары. Это ведет к представлению, что в возбужденном состоянии одновременно присутствуют как куперовские пары, так и отдельные квазичастицы. Куперовские пары создают сверхпроводящий ток, отдельные квазичастицы рассеиваются (*двухжидкостная модель*).

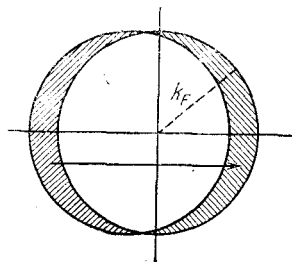


Рис. 96. В электрическом поле ферми-сфера, содержащая все электроны, «смещается» в  $k$ -пространстве. При выключении поля равновесное состояние восстанавливается в результате переходов электронов из левой заштрихованной области в правую. Для сверхпроводящего электронного газа смещается и энергетическая щель. Процессы рассеяния могут происходить только в том случае, если они сопровождаются энергией  $2\Delta$ .

Рассмотрим теперь не отдельные возбуждения, а возбужденное состояние при температуре  $T \neq 0$ . При температурах выше абсолютного нуля необходимо учитывать, что состояния  $\mathbf{k}\uparrow$  или  $-\mathbf{k}\downarrow$  заполнены статистически. Мы учтем это, если числа заполнения заменим их средними статистическими:

$$n_{\mathbf{k}} \rightarrow \langle n_{\mathbf{k}} \rangle \equiv f_{\mathbf{k}} = \left( \exp \frac{\bar{\varepsilon}(\mathbf{k})}{k_B T} + 1 \right)^{-1}. \quad (84.4)$$

Мы использовали для вероятности заполнения распределение Ферми (6.10), а для разности энергий  $E - \zeta$  (считаемой от поверхности Ферми) — энергию квазичастицы (84.3).

В (84.3) входит энергетическая щель  $\Delta$ . Этот параметр мы определили из уравнения (83.11), которое являлось следствием диагонализации оператора Гамильтона при условии  $n_{\mathbf{k}} = 0$  (основное состояние,  $T = 0$ ). Теперь, следовательно, для того чтобы получить правильное значение  $\Delta$  в (84.4), надо провести процесс диагонализации для  $n_{\mathbf{k}} \neq 0$  ( $T \neq 0$ ). Тем самым мы получим для каждой температуры свое значение  $\Delta$ ; энергетическая щель становится зависящей от температуры:  $\Delta = \Delta(T)$ !

Мы дополним условие (83.8), вводя в (83.6) вместо операторов числа частиц средние числа частиц (84.4); тогда

$$2u_{\mathbf{k}}v_{\mathbf{k}}\varepsilon(\mathbf{k}) - (u_{\mathbf{k}}^2 - v_{\mathbf{k}}^2)V \sum_{\mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}'}v_{\mathbf{k}'}(1 - 2f_{\mathbf{k}'}) = 0. \quad (84.5)$$

Аналогично условию (83.8), мы определим теперь  $\Delta(T)$  из выражения

$$\Delta(T) = V \sum_{\mathbf{k}'} u_{\mathbf{k}'}v_{\mathbf{k}'}(1 - 2f_{\mathbf{k}'}). \quad (84.6)$$

Тогда вместо (83.11) получим

$$1 = \frac{Vz(E_F)}{4} \int_{-\hbar v_q}^{+\hbar v_q} \frac{d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2(T)}} \left( 1 - 2f\left(\frac{\sqrt{\varepsilon^2 + \Delta^2(T)}}{k_B T}\right) \right). \quad (84.7)$$

Это уравнение определяет  $\Delta(T)$ . Явное решение невозможно, однако можно видеть, что (84.7) при  $T = 0$  переходит в (83.11). С ростом температуры  $\Delta(T)$  непрерывно уменьшается. При некоторой определенной температуре  $T_c$  величина  $\Delta(T_c)$  становится равной нулю. Мы определяем эту температуру как температуру перехода, выше которой сверхпроводимость исчезает. Мы еще к этому возвратимся. Выше  $T_c$  нужно положить  $\Delta(T)$  равным нулю. Мы можем это сделать, так как для получения (84.7), так же как из (83.10), выносится множитель  $\Delta(T)$ , поэтому  $\Delta = 0$  — тоже решение исходного уравнения.

Для дальнейшего обсуждения преобразуем (84.7). После деления на  $Vz(E_F)/4$ , использования (83.12) для получения  $\Delta(0)$  и

разделения интеграла в правой части на два получим для левой части  $2 \ln(2\hbar\omega_q/\Delta(0))$ , для первого интеграла правой части  $2 \ln(2\hbar\omega_q/\Delta(T))$ , и поэтому, в приближении  $\Delta(0) \ll \hbar\omega_q$ , окончательно получим

$$\ln \frac{\Delta(T)}{\Delta(0)} = -2 \int_0^{\infty} \frac{dx}{Vx^2+1} f\left(Vx^2+1 \frac{\Delta(T)}{\Delta(0)} \left(\frac{k_B T}{\Delta(0)}\right)^{-1}\right) = g\left(\frac{\Delta(T)}{\Delta(0)}, \frac{k_B T}{\Delta(0)}\right). \quad (84.8)$$

Это уравнение содержит только приведенную энергетическую щель  $\Delta(T)/\Delta(0)$  и приведенную температуру  $k_B T/\Delta(0)$ . Отсюда следует, что температура перехода  $T_c$ , определяемая из условия  $\Delta(T_c) = 0$ , линейно зависит от  $\Delta(0)$ . Численное интегрирование дает

$$k_B T_c \approx 0,57 \Delta(0). \quad (84.9)$$

Тем самым мы можем приведенную температуру  $k_B T/\Delta(0)$ , входящую в (84.8), заменить через  $T/T_c$ . Если выражать энергетическую щель и температуру в приведенных единицах, то (84.8) дает связь между ними, не содержащую других параметров (см. рис. 100). В этой форме (84.8) справедлива для всех сверхпроводников со слабой связью ( $\Delta(0) \ll \hbar\omega_q = \hbar\omega_D$ ).

## § 85. Сравнение с опытом

Одной из главных особенностей сверхпроводимости является ее появление ниже некоторой критической температуры  $T_c$ . Из (84.9) следует, что произведение  $k_B T_c$  по порядку величины равно половине энергии связи куперовской пары при  $T=0$ ; энергия связи в свою очередь, согласно (83.12), пропорциональна произведению энергии виртуального фонона и экспоненциального множителя, зависящего от энергии взаимодействия  $V$  и плотности состояний  $z(E_F)$  на поверхности Ферми. Из-за предположения о слабом взаимодействии  $V$  энергия связи  $\Delta(0)$ , а следовательно и  $k_B T_c$ , мала по сравнению с  $\hbar\omega_q$ . Если принять для  $\omega_q$  максимальное значение дебаевского приближения  $\omega_D$ , то получим, что температура перехода сверхпроводника  $T_c$  мала по сравнению с дебаевской температурой. Это подтверждается экспериментально. Типичные значения  $T_c$  лежат между 20 К (для некоторых сплавов ниобия) и 0,01 К (для вольфрама). В то же время дебаевские температуры металлов почти всегда выше 100 К.

Второе следствие для температуры перехода можно получить, используя линейную зависимость между  $T_c$  и  $\omega_q$ . Величина  $\omega_q$  — частота акустического фонона, которая в дебаевском приближении (35.16) пропорциональна  $\rho^{-1/2}$ , а следовательно, и  $M^{-1/2}$  ( $M$  — масса иона). Мы ожидаем поэтому для изотопов сверхпроводящего

металла закон вида  $M^a T_c = \text{const}$  с  $a = 1/2$ . Действительно, этот *изотопический эффект* был первым экспериментальным указанием на то, что решеточные колебания как-то участвуют во взаимодействии, связанном со сверхпроводимостью. Значения  $a$  немного отличаются от  $1/2$ , что свидетельствует о том, что пренебрежение

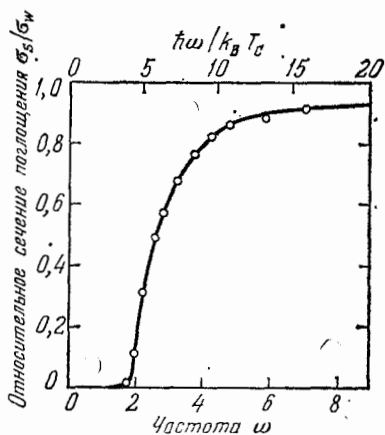


Рис. 97. Край поглощения сверхпроводника (индий). Фотоны поглощаются только тогда, когда они обладают энергией  $2\Delta$ , достаточной для разрушения куперовской пары. (По Блэкмору [4].)

всеми другими взаимодействиями, кроме взаимодействия БКШ, является слишком грубым приближением.

Простое доказательство существования энергетической щели

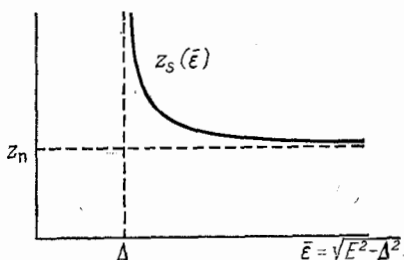


Рис. 98. Плотность состояний  $z_s(\bar{\epsilon})$  для сверхпроводящего электронного газа. Из-за появления энергетической щели состояния нормального проводника переупорядочиваются. Много выше  $\Delta$  плотность состояний  $z_s = z_n$ .

$2\Delta(T)$  в сверхпроводнике можно ожидать при исследовании оптического поглощения. Подобно полупроводникам и изоляторам, и здесь оптическое поглощение должно начинаться с пороговой энергии, которая в сверхпроводнике равна энергии  $2\Delta(T)$ , необходимой для разрушения куперовской пары. Это подтвердилось на опыте. Пример показывает рис. 97. Экспериментальные трудности таких измерений велики, так как частота  $\omega = 2\Delta(0)/\hbar \approx \approx 4k_B T_c/\hbar$  лежит в интервале от  $10^{10}$  до  $10^{12}$  Гц, т. е. расположена в далекой инфракрасной области.

Весьма плодотворным методом являются *туннельные эксперименты*, при которых измеряется ток, текущий из металла сквозь тонкую оксидную пленку в другой металл. Для понимания этого явления рассмотрим вначале плотность состояний в сверхпроводнике. Состояния, описываемые в нормальном проводнике функцией  $z_n(E)dE$ , переупорядочиваются из-за наличия энергетической щели в сверхпроводнике. Так как при этом ни одно состояние не исчезает, то функция  $z_n(E)dE = z_s(\bar{\epsilon})d\bar{\epsilon}$ , где  $\bar{\epsilon}$  — энергия состояния квазичастицы (84.3). Величины  $E$  и  $\bar{\epsilon}$  связаны, согласно

(84.3), соотношением  $E = E_F + \sqrt{\bar{\epsilon}^2 + \Delta^2}$ . Таким образом, для  $|\bar{\epsilon}| > \Delta$  получим

$$z_s(\bar{\epsilon}) = z_n(E) \frac{dE}{d\bar{\epsilon}} = z_n(E) \frac{\bar{\epsilon}}{\sqrt{\bar{\epsilon}^2 - \Delta^2}}, \quad (85.1)$$

в то время как для  $|\bar{\epsilon}| < 0$  плотность состояний равна нулю (рис. 98).

На рис. 99 изображены три случая.

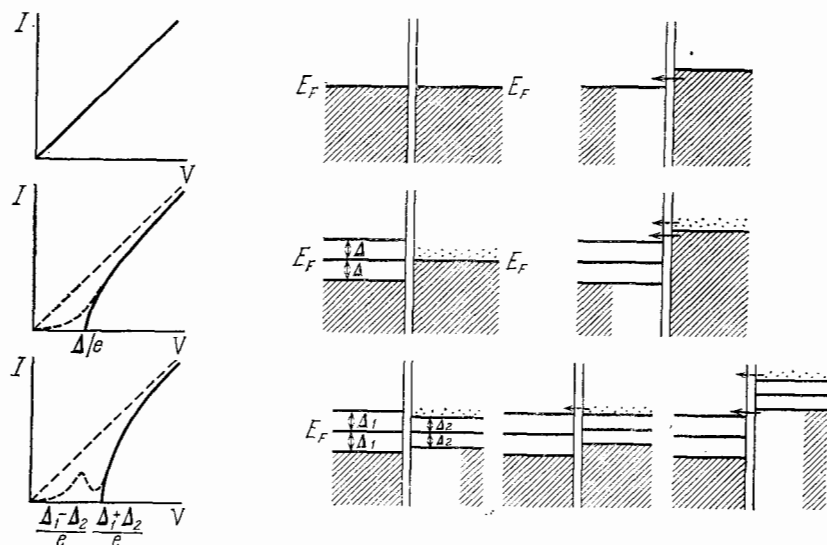


Рис. 99. Туннельный эффект через оксидную пленку между двумя нормально или сверхпроводящими твердыми телами. *Верхний ряд.* Если оба тела — нормальные проводники, то в равновесии зона проводимости заполнена до энергии  $E_F$ . При приложении к ним напряжения происходит сдвиг химического потенциала (энергии Ферми) одного проводника по отношению к другому. В результате пойдет ток, вольтамперная характеристика которого имеет вид прямой линии. *Средний ряд.* Если одно из тел — сверхпроводник, то при  $T = 0$  ток возникает только тогда, когда химический потенциал нормального проводника увеличится на величину  $\Delta$ . При  $T \neq 0$ , из-за теплового возбуждения электронов слабый ток возникает при напряжении, меньшем  $\Delta$ . *Нижний ряд.* Если граничат два сверхпроводника, то при  $T = 0$  ток возникает только при напряжении, равном  $\Delta_1 + \Delta_2$ . При  $T \neq 0$  возникает дополнительный ток, который при  $\Delta_1 - \Delta_2$  имеет максимум.

Оксидная пленка разделяет два нормальных металла. Если приложить к этим металлам напряжение, то их химические потенциалы (энергии Ферми) сдвинутся друг относительно друга. При этом пойдет ток, так как заполненные уровни одного металла будут расположены против пустых уровней другого. Легко

показать, что в этом случае ток линейно зависит от приложенного напряжения.

Оксидная пленка отделяет нормальный металл от сверхпроводящего. Тогда, как видно из рис. 99 (вторая строка), ток из нормального проводника в сверхпроводник возникает только тогда, когда приложенное напряжение достигает значения  $\Delta/e$ . Правда, после этого ток быстро возрастает, так как непосредственно выше  $\Delta$ , согласно рис. 98, имеется очень много способных к заполнению состояний. Приведенные выше рассуждения, строго говоря, применимы только к случаю  $T=0$ , когда распределение Ферми — ступенчатая функция. При  $T \neq 0$  ток возникает раньше.

Оксидная пленка разделяет два сверхпроводника с различными энергетическими щелями. Из рис. 99 видно, что, аналогично предыдущему случаю, ток возникнет при  $V = (\Delta_1 + \Delta_2)/e$ . При  $T \neq 0$  этому туннельному току предшествует слабый ток, максимум которого наступает при совпадении уровней энергий, соответствующих верхним краям энергетических щелей ( $V = (\Delta_1 - \Delta_2)/e$ ).

В рассматриваемом случае к току, создаваемому отдельными квазичастицами, добавляется ток, обусловленный куперовскими парами, туннелирующими сквозь оксидный слой из одного сверхпроводника в другой (эффект Джозефсона). Можно показать, что этот ток идет и при отсутствии напряжения. В случае  $V \neq 0$  имеют место осцилляции тока. Обсуждение этого явления выходит за рамки настоящей главы. Мы отсылаем читателя к списку литературы.

Другой метод измерения  $\Delta(T)$  — *поглощение ультразвука*. Энергия ультразвукового фонона столь мала, что он не может разрушить куперовскую пару. Фононы поглощаются квазичастицами. Их число зависит от энергетической щели  $\Delta$ , которая таким образом может быть определена. На рис. 100 нанесены результаты измерений посредством ультразвука энергетической щели в олове при разных температурах и кривая  $\Delta(T)$ , следующая из (84.8).

Электронная часть *удельной теплоемкости* сверхпроводника обусловлена возбужденными частицами. Число частиц, возбужденных выше порога  $E_G$ , согласно статистике, пропорционально  $\exp(-E_G/2k_B T)$ . Таким образом, для удельной теплоемкости сверхпроводника мы ожидаем закон  $\exp(-\Delta(T)/k_B T)$ , т. е. существенно отличный от температурной зависимости нормальных металлов.

Вначале удельная теплоемкость растет с температурой экспоненциально; затем из-за температурной зависимости энергетической щели появляются отступления от экспоненциального закона. При  $T_c$  величина удельной теплоемкости скачком принимает значение, соответствующее нормальному металлу.

Теория БКШ в основном подтверждает наше качественное рассмотрение температурной зависимости удельной теплоемкости.



Для более точного расчета необходимо определить свободную энергию и энтропию сверхпроводника. Мы не будем этим заниматься, вновь отсылая для изучения термодинамических свойств сверхпроводников к литературе.

Знание свободной энергии для сверхпроводящего и нормально проводящего состояний позволяет вычислить *критическое поле*,

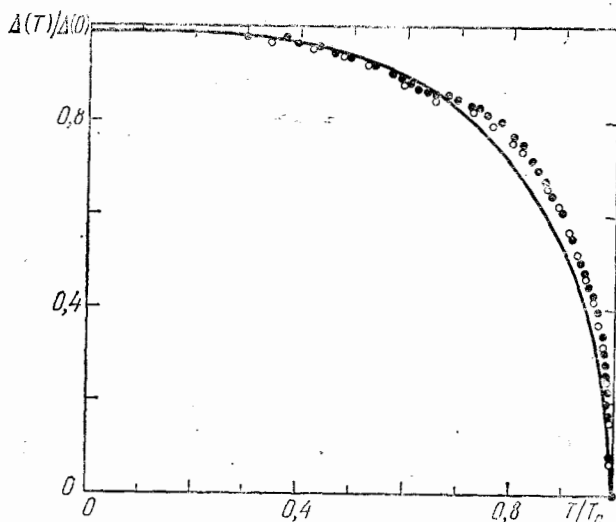


Рис. 100. Температурная зависимость энергетической щели по теории БКШ (сплошная кривая) и сравнение ее с экспериментальными данными для олова. (По Рикайзену [115].)

которое необходимо, чтобы при заданной температуре ниже  $T_c$  разрушить сверхпроводимость.

В последнем параграфе мы дали качественное объяснение возникновению незатухающих токов в сверхпроводнике. Второе, что обязательно должна объяснить теория сверхпроводимости, — это *эффект Мейснера—Оксенфельда*, т. е. тот факт, что при охлаждении сверхпроводника, помещенного в магнитное поле, ниже температуры перехода  $T_c$  магнитный поток из него вытесняется. Ввиду фундаментального значения этого эффекта мы ему посвятим следующий параграф.

В качестве последнего связанного со сверхпроводимостью явления мы укажем на *квантование потока*. Уже феноменологическая теория Лондона предсказывает квантование магнитного потока, пронизывающего сверхпроводящее кольцо. Величина кванта потока оказывается равной  $\hbar c/2e^*$ , где  $e^*$  — заряд частиц, создающих в кольце незатухающий ток. Экспериментально находят, что

$e^* = 2e$ , т. е. двойному электронному заряду. Это находит свое объяснение в теории БКШ, что незатухающий ток создается куперовскими парами.

Пока мы обсуждали явления только в таких сверхпроводниках, которые подчиняются теории БКШ. Это в основном свойства так называемых сверхпроводников I рода. На возможности теоретического обобщения в описании сверхпроводников мы укажем в заключительном § 87.

## § 86. Эффект Мейснера — Оксенфельда

Для объяснения эффекта Мейснера — Оксенфельда, т. е. вытеснения магнитного поля из сверхпроводника, рассмотрим общий случай сверхпроводящего электронного газа в магнитном поле. Поле будем описывать вектор-потенциалом  $\mathbf{A}$ . В качестве калибровочного условия выберем  $\operatorname{div} \mathbf{A} = 0$ .

Тогда необходимо оператор Гамильтона дополнить членом вида

$$H' = \frac{1}{2m} \left( \mathbf{p} + \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 - \frac{1}{2m} p^2 \approx \frac{e}{mc} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p}). \quad (86.1)$$

Так как мы собираемся ограничиться слабыми полями, то опустим в (86.1) член порядка  $A^2$ .

В первую очередь нас интересует обусловленная магнитным полем плотность тока

$$\mathbf{i} = \frac{ie\hbar}{2m} (\psi^* \operatorname{grad} \psi - \psi \operatorname{grad} \psi^*) - \frac{e^2}{mc} \mathbf{A} \psi^* \psi. \quad (86.2)$$

Запишем вначале (86.1) и (86.2) в представлении чисел заполнения. Для этого мы используем прием, которым раньше не пользовались, но который, по сути дела, вытекает из Приложения А. Заменим в (86.2) волновую функцию *полевыми операторами* согласно

$$\psi^* \rightarrow \frac{1}{\sqrt{V_g}} \sum_{\mathbf{k}\sigma} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} c_{\mathbf{k}\sigma}^+, \quad \psi \rightarrow \frac{1}{\sqrt{V_g}} \sum_{\mathbf{k}'\sigma'} e^{i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} c_{\mathbf{k}'\sigma'}. \quad (86.3)$$

Здесь  $c_{\mathbf{k}}^+$  и  $c_{\mathbf{k}}$  — операторы рождения и уничтожения электронов. Теперь  $\mathbf{i}$  становится следующим оператором плотности тока:

$$\begin{aligned} \mathbf{i} &= \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma\sigma'} \left\{ -\frac{e\hbar}{2mV_g} (\mathbf{k} + \mathbf{k}') - \frac{e^2 \mathbf{A}}{mcV_g} \right\} e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} c_{\mathbf{k}\sigma}^+ c_{\mathbf{k}'\sigma'} = \\ &= \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \sum_{\mathbf{k}\sigma\sigma'} \left\{ -\frac{e\hbar}{2mV_g} (2\mathbf{k} - \mathbf{q}) - \frac{e^2 \mathbf{A}}{mcV_g} \right\} c_{\mathbf{k}-\mathbf{q},\sigma}^+ c_{\mathbf{k}\sigma} = \sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \mathbf{i}_{\mathbf{q}}. \end{aligned} \quad (86.4)$$

Правая часть этого уравнения может рассматриваться как фурье-разложение оператора.

Так как мы используем произведения  $c_k^+ c_k$  с одним направлением спина, то мы можем в дальнейших уравнениях суммы по  $\sigma, \sigma'$  заменить суммированием по одному индексу.

Уравнение (86.1) может быть преобразовано аналогично. Образует для этого вначале энергию взаимодействия

$$E' = \frac{e}{2mc} \langle \Psi^* | \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} | \Psi \rangle. \quad (86.5)$$

Используя (86.3), получим отсюда оператор

$$H' = -\frac{ie\hbar}{2mcV_g} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\sigma\sigma'} \int e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} \mathbf{A} \cdot \mathbf{i}(\mathbf{k} + \mathbf{k}') d\tau c_{\mathbf{k}\sigma}^+ c_{\mathbf{k}'\sigma'}, \quad (86.6)$$

или если еще ввести фурье-разложение вектор-потенциала и ограничиться суммированием по одному направлению спина, то

$$\begin{aligned} H' &= \frac{e\hbar}{2mcV_g} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'q\sigma} \int e^{i(\mathbf{k}' + \mathbf{q} - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}} \mathbf{A}_q \cdot (\mathbf{k} + \mathbf{k}') d\tau c_{\mathbf{k}\sigma}^+ c_{\mathbf{k}'\sigma} = \\ &= \frac{e\hbar}{2mc} \sum_{\mathbf{k}q\sigma} \mathbf{A}_q \cdot (2\mathbf{k} - \mathbf{q}) c_{\mathbf{k}\sigma}^+ c_{\mathbf{k}-q, \sigma}. \end{aligned} \quad (86.7)$$

Образуем математическое ожидание плотности тока. Для этого разделим  $\mathbf{i}$  на два слагаемых соответственно выражению (86.4). Обозначим эти слагаемые через  $\mathbf{i}_1$  и  $\mathbf{i}_2$ .

Математическое ожидание для  $\mathbf{i}_2$  равно

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{i}_2 \rangle &= -\frac{e^2 \mathbf{A}}{mcV_g} \langle \Psi | \sum_q e^{iq \cdot \mathbf{r}} \sum_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}-q, \sigma}^+ c_{\mathbf{k}\sigma} | \Psi \rangle = \\ &= -\frac{e^2 \mathbf{A}}{mcV_g} \langle \Psi | \sum_{\mathbf{k}\sigma} c_{\mathbf{k}\sigma}^+ c_{\mathbf{k}\sigma} | \Psi \rangle = -\frac{e^2 n}{mc} \mathbf{A}. \end{aligned} \quad (86.8)$$

При этом мы использовали то, что, в соответствии с (83.4) и (83.5), матричный элемент справа дает число частиц независимо от того, описывает ли  $|\Psi\rangle$  нормальный проводник (к которому могут быть применимы  $c^+, c$ ) или сверхпроводник (для которого  $c^+, c$  должны быть сначала преобразованы в  $\alpha^+, \alpha$ ).

Для определения математического ожидания  $\mathbf{i}_1$  необходимо сначала произвести преобразование к  $\alpha^+, \alpha$ . Для этого вначале просуммируем по спину:

$$\mathbf{i}_1 = \sum_{\mathbf{k}q} \left[ -\frac{e\hbar}{2mV_g} (2\mathbf{k} - \mathbf{q}) e^{iq \cdot \mathbf{r}} \right] (c_{\mathbf{k}-q\uparrow}^+ c_{\mathbf{k}\uparrow} + c_{\mathbf{k}-q\downarrow}^+ c_{\mathbf{k}\downarrow}), \quad (86.9)$$

и заменим во втором суммировании  $\mathbf{k} - \mathbf{q}$  на  $-\mathbf{k}$  и  $\mathbf{k}$  на  $-(\mathbf{k} - \mathbf{q})$ . При этом изменится только знак перед вторым слагаемым:

$$\mathbf{i}_1 = \sum_{\mathbf{k}q} \left[ -\frac{e\hbar}{2mV_g} (2\mathbf{k} - \mathbf{q}) e^{iq \cdot \mathbf{r}} \right] (c_{\mathbf{k}-q}^+ c_{\mathbf{k}} - c_{-\mathbf{k}}^+ c_{-(\mathbf{k}-q)}). \quad (86.10)$$

Отсюда и из (83.2) следует:

$$i_1 = \sum_{kq} \left[ -\frac{e\hbar}{2mV_g} (2k - q) e^{iq \cdot r} \right] \{ (u_{k-q} u_k + v_{k-q} v_k) \times \\ \times (\alpha_{k-q}^+ \alpha_k - \alpha_{-(k-q)}^+ \alpha_{-(k-q)}) + (u_{k-q} v_k - u_k v_{k-q}) (\alpha_{k-q}^+ \alpha_{-k} - \alpha_k \alpha_{-(k-q)}) \}. \quad (86.11)$$

Мы сразу же используем некоторое приближение. В конце расчета мы ограничимся предельным случаем  $q \rightarrow 0$ . Тогда  $u_{k-q} = u_k$ ,  $v_{k-q} = v_k$ . Если с самого начала использовать эти выражения, оставив остальные  $q$ , то (86.11) упрощается и переходит в соотношение

$$i_1 = \sum_{kq} \left[ -\frac{e\hbar}{2mV_g} (2k - q) e^{iq \cdot r} \right] (\alpha_{k-q}^+ \alpha_k - \alpha_{-(k-q)}^+ \alpha_{-(k-q)}). \quad (86.12)$$

По сравнению с (86.10) изменяются только обозначения операторов.

Если применить те же рассуждения для  $H'$  в (86.6), то получим

$$H' = \frac{e\hbar}{mc} \sum_{kq} A_q \cdot (2k - q) (c_k^+ c_{k-q} - c_{-(k-q)}^+ c_{-k}) \approx \\ \approx \frac{e\hbar}{mc} \sum_{kq} A_q \cdot (2k - q) (\alpha_k^+ \alpha_{k-q} - \alpha_{-(k-q)}^+ \alpha_{-k}). \quad (86.13)$$

Для образования математического ожидания  $i$  используем в качестве волновой функции (ср. (50.7))

$$|n\rangle_1 = |n\rangle_0 + \sum_{m (\neq 0)} \frac{\langle m | H' | n \rangle_0}{E_n - E_m} |m\rangle_0 + \dots, \quad (86.14)$$

где  $|n\rangle_0$  — волновые функции сверхпроводника без магнитного поля. В противоположность  $i_2$ , матричный элемент которого на волновых функциях нулевого приближения равен (86.8), матричный элемент  $\langle n | i_1 | n \rangle_0$  равен нулю. Первые не исчезающие члены  $\langle i_1 \rangle$  линейны по  $A$ ; имеем

$$\langle i_1 \rangle = \sum_{m (\neq 0)} \frac{\langle n | i_1 | m \rangle \langle m | H' | n \rangle}{E_n - E_m} + \sum_{m' (\neq 0)} \frac{\langle n | H' | m' \rangle \langle m' | i_1 | n \rangle}{E_n - E_{m'}}. \quad (86.15)$$

Согласно (86.12) и (86.13) энергия промежуточного состояния выше энергии исходного состояния на  $\pm (\bar{\epsilon}(k - q) - \bar{\epsilon}(k))$ . Все слагаемые в (86.15) могут быть приведены к одному знаменателю. Подставляя (86.12) и (86.13) в (86.15), получим для одной фурье-компоненты  $i_1$

$$\langle i_{1q} \rangle = \sum_k \left\{ -\frac{e^2 \hbar^2}{2m^2 c V_g} \right\} A_q \cdot (k - q) (2k - q) 2 \frac{n_{k-q} - n_k}{\bar{\epsilon}(k - q) - \bar{\epsilon}(k)}. \quad (86.16)$$

Нас интересует температурная зависимость этого тока. Для этого заменим числа заполнения  $n_k$ , согласно (84.4), на вероятности заполнения  $f_k$ . Когда мы переходим к предельному случаю  $q \rightarrow 0$ , то конечная разность в (86.16) становится равной производной  $\partial f_k / \partial \bar{\epsilon}$ . Все другие  $q$  в этом уравнении можно положить равными нулю. Если мы еще заменим суммирование по  $k$  (с одним направлением спина!) интегрированием, то получим

$$\langle i_{10} \rangle = \frac{1}{V_g} \sum_k \left\{ -\frac{e^2 \hbar^2}{2m^2 c} \right\} A_0 \cdot k^4 k \frac{\partial f_k}{\partial \bar{\epsilon}} = \frac{2e \hbar^2}{3m^2 c} \frac{A_0}{(2\pi)^3} \int k^2 d\tau_k \frac{\partial f_k}{\partial \bar{\epsilon}}. \quad (86.17)$$

Это выражение мы объединим с (86.8) в уравнение, справедливое в предельном случае  $q = 0$ :

$$\langle i_0 \rangle = -\frac{e^2 n}{mc} A_0 \left( 1 - \frac{2E_F}{k_F^5} \int_0^\infty k^4 dk \left( -\frac{\partial f_k}{\partial \bar{\epsilon}} \right) \right), \quad (86.18)$$

где мы при преобразовании использовали (5.6) и (5.7).

Интеграл может быть легко определен в двух случаях: а) для электронного газа с нормальной проводимостью ( $\bar{\epsilon} = E - E_F$ ) производная  $-\partial f_k / \partial \bar{\epsilon}$  равна  $\delta$ -функции и оба члена в скобке сокращаются; б) для  $T = 0$  из-за того, что  $\bar{\epsilon} \neq 0$ ,  $\partial f_k / \partial \bar{\epsilon}$  равно нулю и, следовательно, скобки равны единице.

Уравнение (86.18) дает линейную связь между плотностью тока и вектор-потенциалом магнитного поля; поэтому оно совпадает с одним из двух лондоновских уравнений феноменологической теории сверхпроводимости, которые добавляются к максвелловским уравнениям. Оно записывается обычно в виде

$$\mathbf{i} = -\frac{c}{4\pi\lambda} \mathbf{A}. \quad (86.19)$$

Для того чтобы показать, что это уравнение содержит эффект Мейснера — Оксенфельда, рассмотрим границу сверхпроводника с вакуумом. Пусть сверхпроводник заполняет полупространство  $z < 0$ , вакуум — полупространство  $z > 0$ . Во внешнем пространстве имеется магнитное поле  $\mathbf{B} = (B_x, 0, 0)$ . В сверхпроводнике справедливы тогда уравнения

$$\text{rot } \mathbf{i} = -\frac{c}{4\pi\lambda^2} \mathbf{B}, \quad \text{rot } \mathbf{B} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{i}, \quad \text{div } \mathbf{B} = 0, \quad (86.20)$$

которые мы можем преобразовать к уравнениям

$$\Delta \mathbf{i} = \frac{1}{\lambda^2} \mathbf{i}, \quad \Delta \mathbf{B} = \frac{1}{\lambda^2} \mathbf{B}. \quad (86.21)$$

Решения для поля  $\mathbf{B} = (B_x, 0, 0)$  и плотности тока  $\mathbf{i} = (0, i_y, 0)$  при данных граничных условиях, очевидно, пропорциональны

граничным значениям при  $z=0$ , помноженными на  $\exp(-z/\lambda)$ . Таким образом, внешнее магнитное поле индуцирует в поверхностном слое толщины  $\lambda$  сверхпроводящий ток, который препятствует проникновению магнитного поля в сверхпроводник. Введенный в (86.19) параметр  $\lambda$  определяет *глубину проникновения* магнитного поля. Используя (86.19) и (86.18), получим

$$\lambda(T) = \lambda(0) \left( 1 - \frac{2E_F}{k_F^5} \int_0^\infty k^4 dk \left( -\frac{\partial f_k}{\partial \varepsilon} \right) \right)^{-1/2}. \quad (86.22)$$

Если известна зависимость энергетической щели  $\Delta$  от температуры (рис. 100), то интеграл может быть определен численно. Мы

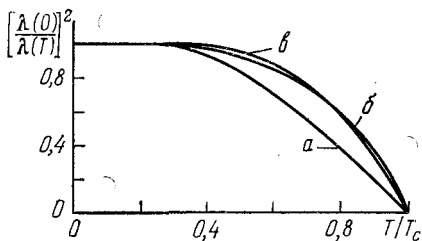


Рис. 101. Глубина проникновения магнитного поля по теории БКШ ( $a$ —локальное приближение,  $б$ —нелокальное приближение) и ( $в$ ) по эмпирическому закону  $\lambda^{-2} \sim 1 - (T/T_c)^4$ . (По Феттеру и Валечка [79].)

получим тогда результат, изображенный на рис. 101 (кривая  $a$ ). В точке перехода глубина проникновения становится бесконечной, эффект Мейснера—Оксенфельда исчезает.

Рис. 101 содержит и другие кривые:  $в$ —эмпирическую зависимость для глубины проникновения  $\lambda(T) = \lambda(0) (1 - (T/T_c)^4)^{-1/2}$  и  $б$ —результат «нелокальной» БКШ-теории. Подразумевается следующее: если при выводе (86.19) не ограничиваться предельным случаем  $q=0$ , то зависимость между  $i$  и  $A$  становится нелокальной:

$$i(r) = \int f(r, r') A(r') d\tau'. \quad (86.23)$$

Плотность тока в определенной точке  $r$  зависит не только от значения вектор-потенциала в этой точке. В следующем параграфе мы кратко обсудим это.

## § 87. Дальнейшие теоретические предположения

В этой главе мы ограничились только одним аспектом теории сверхпроводимости — теорией БКШ в формулировке элементарных возбуждений. Наряду с этим имеется ряд других теорий, о которых мы можем только кратко упомянуть.

В первую очередь необходимо назвать *феноменологические теории*, которые описывают явление сверхпроводимости посредством изменения электродинамических уравнений Максвелла. Главнейшая из них — *теория Лондона*. Так как сверхпроводимость рассматривается как другое состояние материи, то уравнения Макс-

велла сохраняются, а изменяются только материальные уравнения. Изменению подвергается лишь плотность электрического тока, которая рассматривается как сумма плотностей нормального и сверхпроводящего токов. Для плотности нормального тока продолжает быть справедливым закон Ома. Для сверхпроводящего тока вводятся лондоновские уравнения

$$4\pi \frac{\lambda^2}{c} \operatorname{rot} \mathbf{i}_s = -\mathbf{B}, \quad 4\pi \frac{\lambda^2}{c^2} \frac{\partial \mathbf{i}_s}{\partial t} = \mathbf{E}. \quad (87.1)$$

Первое из этих уравнений мы уже вывели в последнем параграфе из теории БКШ и обсудили его.

Обобщение этого уравнения было дано Пиппардом. Он показал, что (особенно для задач с пространственным изменением параметров) должна быть принята во внимание пространственная когерентность волновых функций. Это ведет к уже упоминавшемуся выше нелокальному лондоновскому уравнению, в котором плотность тока в данной точке пространства связана со значением вектор-потенциала в окрестностях этой точки. Размеры этой окрестности определяются *длиной когерентности*  $\xi$ . Она может быть определена из теории БКШ, если не переходить, как мы это делали, к граничному случаю  $q=0$ . Кривые на рис. 101 соответствуют случаям, когда длина когерентности велика или мала по сравнению с глубиной проникновения.

Более поздняя *феноменологическая теория Гинзбурга и Ландау* исходит из других представлений. Состояния электронов в сверхпроводнике рассматриваются как нормальные и сверхпроводящие (двухжидкостная модель). Для описания доли электронов, сконденсировавшихся в сверхпроводящем состоянии, вводится *параметр порядка* и термодинамические величины, такие, например, как свободная энергия, разлагаются по этому параметру.

Основные уравнения этой теории были впоследствии получены на микроскопическом уровне Горьковым. В ее теперешней (развитой далее Абрикосовым) форме теория Гинзбурга, Ландау, Абрикосова, Горькова получила название теории ГЛАГ. Она стала основой большей части современной теории сверхпроводимости, которую мы в рамках этой книги рассматривать не можем. Для ознакомления с ней см. [112—116]. Преимущества такого способа описания выступают при исследовании систем, в которых параметр порядка меняется от точки к точке. Теория характеризуется еще одним важным параметром — отношением глубины проникновения к длине когерентности,  $\kappa = \lambda/\xi$ . При изложении теории БКШ мы всегда ограничивались рассмотрением бесконечно протяженных однородных систем, поэтому длина когерентности у нас не фигурировала.

Теория ГЛАГ показывает, что сверхпроводники ведут себя по-разному в зависимости от того, будет ли параметр Гинзбурга —

Ландау  $\kappa$  больше или меньше единицы. Если он меньше единицы, мы имеем *сверхпроводник первого рода*, если больше единицы — *сверхпроводник второго рода*. В первом случае, если магнитное поле ниже критического, мы наблюдаем эффект Мейснера — Оксенфельда, если магнитное поле выше критического — сверхпроводимость исчезает. Для сверхпроводников второго рода существует два критических магнитных поля, в интервале между ними реализуется смешанное (промежуточное) состояние, в котором рядом существуют нормально проводящие и сверхпроводящие области. Нормально проводящие области вытянуты вдоль магнитного поля, и им соответствует определенный (квантованный) магнитный поток. Размеры областей ограничены условием, чтобы пронизывающий их поток был не меньше одного кванта  $\hbar c/2e^*$ .



## Глава XI

### ФОНОН-ФОНОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ. ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ И ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

#### § 88. Введение

Теория колебаний решетки, рассмотренная в гл. V, ограничена гармоническим приближением. Потенциальная энергия ионов решетки разлагается по степеням их отклонений от положений равновесия и обрывается на первом исчезающем (квадратичном) члене.

Важнейшим результатом этого приближения является возможность посредством преобразования к нормальным координатам представить колебания решетки как несвязанные. Это ведет в результате квантования нормальных колебаний к понятию *фононов*, которые можно рассматривать как невзаимодействующие коллективные колебания решетки.

Это невзаимодействие не может быть достигнуто, если разлагать потенциал до более высоких степеней. Если мы все же хотим сохранить понятие об элементарных возбуждениях, то из более высоких степеней разложения следует взаимодействие фононов друг с другом. Из-за этого *взаимодействия* фонон в заданном состоянии через конечное время исчезнет в многофононном процессе, например распадется на два фонона. Фононы обладают в результате этого конечным *временем жизни*. Одновременно более высокие члены разложения добавляют энергию к фонону. Таким образом, они вызывают некоторый *сдвиг* частоты фонона  $\omega_j(q)$ . В следующих параграфах мы рассмотрим этот сдвиг частоты и время жизни.

Ангармонические члены играют важную роль в *термодинамике* кристаллов. В гармоническом приближении невозможно описать ряд явлений: тепловое расширение, разницу между адиабатическими и изотермическими величинами, между удельной теплоемкостью при постоянном объеме и при постоянном давлении. Введение в комплекс таких вопросов мы дадим в § 90.

Вторая важная область, в которой существенно фонон-фононное взаимодействие, — это *теплопроводность решетки*, которую мы рассмотрим в § 91. В теории переноса мы рассматривали перенос энергии исключительно электронами. Наряду с этим, в особенности в изоляторах, важен поток энергии в системе фононов. Для этого мы сформулируем для фононов уравнение Больцмана, полученное в § 52.

По поводу фонон-фононного взаимодействия существует ряд хороших обзоров. В особенности мы рекомендуем изложение Лейбфрида и Людвига в [57.12], [61.43], [60.VII/1] и Каули и Кочрана в [64.XXXI/1], [60.XXV/2a]; далее, статьи Крамханзла в [49], Клеменса [57.7] и Мендельсона и Розенберга в [57.12]. Кроме того, назовем соответствующие главы в книгах Пайерлса [29] и Займана [20].

## § 89. Смещение частоты и время жизни фононов

Фононы в гармоническом приближении — невзаимодействующие элементарные возбуждения, характеризующиеся собственными частотами  $\omega_j(\mathbf{q})$ . При учете ангармонических членов в операторе Гамильтона эти частоты смещаются. Одновременно можно определить среднее время жизни фонона как среднее время его существования в состоянии  $\mathbf{q}j$ , определяемое его взаимодействием с другими фононами.

Первый член, опущенный в гармоническом приближении в функции Гамильтона (оператора Гамильтона), имеет вид

$$H_3 = \frac{1}{3!} \sum_{\substack{ii'i'' \\ \alpha\alpha'\alpha''}} \Phi \begin{pmatrix} n & \alpha & i \\ n' & \alpha' & i' \\ n'' & \alpha'' & i'' \end{pmatrix} s_{n\alpha i} s_{n'\alpha' i'} s_{n''\alpha'' i''}. \quad (89.1)$$

Здесь  $s_{n\alpha i}$  —  $i$ -я компонента смещения  $\alpha$ -го базисного атома в  $n$ -й ячейке Вигнера—Зейтца.

Для  $\Phi$  здесь имеет место ряд соотношений симметрии. Мы отметим только трансляционную инвариантность  $\Phi$ , т. е. неизменяемость  $\Phi$  при прибавлении к  $R_n, R_{n'}, R_{n''}$  одной и той же примитивной трансляции  $R_m$  (смещение начала координат в эквивалентную точку другой ячейки Вигнера—Зейтца). Из этой инвариантности следует, что (89.1) содержит множитель  $\Delta(\mathbf{q} + \mathbf{q}' + \mathbf{q}'')$ , который равен единице, когда сумма  $\mathbf{q}$  равна нулю или примитивной трансляции в пространстве обратной решетки, и нулю в остальных случаях. В самом деле, из (31.2) следует, что  $s_{n\alpha i}$  в (89.1) содержат множители  $\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_n)$ , но тогда можно из (89.1)

выделить множитель

$$\begin{aligned} & \sum_{nn'n''} \Phi \begin{pmatrix} n & \alpha & i \\ n' & \alpha' & i' \\ n'' & \alpha'' & i'' \end{pmatrix} e^{i(q \cdot R_n + q' \cdot R_{n'} + q'' \cdot R_{n''})} = \\ & = \sum_n e^{i(q + q' + q'') \cdot R_n} \sum_{n'n''} \Phi \begin{pmatrix} n & \alpha & i \\ n' & \alpha' & i' \\ n'' & \alpha'' & i'' \end{pmatrix} e^{i(q' \cdot (R_{n'} - R_n) + q'' \cdot (R_{n''} - R_n))}. \end{aligned} \quad (89.2)$$

Вторая сумма в этом выражении не зависит от  $n$ , что легко видеть, если перейти от суммирования по  $R_n$  и  $R_{n''}$  к суммированию по  $R_{n'} - R_n$  и  $R_{n''} - R_n$  и воспользоваться инвариантностью  $\Phi$ . Первая же сумма, согласно (31.3), дает указанный выше множитель.

Если теперь, используя (31.2) и Приложение А, перейти к операторам рождения и уничтожения фононов, то

$$s_{n\alpha i} = \frac{1}{\sqrt{NM}_\alpha} \sum_{jq} \left( \frac{\hbar}{2\omega_{qi}} \right)^{1/2} e_{\alpha i}^{(j)}(q) e^{iq \cdot R_n} (a_{-qi}^+ + a_{qi}) \quad (89.3)$$

(мы пишем  $\omega_{qi}$  вместо  $\omega_j(q)$ ); для  $H_3$  получим

$$\begin{aligned} H_3 = \frac{1}{3!} \sum_{qq'q''} \sum_{jj'j''} \frac{\hbar^{3/2}}{2^{3/2} N^{1/2}} \frac{\Phi(qj, q'j', q''j'')}{\sqrt{\omega_{qj}\omega_{q'j'}\omega_{q''j''}}} \Delta(q + q' + q'') \times \\ \times (a_{-qi}^+ + a_{qi}) (a_{-q'j'}^+ + a_{q'j'}) (a_{-q''j''}^+ + a_{q''j''}). \end{aligned} \quad (89.4)$$

Аналогично для члена четвертого порядка получим

$$\begin{aligned} H_4 = \frac{1}{4!} \sum_{qq'q''q'''} \sum_{jj'j''j'''} \frac{\hbar^2}{4N} \frac{\Phi(qj, q'j', q''j'', q'''j''')}{\sqrt{\omega_{qj}\omega_{q'j'}\omega_{q''j''}\omega_{q'''j'''}}} \times \\ \times \Delta(q + q' + q'' + q''') \times (a_{-qi}^+ + a_{qi}) (a_{-q'j'}^+ + a_{q'j'}) (a_{-q''j''}^+ + a_{q''j''}) \times \\ \times (a_{-q'''j'''}^+ + a_{q'''j'''}). \end{aligned} \quad (89.5)$$

Члены пятого и более высокого порядка нам не понадобятся. Коэффициенты  $\Phi(qj, q'j', q''j'')$  и  $\Phi(qj, q'j', q''j'', q'''j''')$  легко определить из (89.1)–(89.3) или из соответствующих уравнений для  $H_4$ .

Оператор Гамильтона (89.4) описывает трехфононные взаимодействия, оператор (89.5) — четырехфононные взаимодействия. При трехфононных процессах меняется число фононов. Имеется четыре основных процесса: поглощение фонона с образованием двух других фононов, поглощение двух фононов с образованием другого, одновременное исчезновение трех фононов, одновременное рождение трех фононов. Две последние возможности, очевидно, нарушают закон сохранения энергии. Однако мы должны их

учитывать как виртуальные, промежуточные состояния при многоступенчатых взаимодействиях. На рис. 102 показаны все возможности исчезновения или возникновения фонана  $qj$ . Мы определим время жизни фонана как обратное значение вероятности, что некоторый фонon  $qj$  исчезнет в результате одного из названных процессов. Для этого необходимо сложить вероятности для

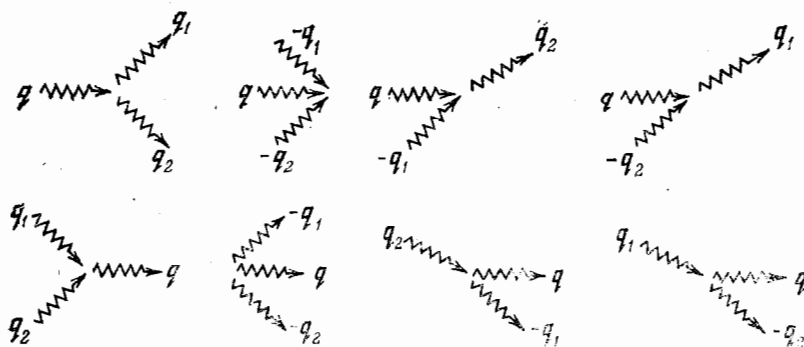


Рис. 102. Диаграммы трехфоновых процессов взаимодействия. В процессах первого ряда один фонon  $q$  исчезает; в процессах второго ряда один фонon  $q$  возникает.

первых четырех процессов на рис. 102 и вычесть отсюда вероятности для четырех дальнейших процессов, при которых фонon возникает.

Если не интересоваться численными множителями, то нетрудно написать выражение для времени жизни. Каждая частичная вероятность содержит квадрат матричного элемента перехода, помноженного на дельта-функцию, гарантирующую закон сохранения энергии. Второй закон сохранения дается множителем  $\Delta(\mathbf{q} + \mathbf{q}' + \mathbf{q}'')$ , из которого следует, что сумма волновых векторов участвующих фононов сохраняется с точностью до примитивной трансляции в пространстве обратной решетки. Поэтому необходимо с осторожностью использовать часто употребляемое выражение «закон сохранения импульса».

Квадраты матричных элементов отличаются для всех восьми частичных процессов только числами заполнения фононов  $n_1$  и  $n_2$ . Для рассматриваемого фонана мы положим в первых четырех процессах рис. 102  $n_q = 1$ , для четырех остальных —  $n_q = 0$ . Мы можем объединить частичные процессы в пары, четыре из них — с множителем  $(n_1 + 1)(n_2 + 1) - n_1 n_2 = n_1 + n_2 + 1$ , четыре других — в пары с множителем  $n_1(n_2 + 1) - n_2(n_1 + 1) = n_1 - n_2$ . Тогда в целом получим (включая не определенный нами численный

множитель) для обратного времени жизни  $\Gamma(qj)$ :

$$\Gamma(qj) = \frac{\pi\hbar}{16N\omega_{qj}} \sum_{q_1j_1, q_2j_2} \frac{|\Phi(-qj, q_1j_1, q_2j_2)|}{\omega_{q_1j_1}\omega_{q_2j_2}} \Delta(q_1 + q_2 - q) \times \\ \times \{ (n_1 + n_2 + 1) (\delta(\omega - \omega_1 - \omega_2) - \delta(\omega + \omega_1 + \omega_2)) + \\ + (n_1 - n_2) (\delta(\omega + \omega_1 - \omega_2) - \delta(\omega - \omega_1 + \omega_2)) \}. \quad (89.6)$$

Здесь  $\omega_i$  — частоты, относящиеся к фононам  $q_i j_i$ .

Другой путь определения времени жизни связан с нахождением добавки к «одночастичной энергии» частоты  $\omega_{qj}$ , связанной с ангармоническими членами  $H_3$  и  $H_4$ . При учете этих членов частота  $\omega_{qj}$  смещается на величину  $\Delta(qj)$ . Эту добавку лучше всего определить методом функции Грина. Так как в настоящей книге этот метод не рассматривается, мы ограничимся несколькими указаниями.

На энергию колебаний решетки влияют все трех- и много-фононные процессы, при которых распределения фононов в начальном и конечном состояниях совпадают. Член  $H_3$  привносит в это только посредством двухступенчатых процессов, так как каждый единичный процесс вызывает изменение чисел фононов. Двухступенчатые процессы представлены на рис. 103. Можно видеть, что первый частичный процесс, ведущий к виртуальному состоянию, совпадает с одним из восьми трехфононных процессов, изображенных на рис. 102.

Добавка к энергии, обусловленная двухступенчатыми процессами, согласно (50.8), состоит из членов вида

$$\sum_{m (\neq n)} \frac{|\langle m | H_3 | n \rangle|^2}{E_n - E_m}. \quad (89.7)$$

Суммирование производится по всем восьми промежуточным состояниям, изображенным на рис. 103. Таким образом, мы получим выражение, по своей структуре похожее на (89.6): вместо дельта-функции стоят энергетические знаменатели  $E_n - E_m$ ; кроме того, необходимо суммировать по восьми процессам, в то время как в (89.6) четыре процесса складываются, а четыре — вычитаются. Это последнее обстоятельство отражает как раз правильное чередование знаков в сумме (89.7) — энергетические знаменатели последних четырех процессов на рис. 103 имеют обратный знак по сравнению с первыми четырьмя.

Сделаем еще важное замечание по поводу энергетического знаменателя. При переходе от конечной основной области к бесконечной энергии  $E_n$  образуют непрерывный континуум и сумма в (89.7) превращается в интеграл. Мы можем игнорировать полюс  $E_n - E_m$ , если добавим к знаменателю мнимое слагаемое  $i\delta$ , с тем чтобы впоследствии  $\delta$  устремить к нулю. Мы можем использовать

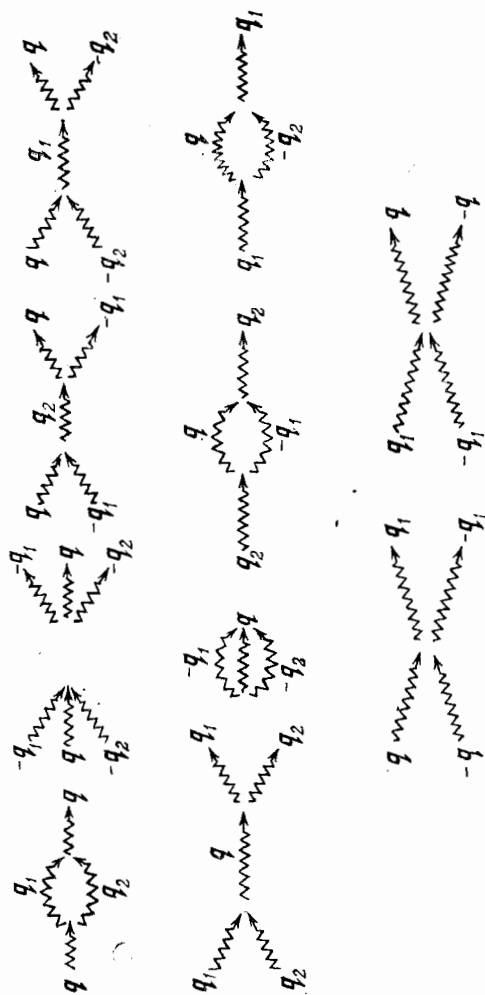


Рис. 103. Фонон-фононные процессы, которые ведут к перенормировке фононной энергии

тогда уравнение (13.13) и получим

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{1}{E_n - E_m + i\delta} = P \left( \frac{1}{E_n - E_m} \right) + i\pi\delta(E_n - E_m), \quad (89.8)$$

где символ  $P$  указывает на главное значение интеграла. Выражение (89.7) приводит тогда к добавке  $\Delta(\mathbf{q}j) + i\Gamma(\mathbf{q}j)$  к энергии, причем  $\Gamma(\mathbf{q}j)$  в точности совпадает с обратным временем жизни (89.6). Мы нашли, таким образом, второе, более общее определение времени жизни элементарного возбуждения.

Вещественная часть (89.7) означает добавку к энергии или частоте, определенной в гармоническом приближении. К этому следует добавить часть, связанную с возмущением первого порядка от  $H_4$ , так как для четырехфононных процессов может сохраниться число частиц. Два соответствующих процесса тоже даны на рис. 103. Все процессы первого порядка не содержат энергетического знаменателя, т. е. мнимой части. Они ничего не приносят в время жизни. Для вещественного смещения частоты получаем в совокупности для  $H_3$  и  $H_4$

$$\begin{aligned} \Delta(\mathbf{q}j) = & \frac{\hbar}{8N\omega_{\mathbf{q}j}} \sum_{\mathbf{q}_1j_1} \frac{|\Phi(-\mathbf{q}j, \mathbf{q}j, \mathbf{q}_1j_1, -\mathbf{q}_1j_1)|^2}{\omega_{\mathbf{q}_1j_1}} (2n_1 + 1) + \\ & + \frac{\hbar}{16N\omega_{\mathbf{q}j}} \sum_{\mathbf{q}_1j_1, \mathbf{q}_2j_2} \frac{|\Phi(-\mathbf{q}j, \mathbf{q}_1j_1, \mathbf{q}_2j_2)|^2}{\omega_{\mathbf{q}_1j_1}\omega_{\mathbf{q}_2j_2}} \Delta(\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 - \mathbf{q}) \times \\ & \times \left\{ (n_1 + n_2 + 1) \left[ P \left( \frac{1}{\omega - \omega_1 - \omega_2} \right) - P \left( \frac{1}{\omega + \omega_1 + \omega_2} \right) \right] + \right. \\ & \left. + (n_1 - n_2) \left[ P \left( \frac{1}{\omega + \omega_1 - \omega_2} \right) - P \left( \frac{1}{\omega - \omega_1 + \omega_2} \right) \right] \right\}. \quad (89.9) \end{aligned}$$

Это смещение частоты надо учитывать, например, при определении частот фононов в резонансных экспериментах (рассеяние нейтронов и др.). Конечное время жизни проявляется в этих случаях в расширении линии.

## § 90. Ангармоническая добавка к свободной энергии. Тепловое расширение

Гармоническое приближение гл. V не описывает тепловое расширение, т. е. температурную зависимость постоянной решетки. Положения равновесия ионов решетки определяются минимумом потенциальной энергии и считаются независимыми от температуры. Среди параметров этого приближения постоянная решетки явно не фигурирует. Рассмотрим, например, частоту фононов  $\omega_{\mathbf{q}j}$ , ко-

торая для линейной цепочки дается выражением (30.18). Постоянная решетки фигурирует в нем в комбинации  $qa$ . Так как  $q = 2\pi/aN$  — целое число, то постоянная решетки вновь выпадает. В гармоническом приближении не только отсутствует тепловое расширение, но и одинаковы адиабатические и изотермические упругие константы (независимо от давления и температуры), а также не зависит от температуры удельная теплоемкость выше температуры Дебая. Все эти результаты строго не выполняются при учете решеточного ангармонизма.

Неявно постоянная решетки содержится и в гармоническом приближении. В самом деле, средний потенциал  $\Phi_0$  и силовые постоянные (§ 33) зависят от равновесного положения ионов. Если ангармонизм решетки учитывается более высокими членами разложения потенциальной энергии, представляется целесообразным в части, соответствующей гармоническому приближению, рассматривать положения равновесия ионов как свободные параметры (квазигармоническое приближение). Действительные постоянные решетки определяются тогда из минимума свободной энергии. Таким образом определенные параметры становятся зависящими от температуры и отличаются от тех, которые определяются из минимума потенциальной энергии.

Для описания теплового расширения и других термических и калорических величин, зависящих от ангармонизма решетки, необходимо исходить из *свободной энергии* решетки. Для этого мы используем (6.23), (6.29) и получим

$$F = -k_B T \ln Z, \quad Z = \sum_n \left\langle n \left| e^{-\frac{H}{k_B T}} \right| n \right\rangle. \quad (90.1)$$

Оператор Гамильтона состоит из суммы квазигармонического оператора Гамильтона  $H_0$  и ангармонических добавок  $H_3$  и  $H_4$ . Мы пренебрегаем более высокими членами разложения в  $H$ , рассматриваем сумму  $H_3 + H_4$  как малое возмущение и разлагаем свободную энергию по степеням этого возмущения. Для этого целесообразно записать  $H$  в виде  $H_0 + \delta(H_3 + H_4)$ , разложить по степеням  $\delta$  и в конце положить  $\delta$  равным единице. Тогда получим

$$\begin{aligned} F &= -k_B T \ln Z(\delta) = \\ &= -k_B T \ln Z(0) - k_B T \frac{\partial}{\partial \delta} \ln Z \Big|_{\delta=0} \delta - \frac{k_B T}{2} \frac{\partial^2}{\partial \delta^2} \ln Z \Big|_{\delta=0} \delta^2 - \dots = \\ &= -k_B T \ln Z(0) - k_B T \frac{Z'(0)}{Z(0)} \delta - \frac{k_B T}{2} \left\{ \frac{Z''(0)}{Z(0)} - \left( \frac{Z'(0)}{Z(0)} \right)^2 \right\} \delta^2 - \dots \end{aligned} \quad (90.2)$$

$Z(0)$  и его производные мы получим путем разложения по сте-



пеням  $\delta$  матричных элементов  $M_{nm} = \langle n | e^{-H/k_B T} | m \rangle$ :

$$M_{nm} = e^{-\frac{E_n}{k_B T}} \delta_{nm} + \delta N_{nm} \left\{ \frac{e^{-\frac{E_n}{k_B T}}}{E_n - E_m} + \frac{e^{-\frac{E_m}{k_B T}}}{E_m - E_n} \right\} + \\ + \delta^2 \sum_p N_{np} N_{pm} \left\{ \frac{e^{-\frac{E_n}{k_B T}}}{(E_n - E_m)(E_n - E_p)} + \frac{\text{циклические перестановки по } n, m, p}{(E_n - E_m)(E_n - E_p)} \right\}, \quad (90.3)$$

где  $E_n$  — собственное значение  $H_0$  ( $\langle n | e^{-H_0/k_B T} | n \rangle = e^{-E_n/k_B T}$ ) и  $N_{nm}$  — матричные элементы  $\langle n | H_3 + H_4 | m \rangle$ . Таким образом, получим

$$Z = Z(0) + \delta Z'(0) + \frac{\delta^2}{2} Z''(0) = \sum_n M_{nn} = \sum_n e^{-\frac{E_n}{k_B T}} + \\ + \delta \sum_n \left( -\frac{N_{nn}}{k_B T} e^{-\frac{E_n}{k_B T}} \right) + \frac{\delta^2}{2} \sum_{np} 2N_{np} N_{pn} \times \\ \times \frac{e^{-\frac{E_p}{k_B T}} - e^{-\frac{E_n}{k_B T}} - \frac{E_n - E_p}{k_B T} e^{-\frac{E_n}{k_B T}}}{(E_n - E_p)^2} + \dots \quad (90.4)$$

Отсюда могут быть взяты  $Z(0)$ ,  $Z'(0)$  и  $Z''(0)$ .  $Z''(0)$  может быть упрощено посредством обмена индексов суммирования в членах суммы.

Мы опять можем воспользоваться тем, что в первом приближении в  $N_{nn}$  надо учитывать  $H_4$ , а в произведении  $N_{np} N_{pn}$  — только  $H_3$ . Тогда в  $Z'(0)$  появится только член  $H_4$ , а в  $Z''(0)$  — только член  $H_3$ ; можно пренебречь  $(Z'(0))^2$  по сравнению с  $Z''(0)$ . Если все это учесть, то для свободной энергии получится выражение

$$F = -k_B T \ln \sum_n e^{-\frac{E_n}{k_B T}} + \frac{\sum_n \left\{ \langle n | H_4 | n \rangle + \sum_{\substack{m \\ (\neq n)}} \frac{|\langle m | H_3 | n \rangle|^2}{E_n - E_m} \right\} e^{-\frac{E_n}{k_B T}}}{\sum_n e^{-\frac{E_n}{k_B T}}}. \quad (90.5)$$

Первый член справа — свободная энергия в квазигармоническом приближении. Подстановка (30.14) в  $E_n$  дает

$$F_0 = k_B T \sum_{qj} \ln \left( 2 \operatorname{sh} \frac{\hbar \omega_j(q)}{2k_B T} \right). \quad (90.6)$$

Ангармоническая добавка может быть переписана в виде

$$F = F_0 + \langle n | H_4 | n \rangle + \sum_{\substack{m \\ (\neq n)}} \frac{|\langle m | H_3 | n \rangle|^2}{E_n - E_m}. \quad (90.7)$$

Здесь черта усреднения соответствует использовавшемуся уже ранее (см. (31.15)) статистическому усреднению  $\bar{A} = \sum_n A e^{-E_n/k_B T} / \sum_n e^{-E_n/k_B T}$ .

Пользуясь свободной энергией, можно вычислить все calorические величины: внутреннюю энергию, энтропию, анггармоническую добавку к удельной теплоемкости, уравнения состояния и т. д. Если положить производную от свободной энергии по постоянной решетки равной нулю, то можно определить зависимость последней от температуры. Заметим, что для этого (90.7) должно быть дополнено членом  $\Phi_0$ , зависящим от постоянной решетки.

Первый шаг в определении всех этих величин — это вычисление в (90.7) всех матричных элементов и их статистическое усреднение. Расчет становится относительно громоздким, не вызывая, однако, принципиальных затруднений. В явном виде в литературе рассчитывается обычно только линейная цепочка. Отсылаем по этому поводу в первую очередь к обзору Лейбфрида и Людвига, упомянутому в конце предыдущего параграфа.

## § 91. Теплопроводность кристаллической решетки

В этом параграфе мы обсудим влияние фонон-фононного взаимодействия на теплопроводность изоляторов. В газе невзаимодействующих фононов локальное повышение температуры распространяется со скоростью упругих волн решетки. Фононы распределяют локально приданную кристаллу энергию по всему его объему.

Условие, что тепловой поток пропорционален градиенту температуры, означает, что тепловое сопротивление вызывается взаимодействием фононов. Если исключить взаимодействие с электронной системой (изолятор), то остается рассеяние фононов на дефектах решетки поверхностью кристалла, а также фонон-фононное взаимодействие. Вначале кажется невозможным, чтобы фонон-фононное взаимодействие привело к ослаблению потока тепла. Рассмотрим тепловой поток с определенным квазиимпульсом (суммарным квазиимпульсом всех фононов)  $Q = \sum_{qj} n_{qj} q$ . При фонон-фононном взаимодействии энергия и квазиимпульс сохраняются, т. е. суммарный квазиимпульс остается постоянным.

Это утверждение, однако, правильно, если ограничиться нормальными столкновениями ( $N$ -процессами). Закон сохранения квазиимпульса в процессах взаимодействия справедлив с точностью до слагаемого  $K_m$ . Сумма  $q$ -векторов может быть равна вектору обратной решетки. Если  $K_m \neq 0$ , то мы говорим о процессах переброса, или  $U$ -процессах (Umklapp — переброс (нем.); см. § 49). Если ограничиться  $N$ -процессами ( $K_m = 0$ ), то в бесконечно протяженном, не содержащем дефектов кристалле тепловое сопротивление равно нулю.

Значение процессов переброса иллюстрируется рис. 104, где в процессе взаимодействия два фонона  $q'$  и  $q''$  поглощаются и один фонон  $q$  рождается. Мы пока не интересуемся, к каким ветвям колебаний принадлежат фононы. В зависимости от направления  $q''$  вектор  $q = q' + q''$  лежит в зоне Бриллюэна ( $N$ -процесс) или вне ее ( $U$ -процесс). Если редуцировать в последнем случае вектор  $q$  посредством вектора  $-K$ , то в  $U$ -процессе  $q$  будет направлен противоположно  $q'$  и  $q''$ . Суммарный импульс  $Q$  в результате такого процесса уменьшится на  $K$ .

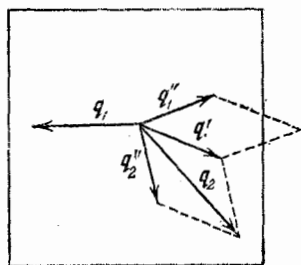


Рис. 104. Поглощение двух фононов, связанное с испусканием третьего фонона. Представлен нормальный процесс и процесс переброса.

При этом несущественна неоднозначность в выборе зоны Бриллюэна в  $q$ -пространстве. При смещении зоны Бриллюэна определенные  $U$ -процессы становятся  $N$ -процессами, и наоборот. Можно показать, что, как бы ни была выбрана зона Бриллюэна, полный вклад  $U$ -процессов в диссипацию суммарного квазиимпульса будет одним и тем же.

Мы уже указали в § 52, что для расчета явлений переноса в фононной системе может быть использовано уравнение Больцмана

$$\mathbf{r} \cdot \text{grad}_{\mathbf{r}} g = \left( \frac{\partial g}{\partial t} \right)_{\text{ст}}. \quad (91.1)$$

Здесь  $g = g(\mathbf{r}, \mathbf{q}, t)$  — функция распределения фононов, подобная функции распределения электронов  $f_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$ . Мы должны, следовательно, и здесь строить волновые пакеты из состояний  $qj$ ; при этом размеры этих волновых пакетов в  $\mathbf{r}$ - и  $q$ -пространстве должны быть связаны соотношением неопределенности. Все параметры теории, зависящие от  $\mathbf{r}$  и  $q$ , не должны практически меняться в пределах волнового пакета. В дальнейшем  $\mathbf{r}$  и  $q$  будут определять центр тяжести волнового пакета.

Рассмотрим вначале столкновительный член. Число фононов в элементе объема  $d\mathbf{q} d\mathbf{r}$  меняется в результате следующих четырех процессов «рассеяния»: а) фонон  $qj$  поглощается, два фонона

$q'j'$  и  $q''j''$  испускаются, б)  $qj$  испускается,  $q'j'$  и  $q''j''$  поглощаются, в) кроме  $qj$  поглощается  $-q'j'$ , и  $q''j''$  испускается, г) кроме  $qj$  испускается  $-q'j'$ , и  $q''j''$  поглощается. Процессы а) и в) уменьшают, два других увеличивают число фононов в элементе объема  $dq dr$ .

Вероятность перехода имеет вид (49.10) с оператором  $H_3$  вида (89.4). Следует учесть, что при суммировании множитель  $1/3!$  выпадает, так как имеется  $3!$  членов  $H_3$ , вносящих в вероятность перехода одинаковый вклад. В качестве полной вероятности перехода получим выражение

$$\frac{\pi \hbar}{4N} \sum_{\substack{q'q'' \\ j'j''}} \frac{|\Phi(-qj, q'j', q''j'')|^2}{\omega_{qj}\omega_{q'j'}\omega_{q''j''}} \Delta(q' + q'' - q) \left\{ (n''(n+1)(n'+1) - \right. \\ \left. - nn'(n''+1)) \delta(\omega + \omega' - \omega'') + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} (n'n''(n+1) - n(n'+1)(n''+1)) \delta(\omega - \omega' - \omega'') \right\}. \quad (91.2)$$

Множитель  $1/2$  в последнем члене связан с тем, что при двойном суммировании по  $q'$  и  $q''$  процессы а) и б) считаются дважды.

Для того чтобы перейти к столкновительному члену, надо числа заполнения фононов  $n$  для отдельных процессов в (91.2) заменить на среднестатистическое  $\bar{n}$ , т. е. на функцию распределения  $g$ . Мы разделим функцию распределения на равновесную часть  $g_0$  (бозе-распределение  $(\exp(\hbar\omega_q/k_B T) - 1)^{-1}$ ) и отклонение  $\delta g$ .

В полевом члене  $\vec{r} \cdot \text{grad}_r g$  уравнения Больцмана (91.1) можно пренебречь величиной  $\delta g$ , и тогда получим, ввиду  $\partial g_0 / \partial T = = g_0(g_0 + 1) \hbar \omega_j(q) / k_B T^2$  и  $\vec{r} = \text{grad}_q \omega_j(q)$ , выражение (91.3).

При равновесии столкновительный член равен нулю; это следует из (91.2), если заменить  $n$  на  $g_0$  и воспользоваться законом сохранения энергии. В неравновесном состоянии мы можем, подобно (52.14), положить  $\delta g = g_0(g_0 + 1) \delta \gamma$  и заменить суммирование по  $q'$  интегрированием по  $z(q') d\tau_{q'}$ . Тогда получим для уравнения следующий окончательный вид:

$$g_0(g_0 + 1) \frac{\hbar \omega}{k_B T^2} \text{grad}_q \omega \cdot \text{grad } T = \\ = \frac{\hbar}{32\pi^2 N} \int d\tau_{q'} \sum_{j'j''} \frac{|\Phi(-jq, j'q', j''q'')|^2}{\omega \omega' \omega''} \left\{ g_0 g'_0 (g''_0 + 1) (\delta \gamma'' - \delta \gamma - \delta \gamma') + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} g_0 (g'_0 + 1) (g''_0 + 1) (\delta \gamma' + \delta \gamma'' - \delta \gamma) \right\}. \quad (91.3)$$

Здесь  $q''$  определено из условия  $q = q' + q'' + K_m$ . Так как  $q''$  должно лежать в бриллюэновской зоне, то при заданных  $q$  и  $q'$  вектор  $K_m$  определен однозначно.

Рассуждая так же, как в случае уравнения (52.10), можно показать, что  $N$ -процессы недостаточны для того, чтобы привести к состоянию равновесия любое нарушение фононного распределения. Если положить  $\delta\gamma \sim c \cdot q$ , где  $c$  — вектор, не зависящий от  $q$ , то для одних  $N$ -процессов правая часть (91.3) равна нулю; существующий при этом тепловой поток будет сохраняться.

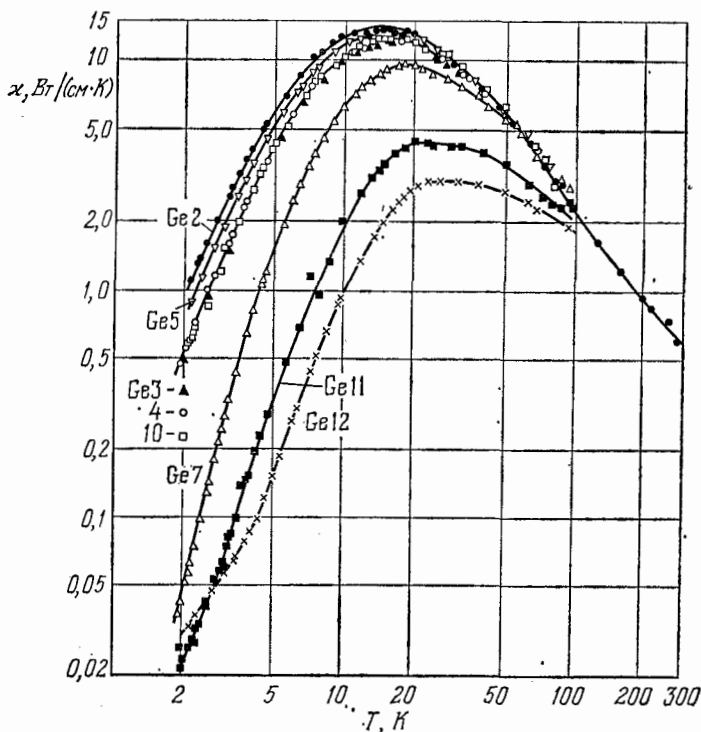


Рис. 105. Теплопроводность германия. Только общая для всех кривых ветвь при высоких температурах обусловлена фонон-фононным взаимодействием. Добавки примесей разных концентраций существенно уменьшают теплопроводность при низких температурах. (По Карузерсу и др. (Proc. Phys. Soc. 238, 502, 1957).)

Решение уравнения Больцмана (91.3) затруднительно; можно и в этом случае применить вариационный метод. Мы отсылаем читателя к литературе, например к Займану [20] и Лейбфриду [60, VII/1].

Здесь мы ограничимся двумя высказываниями.

Для низких температур процессы переброса маловероятны. Вероятность процесса, при котором фонон  $q$  распадается на два фонона  $q'$  и  $q''$ , пропорциональна  $g_0 \approx \exp(-\hbar\omega_q/k_B T)$ .

Для того чтобы имел место процесс переброса, необходимо, чтобы  $q + q' + q'' \geq K$ , но при этом каждое  $q$  лежало внутри зоны Бриллюэна. Примем для простоты дебаевскую модель ( $\omega = s \cdot q$ ; радиус бриллюэновской зоны = радиусу дебаевской сферы  $= q_D = \omega_D/s$ ). Пусть, далее, все три фонона принадлежат одной ветви колебаний:  $s = s' = s''$ , тогда закон сохранения энергии дает  $q = q' + q''$ . Так как  $q' + q''$  должно выходить за границу зоны Бриллюэна, то  $q' + q'' = q \geq K/2$ . Процессы переброса начинаются, только когда  $q = K/2$  или  $\hbar\omega_q = k_B\theta_D/2$ . Таким образом, при низких температурах тепловое сопротивление, обусловленное процессами переброса, пропорционально  $\exp(-\theta_D/2T)$ . Определяющий температурный множитель в теплопроводности имеет вид  $\exp(\theta_D/2T)$ . Здесь необходимо ввести еще некоторое исправление. Легко показать, что одновременное выполнение законов сохранения энергии и волнового вектора возможно только в том случае, если в процессе участвуют две ветви колебаний — продольная и поперечная, при этом  $q$  принадлежит верхней ветви, а  $q'$  или  $q''$  — нижней ветви. Таким образом, условие  $s = s' = s''$  на самом деле не выполняется; это ведет к несколько измененному множителю  $1/2$  в показателе экспоненты.

При *высоких температурах* возбуждается много фононов и  $g_0 + 1$  в (91.3) могут быть заменены через  $g_0$ , которые равны  $k_B T / \hbar \omega_q$ . Тогда левая часть (91.3) пропорциональна  $\text{grad } T$ . Температурная зависимость правой части —  $T^3 \delta \gamma$  или  $T \delta g$ . Поправка к функции распределения, а следовательно плотность теплового потока, пропорциональна  $(1/T) \text{grad } T$ ; таким образом, удельная теплопроводность пропорциональна  $1/T$ .

В общем, отсюда следует, что если доминирующим механизмом рассеяния является фонон-фононное взаимодействие, то теплопроводность при  $T \ll T_D$  падает экспоненциально, а при  $T \gg T_D$  падает, как  $1/T$ . Для чистых образцов при низких температурах, когда длина свободного пробега фононов становится сравнимой с размерами образца, сюда добавляется рассеяние поверхностью. Новые механизмы рассеяния добавляются в образцах с дефектами и свободными носителями заряда. Все они приводят к возрастанию теплопроводности при низких температурах, которая достигает максимума, а затем вновь падает. Только правее максимума превалирует рассмотренный здесь механизм фонон-фононного взаимодействия. Все это отражено на рис. 105.

## ПРИЛОЖЕНИЯ

### А. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ЧИСЕЛ ЗАПОЛНЕНИЯ

Квантовомеханическое описание элементарных возбуждений делается гораздо более наглядным, если использовать представление чисел заполнения<sup>1)</sup>. Приведем здесь краткое изложение этого метода. Подробное описание можно найти, например, у Киттеля [12], Пайнса [16], Тейлора [19], Займана [103]<sup>2)</sup>. В общем виде — также во многих учебниках квантовой механики (Граверт, Ландау — Лифшиц, Роман и др.). В этом представлении мы должны различать бозоны (1) и фермионы (2). Мы начнем с бозонов.

1. Оператор Гамильтона для газа бозонов задан выражением

$$H = \frac{1}{2} \sum_k (P_k^* P_k + \omega_k^2 Q_k^* Q_k),$$
$$P_{-k} = P_k^*, \quad Q_{-k} = Q_k^*, \quad \omega_{-k} = \omega_k. \quad (\text{A.1})$$

Такой оператор, который состоит из суммы членов, формально совпадающих с операторами Гамильтона гармонических осцилляторов, мы уже встречали, когда вводили плазмоны (см. (12.8)) или фононы (см. 31.9)).

Операторы  $P_k$  и  $Q_k$  в (A.1) удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$[Q_k, P_{k'}] = i\hbar \delta_{kk'}. \quad (\text{A.2})$$

Энергия газа бозонов, как следует из (A.1), равна сумме энергий отдельных осцилляторов  $E_k = \hbar\omega_k (n_k + 1/2)$ . Введем теперь новые операторы  $a_k^+$  и  $a_k$  посредством соотношений

$$a_k^+ = (2\hbar\omega_k)^{-1/2} (\omega_k Q_k^* - iP_k),$$
$$a_k = (2\hbar\omega_k)^{-1/2} (\omega_k Q_k + iP_k^*). \quad (\text{A.3})$$

Тогда оператор Гамильтона

$$H = \sum_k \hbar\omega_k \left( a_k^+ a_k + \frac{1}{2} \right) + \sum_k i\omega_k (Q_k P_k - Q_{-k} P_{-k}). \quad (\text{A.4})$$

<sup>1)</sup> Называемое также методом вторичного квантования. (Прим. ред.)

<sup>2)</sup> См. также Маттук Р. Фейнмановские диаграммы в проблеме многих тел, [80]. (Прим. ред.)

Так как каждому члену  $k$  соответствует член  $-k$ , то при суммировании по  $k$  выпадает последняя сумма, и тогда

$$H = \sum_k \hbar \omega_k \left( a_k^+ a_k + \frac{1}{2} \right). \quad (\text{A.5})$$

Уравнение Шредингера тогда имеет вид

$$\sum_k \hbar \omega_k \left( a_k^+ a_k + \frac{1}{2} \right) \psi = \sum_k \hbar \omega_k \left( n_k + \frac{1}{2} \right) \psi, \quad (\text{A.6})$$

или

$$a_k^+ a_k \psi = n_k \psi, \quad (\text{A.7})$$

где  $a_k^+ a_k$  можно считать оператором чисел заполнения. Определим собственные векторы  $\psi$  этого оператора заданием  $n_k$  чисел заполнения  $k$ -го состояния, тогда (A.7) будет

$$a_k^+ a_k |n_1 \dots n_k \dots\rangle = n_k |n_1 \dots n_k \dots\rangle. \quad (\text{A.8})$$

Для операторов (A.3) из (A.2) следуют перестановочные соотношения

$$[a_k, a_{k'}^+] = \delta_{kk'}. \quad (\text{A.9})$$

Выражения (A.8) и (A.9) сразу разъясняют смысл этих операторов. В самом деле,

$$a_k^+ a_k a_k^+ |n_1 \dots n_k \dots\rangle = (n_k + 1) a_k^+ |n_1 \dots n_k \dots\rangle, \quad (\text{A.10})$$

или

$$a_k^+ |n_1 \dots n_k \dots\rangle = N^+ (n_k) |n_1 \dots n_k + 1 \dots\rangle, \quad (\text{A.11})$$

где  $N^+$  — нормировочный множитель, который еще надо определить. Соответственно

$$a_k^+ a_k a_k |n_1 \dots n_k \dots\rangle = (n_k - 1) a_k |n_1 \dots n_k \dots\rangle, \quad (\text{A.12})$$

и, значит,

$$a_k |n_1 \dots n_k \dots\rangle = N^- (n_k) |n_1 \dots n_k - 1 \dots\rangle; \quad (\text{A.13})$$

$a_k^+$  рождает и  $a_k$  уничтожает квант в состоянии  $k$  (операторы рождения и уничтожения).

Еще неопределенные нормирующие множители получаются из выражений

$$\begin{aligned} \langle n_k | n_k \rangle &= 1, \\ \langle n_k | a_k^+ a_k | n_k \rangle &= n_k = N^- (n_k) N^+ (n_k - 1), \\ \langle n_k | a_k a_k^+ | n_k \rangle &= n_k + 1 = N^+ (n_k) N^- (n_k + 1). \end{aligned} \quad (\text{A.14})$$

При этом мы для сокращения записали  $|n_k\rangle$  вместо  $|n_1 \dots n_k \dots\rangle$ . Выражения (A.14) выполняются для  $N^+ (n_k) = \sqrt{n_k + 1}$ ,  $N^- (n_k) = \sqrt{n_k}$ , и тогда

$$\begin{aligned} a_k^+ |n_1 \dots n_k \dots\rangle &= \sqrt{n_k + 1} |n_1 \dots n_k + 1 \dots\rangle, \\ a_k |n_1 \dots n_k \dots\rangle &= \sqrt{n_k} |n_1 \dots n_k - 1 \dots\rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$



Каждый собственный вектор  $|n_1 n_2 \dots n_k \dots\rangle$ , очевидно, может быть получен повторным действием оператора рождения  $a_k^+$  на вакуумное состояние  $|00 \dots 0 \dots\rangle$ :

$$|n_1 \dots n_k \dots\rangle = (a_k^+)^{n_k} \dots (a_1^+)^{n_1} |0 \dots 0 \dots\rangle. \quad (\text{A.16})$$

2. Соответствующее представление мы можем ввести для фермионов. По принципу Паули тогда каждое состояние может быть занято только одной частицей. В собственных векторах  $n_k$  могут принимать значения только 0 и 1. Отсюда следует для операторов рождения и уничтожения, которые мы обозначим соответственно  $c_k^+$  и  $c_k$ , первоначально

$$c_k^+ |0\rangle = |1\rangle, \quad c_k^+ |1\rangle = 0, \quad c_k |0\rangle = 0, \quad c_k |1\rangle = |0\rangle. \quad (\text{A.17})$$

Кроме того, мы должны еще выполнить требования принципа Паули о том, что собственные векторы антисимметричны. Это значит, что при перестановке двух частиц меняется их знак. Для того чтобы определить такую перестановку, расположим  $n_k$ , например, по величине относящихся к ним собственных значений. Принцип построения собственного вектора из вакуумного состояния, в согласии с (A.16), будет

$$|0_1 1_2 1_3 \dots 1_k \dots\rangle = (-1)^{n+1} \dots c_k^+ \dots c_3^+ c_2^+ |0_1 0_2 \dots 0_k \dots\rangle \quad (\text{A.18})$$

и соответственно

$$c_k c_{k'} = -c_{k'} c_k, \quad c_k c_{k'}^+ = -c_{k'}^+ c_k \quad (k \neq k'). \quad (\text{A.20})$$

Это надо понимать так, что в последовательности по  $n$  рождаются частицы в состояниях 2, 3, ...,  $k$ . Вопрос о знаке определится из (A.23). Таким образом, теперь имеет значение последовательность операторов.

Перестановка двух частиц означает перестановку двух чисел заполнения  $n_k, n_{k'}$  в собственном векторе, т. е., по (A.18), перестановку двух  $c_k$  в правой части. Так как с перестановкой должна быть связана перемена знака, то

$$c_k c_{k'}^+ = -c_{k'}^+ c_k. \quad (\text{A.19})$$

Это правило антикоммутативности выражает тот факт, что при ранее использованном способе записи собственные векторы являются детерминантами Слэтера, у которых также меняется знак при перестановке двух строчек.

Для  $k=k'$  справедливо (A.19) и первое уравнение (A.20) тоже справедливо, так как в этом случае, по (A.17), произведение  $c_k^+ c_k^+$  или, соответственно,  $c_k c_k$  уже само дает нуль. Для второго равенства (A.20) из (A.17) следует:

$$\begin{aligned} c_k c_k^+ |0\rangle &= |0\rangle, & c_k^+ c_k |0\rangle &= 0, \\ c_k c_k^+ |1\rangle &= 0, & c_k^+ c_k |1\rangle &= |1\rangle, \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

и, следовательно,

$$[c_k c_k^+ + c_k^+ c_k] = 1, \quad \text{или} \quad [c_k, c_{k'}^+]_+ = \delta_{kk'}. \quad (\text{A.22})$$

Для  $c_k$  тогда справедливы те же перестановочные соотношения, что и для  $a_k$ , только вместо коммутаторов появляются антикоммутаторы. Соотношения (A.17)

вместе с правилами перестановки приводят к уравнениям, аналогичным (A.15):

$$\begin{aligned} c_k^+ | \dots n_k \dots \rangle &= \sqrt{1 - n_k} (-1)^{v_k} | \dots n_k + 1 \dots \rangle, \\ c_k | \dots n_k \dots \rangle &= \sqrt{n_k} (-1)^{v_k} | \dots n_k - 1 \dots \rangle, \end{aligned} \quad (\text{A.23})$$

где  $v_k = \sum_{i < k} n_i$ . При этом множитель, определяющий знак, дает знак положительный, если в собственном векторе налево от  $n_k$  стоит четное число занятых состояний, и отрицательный знак, если это число нечетное.

Теперь мы должны исследовать, как преобразовать квантовомеханические уравнения из пространственного представления в представление чисел заполнения. Для этого рассмотрим простейший случай оператора  $H$ , который составлен аддитивно из одночастичных операторов  $h(\mathbf{r}_i)$ :  $H = \sum_i h(\mathbf{r}_i)$ . Он может действовать на волновую функцию, которая описывает бозоны. Тогда  $\Phi$  задается комбинацией, инвариантной относительно перестановки частиц:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!n_1!n_2!\dots}} \sum_P \varphi_\alpha(\mathbf{r}_1) \varphi_\beta(\mathbf{r}_2) \dots \varphi_\lambda(\mathbf{r}_i) \dots \varphi_\omega(\mathbf{r}_N), \quad (\text{A.24})$$

где сумма пробегает по всем перемещениям  $\alpha, \beta, \dots$  и группы с индексами  $n_1, n_2$  равны

$$\sum_\lambda n_\lambda = \sum_i 1 = N. \quad (\text{A.25})$$

Применение оператора  $H$  к функции  $\Phi$  дает

$$H\Phi = \frac{1}{\sqrt{\dots}} \sum_i \sum_P \varphi_\alpha(\mathbf{r}_1) \varphi_\beta(\mathbf{r}_2) \dots h\varphi_\lambda(\mathbf{r}_i) \dots \varphi_\omega(\mathbf{r}_N). \quad (\text{A.26})$$

Так как  $h(\mathbf{r}_i) \varphi_\lambda(\mathbf{r}_i) = \sum_{\lambda'} \varphi_{\lambda'}(\mathbf{r}_i) \langle \lambda' | h | \lambda \rangle$  (при матричном элементе, не зависящем от  $i$ ), то

$$H\Phi = \frac{1}{\sqrt{\dots}} \sum_{i=1}^N \sum_{\lambda'} \sum_P \varphi_\alpha(\mathbf{r}_1) \varphi_\beta(\mathbf{r}_2) \dots \varphi_{\lambda'}(\mathbf{r}_i) \dots \varphi_\omega(\mathbf{r}_N) \langle \lambda' | h | \lambda \rangle. \quad (\text{A.27})$$

Запишем теперь  $\Phi$  в виде  $|n_1 \dots n_\lambda \dots\rangle$ , тогда в сумме надо различать два случая:

$$\begin{aligned} \Phi_\lambda &= \Phi_{\lambda'}: \\ \sum_i \langle \lambda | H | \lambda \rangle |n_1 \dots n_\lambda \dots\rangle &= \sum_\lambda n_\lambda \langle \lambda | h | \lambda \rangle |n_1 \dots n_\lambda \dots\rangle; \end{aligned} \quad (\text{A.28})$$

$$\Phi_\lambda \neq \Phi_{\lambda'}:$$

$$\begin{aligned} \sum_i \sum_{\lambda' (\neq \lambda)} \sqrt{\frac{n_{\lambda'}+1}{n_\lambda}} \langle \lambda' | h | \lambda \rangle |n_1 \dots n_{\lambda'}+1 \dots n_\lambda-1 \dots\rangle = \\ = \sum_{\substack{\lambda \lambda' \\ (\lambda \neq \lambda')}} \sqrt{n_\lambda} \sqrt{n_{\lambda'}+1} |n_1 \dots n_{\lambda'}+1 \dots n_\lambda-1 \dots\rangle \langle \lambda' | h | \lambda \rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.29})$$

Эти случаи можно с помощью (A.8) и (A.15) объединить:

$$H | n_1 \dots n_\lambda \dots \rangle = \sum_{\lambda' \lambda} \langle \lambda' | h | \lambda \rangle a_{\lambda'}^+ a_\lambda | n_1 \dots n_{\lambda'} \dots n_\lambda \dots \rangle. \quad (\text{A.30})$$

Таким образом, в представлении чисел заполнения оператор

$$H = \sum_i h(\mathbf{r}_i) = \sum_{\lambda' \lambda} \langle \lambda' | h | \lambda \rangle a_{\lambda'}^+ a_\lambda, \quad (\text{A.31})$$

где  $\langle \lambda' | h | \lambda \rangle = \int \varphi_{\lambda'}^*(\mathbf{r}_1) h(\mathbf{r}_1) \varphi_\lambda(\mathbf{r}_1) d\tau_1$ .

Уравнение (A.31) справедливо (при  $c_\lambda$  вместо  $a_\lambda$ ) и для фермионов. Это вытекает из антисимметричной формы волновой функции (3.7), которая может быть записана и в виде

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_P (-1)^P \varphi_\alpha(q_1) \varphi_\beta(q_2) \dots \varphi_\omega(q_N). \quad (\text{A.32})$$

Измененные множители при отдельных членах суммы ничего, однако, не меняют в аргументации. При этом надо принять во внимание, что  $\lambda$  в (A.31) нумерует состояния. В сумму, следовательно, включено и суммирование по спинам.

Соответственно можно показать, что для двухчастичных операторов  $H = \sum_{ij} h(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$  следует:

$$H = \sum_{ij} h(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \sum_{\lambda \lambda' \mu \mu'} \langle \lambda' \mu' | h | \lambda \mu \rangle a_{\lambda'}^+ a_{\mu'}^+ a_\mu a_\lambda, \quad (\text{A.33})$$

где  $\langle \lambda' \mu' | h | \lambda \mu \rangle = \int \varphi_{\lambda'}^*(\mathbf{r}_1) \varphi_{\mu'}^*(\mathbf{r}_2) h(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \varphi_\lambda(\mathbf{r}_1) \varphi_\mu(\mathbf{r}_2) d\tau_1 d\tau_2$ . Вывод этого уравнения аналогичен выводу уравнения (A.31). Мы здесь не будем приводить это несколько громоздкое вычисление.

## Б. МЕТОДЫ ТЕОРИИ ГРУПП В ФИЗИКЕ ТВЕРДОГО ТЕЛА<sup>1)</sup>

Свойства симметрии кристаллической решетки позволяют сделать целый ряд выводов о свойствах твердого тела. Некоторые из этих выводов мы уже получили в предыдущих параграфах. Так, на трансляционной инвариантности кристаллической решетки основывается представление зонной структуры твердого тела, описание с помощью блоховских функций и определение «электрона в кристалле» как квазичастицы (§ 18). Общие свойства симметрии функции

<sup>1)</sup> Изложение материала в этом Приложении носит весьма конспективный характер, поэтому для первоначального ознакомления с предметом оно мало пригодно. Более понятное и подробное изложение теории групп и ее приложений к физике твердого тела см. в [48], а также в книгах: Ансельм А. И. Введение в теорию полупроводников.—2-е изд., перераб.—М.: Наука, 1978, гл. II; Бир Г. Л. и Пикус Г. Е. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках.—М.: Наука, 1972. (Прим. ред.)

$E_n(\mathbf{k})$  вытекают из инвариантности кристаллической решетки к операциям пространственной группы твердого тела (§ 25). Из рассмотрения неприводимых представлений пространственной группы можно делать дальнейшие выводы о классификации решений уравнения Шредингера в одноэлектронной проблеме, о вырождении собственных значений энергии зонной модели и о матричных элементах с определенной симметрией волновых функций. На эти вопросы мы уже указывали в § 26. В настоящем Приложении мы хотим углубить проведенное ранее рассмотрение.

Мы начнем с изложения тех вспомогательных методов теории групп, которые существенны для теории твердого тела. При этом мы ограничимся приведением важнейших определений и соотношений. В некоторых случаях, когда доказательства оказываются очень громоздкими, мы вынуждены сослаться на литературу, приведенную в конце книги. При этом содержание и значение приводимых соотношений мы будем разъяснять на примерах.

Обсуждение вспомогательных методов теории групп проводится на примерах применения теории групп к теории зонной структуры, к дисперсионным кривым фононов и к оптике твердого тела.

## § 1. Основные понятия теории конечных групп

Совокупность элементов называется *группой*, если

- 1) существует такая операция, которая сопоставляет элементам  $A$  и  $B$  элемент  $C$ , обозначаемый  $AB=C$ ;
- 2) эта операция является сочетательной:  $ABC=(AB)C=A(BC)$ ;
- 3) существует единичный элемент  $E$ :  $EA=AE=A$ ;
- 4) для каждого элемента  $A$  существует обратный элемент  $A^{-1}$ , так что  $AA^{-1}=E=A^{-1}A$ .

*Таблицей умножения* называют схему, которая содержит все произведения всех элементов группы. В такой таблице каждый элемент появляется в каждой строчке и каждом столбце один раз. Пример будет приведен ниже.

Следующие определения важны для дальнейшего обсуждения.

1а) Если в группе  $G$  для всех элементов  $A$  и  $B$   $AB=BA$ , то группа называется *абелевой* (коммутативной).

1б) Число элементов  $g$  в группе называются ее *порядком*.

1в) Порядок элемента  $A$  равен показателю степени в выражении  $A^n=E$ .

1г) Две группы  $G$  и  $G'$  называются *гомоморфными*, если для каждого элемента  $A, B, C$  группы  $G$  существуют элементы  $A', B', C'$  в группе  $G'$ , такие, что из  $AB=C$  следует, что и  $A'B'=C'$ . Если соответствие одно-однозначно, то группы  $G$  и  $G'$  называются *изоморфными*.

1д) Элемент  $B$  называется *сопряженным* элементу  $A$ , если  $B=X^{-1}AX$  для произвольного элемента  $X$  из группы  $G$ .

1е) *Класс* элемента  $A$  охватывает все сопряженные элементы  $X^{-1}AX$ , где  $X$  пробегает значения всех элементов группы  $G$ . Так как  $A^{-1}AA=A$ , то  $A$  принадлежит к этому классу. Каждая группа может быть однозначно разложена на классы.

1ж) Подгруппой  $H$  группы  $G$  называется  $h$  ее элементов, которые сами образуют группу с такими же операциями.

В качестве примера рассмотрим группу операций симметрии, которые сохраняют инвариантным октаэдр, изображенный на рис. 106 (группа октаэдра). Этими операциями являются четыре вращения вокруг оси  $z$  на  $0^\circ$ ,  $90^\circ$ ,  $180^\circ$ ,  $270^\circ$  (элементы  $E$ ,  $A$ ,  $A^2$  и  $A^3$ ), вращение на  $180^\circ$  вокруг оси  $x$  (или оси  $y$ ) (элемент  $B$ ) и эти вращения с последующими вращениями на  $90^\circ$ ,  $180^\circ$  или  $270^\circ$  вокруг оси  $z$  (элементы  $AB$ ,  $A^2B$ ,  $A^3B$ ).

С помощью таблицы умножения этой группы (см. таблицу) легко проверить следующие результаты.

Группа октаэдра неабелева; ее порядок  $g=8$ . Порядок элемента  $E$  равен 1, порядки элементов  $A^2$ ,  $B$ ,  $AB$ ,  $A^2B$  и  $A^3B$  равны 2, и порядки  $A$  и  $A^3$  равны 4. Гомоморфной к группе октаэдра  $G$  является, например, группа  $G'$ , состоящая из элементов  $E'$  и  $B'$ , если сопоставить  $E'$  элементы  $E$ ,  $A$ ,  $A^2$  и  $A^3$  и  $B'$  — элементы  $B$ ,  $AB$ ,  $A^2B$ ,  $A^3B$ . Изоморфными к ней будут среди других: а) группа симметрии кубической решетки; б) циклические перестановки ряда чисел 1234 и перестановки  $1234 \rightarrow 4231$ ;

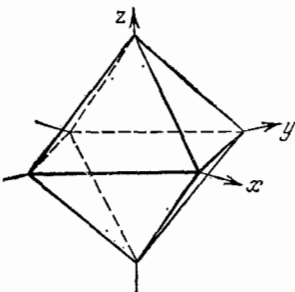


Рис. 106. К определению группы октаэдра.

|        | $E$    | $A$    | $A^2$  | $A^3$  | $B$    | $AB$   | $A^2B$ | $A^3B$ |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $E$    | $E$    | $A$    | $A^2$  | $A^3$  | $B$    | $AB$   | $A^2B$ | $A^3B$ |
| $A$    | $A$    | $A^2$  | $A^3$  | $E$    | $AB$   | $A^2B$ | $A^3B$ | $B$    |
| $A^2$  | $A^2$  | $A^3$  | $E$    | $A$    | $A^2B$ | $A^3B$ | $B$    | $AB$   |
| $A^3$  | $A^3$  | $E$    | $A$    | $A^2$  | $A^3B$ | $B$    | $AB$   | $A^2B$ |
| $B$    | $B$    | $A^3B$ | $A^2B$ | $AB$   | $E$    | $A^3$  | $A^2$  | $A$    |
| $AB$   | $AB$   | $B$    | $A^3B$ | $A^2B$ | $A$    | $E$    | $A^3$  | $A^2$  |
| $A^2B$ | $A^2B$ | $AB$   | $B$    | $A^3B$ | $A^3$  | $A$    | $E$    | $A^3$  |
| $A^3B$ | $A^3B$ | $A^2B$ | $AB$   | $B$    | $A^3$  | $A^2$  | $A$    | $E$    |

в) абстрактная группа, определенная тремя соотношениями:  $A^4=E$ ,  $B^2=E$ ,  $BAB=A^3$ . Группа октаэдра имеет пять классов:  $C_1=(E)$ ,  $C_2=(A, A^3)$ ,  $C_3=(A^2)$ ,  $C_4=(B, A^2B)$ ,  $C_5=(AB, A^3B)$ . Подгруппы будут:  $H_1=(E, A, A^2, A^3)$ ,  $H_2=(E, A^2, B, A^2B)$ ,  $H_3=(E, A^2, AB, A^3B)$ ,  $H_4=(E, A)$ ,  $H_5=(E, B)$ ,  $H_6=(E, AB)$ ,  $H_7=(E, A^2B)$ ,  $H_8=(E, A^3B)$ .

## § 2. Представления

Для применений самой важной частью теории групп является теория представлений. Прежде всего мы дадим некоторые определения и соотношения.

2а) Матричным представлением (или, короче, представлением) группы  $G$  мы называем любое множество матриц  $D_{ik}$  (одного ранга), которое образует

гомоморфную группу к группе  $G$ . Каждому элементу  $R$  группы  $G$  тогда сопоставлена матрица представления  $D(R)$ , так что из  $AB=C$  следует и  $D(A)D(B)=D(C)$ . Если это сопоставление одно-однозначно, то представление называется *точным*.

2б) Так как для каждой матрицы представления должна существовать обратная ей матрица  $D^{-1}(R)=D(R^{-1})$ , то матрицы представлений всегда несингулярны.

2в) Два представления называются *эквивалентными*, если их матрицы могут быть переведены одна в другую с помощью матрицы преобразования:  $S: D'(R)=S^{-1}D(R)S$  для всех элементов  $R$  группы  $G$ .

2г) Каждое представление с помощью эквивалентного преобразования может быть приведено к *унитарному* виду, т. е. к виду, когда для каждой матрицы  $D(R)$  справедливо  $D^+(R)=\tilde{D}^*(R)=D^{-1}(R)$ .

2д) Шпуры эквивалентных матриц представлений для всех  $R$  равны

$$\text{Sp}(D(R))=\text{Sp}(D'(R)) \text{ или } \sum_i D_{ii}(R)=\sum_i D'_{ii}(R).$$

2е) Представление называется *приводимым*, если все его матрицы с помощью эквивалентного преобразования могут быть представлены в форме

$$D'(R)=S^{-1}D(R)S=\begin{vmatrix} D_1(R) & Q(R) \\ 0 & D_2(R) \end{vmatrix}. \quad (\text{Б.1})$$

При этом  $D_1(R)$  и  $D_2(R)$  — квадратные матрицы, которые сами образуют представления группы.

2ж) Если  $D'$  является унитарным представлением, то в (Б.1)  $Q(R)=0$  для всех  $R$ . Так как по 2г) каждое представление может быть приведено к унитарной форме, то всегда может быть найдено такое преобразование, что в (Б.1) исчезают все  $Q(R)$ . Если  $D_i$  сами являются приводимыми представлениями, то к ним применимы такие же преобразования, пока в новом эквивалентном представлении  $D''$  все матрицы не преобразуются к виду

$$D''(R)=\begin{vmatrix} D_1(R) & & & 0 \\ & D_2(R) & & \\ & & D_3(R) & \\ & & & \dots \\ 0 & & & & D_n(R) \end{vmatrix} \quad (\text{Б.2})$$

с *неприводимыми*  $D_i(R)$ . Все матричные элементы вне «блоков»  $D_i(R)$  являются нулями.

2з) Среди блоков вдоль диагонали матрицы (Б.2) могут появляться одинаковые матрицы  $D_i$ . Поэтому матрицу, приведенную к форме (Б.2), можно записать формально в виде так называемой *прямой суммы*:

$$D''(R)=c_1 D_1(R) \oplus c_2 D_2(R) \oplus \dots \oplus c_r D_r(R). \quad (\text{Б.3})$$

Здесь  $c_i$  — целые числа. Кружок вокруг знака плюс должен указывать на то, что речь идет о формальном сложении.

2и) Представления абелевых групп могут быть всегда приведены к диагональным матрицам. Это означает, что неприводимые представления абелевых групп все одномерны.

В качестве примера рассмотрим опять группу октаэдра. Простое представление этой группы можно найти при сопоставлении элементов с двухмерными вращениями. Пусть  $A$  есть вращение на  $90^\circ$  в положительном направлении, тогда произвольный вектор  $X(X_x X_y)$  перейдет в  $Y(Y_x Y_y)$  с  $Y_x = -X_y$  и  $Y_y = X_x$ . Если записать это преобразование в форме  $Y = AX$ ,  $Y_i = \sum_k D(A)_{ik} X_k$ ,

то матрица  $D(A)$  будет выражаться в виде

$$D(A) = \begin{vmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}.$$

Если определить  $B$  как зеркальное отражение от оси  $y$ , то для матричных представлений получится

$$\begin{aligned} D(E) &= \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}, \quad D(A) = \begin{vmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}, \quad D(A^2) = \begin{vmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}, \\ D(A^3) &= \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{vmatrix}, \quad D(B) = \begin{vmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}, \quad D(AB) = \begin{vmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{vmatrix}, \\ D(A^2B) &= \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}, \quad D(A^3B) = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}. \end{aligned}$$

Следующее представление мы можем получить, если перейдем к трехмерным представлениям. Тогда при « $A$ »-операциях приведенная выше матрица представлений должна быть дополнена до  $(3 \times 3)$ -матрицы, где для  $i = k = 3$  надо подставить 1, а для остальных — нули. Соответственно « $B$ »-матрицы должны быть дополнены — 1. Оба эти представления одно-однозначные (точные). Другим примером является *тривиальное представление*, при котором каждому элементу сопоставляется единичная матрица (произвольного ранга).

Еще одним примером является одномерное представление, в котором « $A$ »-элементам сопоставлена 1, « $B$ »-элементам сопоставлена — 1. Вышеприведенное трехмерное представление, очевидно, приводимо, так как содержит вдоль диагонали блоки: двухмерное представление и указанное выше одномерное представление. По (Б.3), следовательно, трехмерное представление, является прямой суммой обоих представлений.

### § 3. Характеры

Пусть задано произвольное представление  $D$  группы  $G$ . Тогда встают следующие вопросы. Будет ли представление  $D$  приводимо или неприводимо? Сколько имеется неприводимых представлений группы и какой они размерности? Является ли разложение (Б.3) однозначным и как определяются коэффициенты  $c_i$ ? На все эти (и дальнейшие) вопросы можно ответить, если знать так называемые характеры представлений. Ниже мы приведем важнейшие определения и соотношения. Некоторые вопросы, остающиеся при этом открытыми, будут пояснены на примерах.

3а) Шпур матрицы представления будем называть *характером* матрицы:  $\text{Sp}(D(R)) = \sum_i D_{ii}(R) = \chi(R)$ .

3б) Все матрицы представлений одного класса имеют одинаковые характеры.

3в) Так как  $D(E)$  есть единичная матрица, то  $\chi(E)$  равно размерности представления.

3г) Числа  $c_i$  в разложении приводимого представления  $D(R)$  в прямую сумму неприводимых представлений (Б.3) задаются характерами этих представлений согласно выражению

$$c_i = \frac{1}{g} \sum_R \chi(R) \chi_i^*(R) = \frac{1}{g} \sum_k h_k \chi(C_k) \chi_i^*(C_k), \quad (\text{Б.4})$$

где  $h_k$  обозначает число элементов класса  $C_k$ ,  $g$  — порядок группы.

3д) Если  $D_\alpha$  и  $D_\beta$  — неэквивалентные приводимые представления одной группы, то для их характеров будет

$$\sum_R \chi_\alpha^*(R) \chi_\beta(R) = \sum_k h_k \chi_\alpha^*(C_k) \chi_\beta(C_k) = 0. \quad (\text{Б.5})$$

3е) Для эквивалентности двух представлений необходимо и достаточно, чтобы системы их характеров были одинаковы.

3ж) Необходимое и достаточное условие того, чтобы представление было неприводимым, имеет вид  $\sum_R |\chi(R)|^2 = g$ .

3з) Число неприводимых представлений группы равно числу ее классов. Отсюда вытекает, что конечные группы имеют конечное число неприводимых представлений.

3и) Сумма квадратов модулей характеров неприводимого представления равна порядку группы:

$$\sum_R |\chi_\alpha(R)|^2 = \sum_k h_k |\chi_\alpha(C_k)|^2 = g. \quad (\text{Б.6})$$

3к) Сумма квадратов размерностей неприводимых представлений группы равна ее порядку:  $\sum_\alpha n_\alpha^2 = g$ . Это утверждение является специальным случаем более общего соотношения:

$$\sum_\alpha \chi_\alpha^*(C_i) \chi_\alpha(C_j) = (g/h_j) \delta_{ij}.$$

3л) Под *прямым произведением* двух матриц мы будем подразумевать матрицу, которая содержит все возможные произведения элементов умножаемых матриц. Матричный элемент прямого произведения  $C = A \otimes B$ , таким образом, задается выражением  $C_{qr} = A_{ik} B_{jl}$ , где  $q$  пробегает все возможные значения пары  $(i, j)$  и  $r$  — все возможные значения пары  $(k, l)$ . Если, соответственно, построить прямое произведение двух матриц представлений, то оно также является представлением группы.

3м) Для характеров представления произведения будет

$$\chi(R) = \sum_q D_{qq}(R) = \sum_{i,j} D_{ii}^* D_{jj}^* = \chi^*(R) \chi^*(R).$$



Прямое произведение двух неприводимых представлений может быть приводимым:

$$D(R) = D_{\alpha}(R) \otimes D_{\beta}(R) = \sum_{\gamma=1}^r g_{\alpha\beta\gamma} D_{\gamma}(R).$$

Тогда вследствие того, что  $\chi(R) = \chi_{\alpha}(R) \chi_{\beta}(R)$ , и по аналогии с (Б.4) для  $g_{\alpha\beta\gamma}$  получается

$$g_{\alpha\beta\gamma} = \frac{1}{g} \sum_R \chi_{\alpha}(R) \chi_{\beta}(R) \chi_{\gamma}^{*}(R). \quad (\text{Б.7})$$

Выражения от 3г) до 3к) достаточны для определения всех характеров неприводимых представлений конечной группы. Они объединены в *таблице характеров*:

|          | $C_1$ ... $C_r$                 |
|----------|---------------------------------|
| $D_1$    | $\chi_1(C_1) \dots \chi_1(C_r)$ |
| $\vdots$ |                                 |
| $D_r$    | $\chi_r(C_1) \dots \chi_r(C_r)$ |

где  $C_i$  опять обозначают отдельные классы группы.

Вернемся опять к нашему примеру (*октаэдра*).

Характеры двумерных представлений:  $\chi(E) = 2$ ,  $\chi(A^2) = -2$ , все остальные будут нулями. Для трехмерных представлений  $\chi(E) = 3$ ,  $\chi(A) = \chi(A^3) = 1$ , все остальные равны  $-1$ . Для двумерного представления сумма квадратов характеров равна 8, т. е. равна порядку группы. Следовательно, она неприводима. Для трехмерного представления эта сумма равна 16. Представление приводимо.

Число неприводимых представлений группы октаэдра равно числу ее классов, т. е. равно пяти. Так как  $\sum_{\alpha=1}^5 n_{\alpha}^2 = g = 8$ , то при целых  $n_{\alpha}$  остается возможным одно двумерное и четыре одномерных неприводимых представления. Таблица характеров определится следующим образом: для четырех одномерных представлений  $D_i(R) = \chi_i(R)$ . Если порядок  $R$  равен  $p$  ( $R^p = E$ ), то это должно выполняться и для  $\chi(R)$ . Величина  $\chi$ , таким образом, есть корень  $p$ -й степени из 1 или степень этого числа. Тогда остаются следующие возможности:  $\chi_i(C_1) = 1$ ,  $\chi_i(C_2) = \pm 1$ ,  $\pm i$ ,  $\chi_i(C_3) = \pm 1$ ,  $\chi_i(C_4) = \pm 1$ ,  $\chi_i(C_5) = \pm 1$ . При этом  $C_i$  являются названными в начале примера классами группы октаэдра в указанной там последовательности. Они представляют собой 32 возможных комбинации. Мы, однако, уже знаем, что среди  $D_i$  имеется единичное представление (все  $\chi_i = 1$ ). Назовем его  $D_1$ . Кроме того, по (Б.5),  $\sum_i h_i \chi_{\alpha}^{*}(C_i) \chi_{\beta}(C_i) = 0$  для  $\alpha \neq \beta$ . Если подставить сюда  $\alpha = 1$ , то

$\chi_{\alpha}^*(C_i) = 1$  и, следовательно, для  $\beta = 2, 3, 4$   $\sum_i h_i \chi_{\beta} = 0$ . Тогда

$$\chi_{\beta}(C_1) + 2\chi_{\beta}(C_2) + \chi_{\beta}(C_3) + 2\chi_{\beta}(C_4) + 2\chi_{\beta}(C_5) = 0.$$

Это может выполняться, только если для характеров классов подставить ряд значений 1, 1, 1, -1, -1, или 1, -1, 1, 1, -1, или 1, -1, 1, -1, 1.

Для двумерного представления мы используем соотношение 3к) в виде  $\sum_{\alpha} |\chi_{\alpha}(C_i)|^2 h_i = 8$ . Отсюда получаются квадраты искомых характеров. Если использовать еще  $\sum_i h_i \chi_5(C_i) = 0$  и  $\chi_5(E) = 2$ , то получим ряд значений

2, 0, -2, 0, 0 и с его помощью таблицы характеров группы октаэдра:

|       | $C_1$ | $C_2$ | $C_3$ | $C_4$ | $C_5$ |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $D_1$ | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     |
| $D_2$ | 1     | 1     | 1     | -1    | -1    |
| $D_3$ | 1     | -1    | 1     | 1     | -1    |
| $D_4$ | 1     | -1    | 1     | -1    | 1     |
| $D_5$ | 2     | 0     | -2    | 0     | 0     |

Представление  $D_5$  уже раньше приводилось в качестве примера двумерного представления.

В качестве примера приводимого представления рассмотрим изоморфную к группе октаэдра группу ряда чисел 1234 и 2143 и их циклические перестановки, т. е. группу матриц

$$D(E) = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}, \quad D(A) = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{vmatrix},$$

$$D(A^2) = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{vmatrix}, \quad D(B) = \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{vmatrix} \text{ и т. д.}$$

Это представление приводимо, так как  $\chi(C_1) = 4$ ,  $\chi(C_5) = 2$ , все остальные  $\chi(C_i) = 0$ . Это дает для суммы всех квадратов число 24 ( $\neq 8$ ). В разложении  $D = c_1 D_1 \oplus c_2 D_2 \oplus \dots \oplus c_5 D_5$  величины  $c_i$  задаются выражением  $(1/8) \sum_i h_i \chi(C_i) \chi(C_i)$ , т. е. здесь выражением  $(1/2) (\chi(C_1) + \chi(C_5))$ . При

этом из таблицы характеров следует, что  $c_1 = c_4 = c_5 = 1$ , все остальные  $c_i = 0$ . Представление, следовательно, можно разложить в прямую сумму  $D_1 \oplus D_4 \oplus D_5$ . Преобразование, которое приводит матрицы  $D$  к квазидиаго-

нальному виду, связано с матрицей  $S$ :

$$S = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} 1 & -1 & -1 & -1 \\ 1 & 1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & 1 \end{vmatrix}, \quad S^{-1} = \tilde{S}.$$

#### § 4. Обсуждение решений уравнения Шредингера с точки зрения теории групп

Теперь мы подошли к вопросу: что могут дать методы теории групп при исследовании свойств собственных функций и собственных значений уравнения Шредингера?

Для этого рассмотрим уравнение Шредингера

$$H(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x}) = E \psi(\mathbf{x}). \quad (\text{Б.8})$$

Пусть вектор  $\mathbf{x}$  включает все переменные, от которых зависят  $H$  и  $\psi$ . Для одночастичных уравнений Шредингера это будет обычное геометрическое пространство. В этом пространстве мы определим преобразование координат  $R$ :

$$\mathbf{x}' = R\mathbf{x} \quad \text{или} \quad x'_i = \sum_{j=1}^n R_{ij} x_j. \quad (\text{Б.9})$$

Функция  $\psi(\mathbf{x})$ , выраженная через  $\mathbf{x}'$ , имеет новый вид:  $\psi(\mathbf{x}) \equiv \psi'(\mathbf{x}')$ . Для  $R$  целесообразно определить новый оператор  $O_R$  выражением

$$\psi'(\mathbf{x}) = O_R \psi(\mathbf{x}') = \psi(\mathbf{x}) \quad (\text{Б.10})$$

или

$$\psi(\mathbf{x}) = O_R \psi(R\mathbf{x}) \quad \text{и} \quad O_R \psi(\mathbf{x}) = \psi(R^{-1}\mathbf{x}).$$

Преобразованию функции, таким образом, соответствует обратное преобразование координат. В § 18 и 25 мы определили операторы  $T$  и  $S$  противоположным образом. Оба случая возможны. Для общего формализма (Б.10) целесообразней.

Если преобразование координат  $R$  образует группу, то  $O_R$ , очевидно, образует изоморфную ей группу. Следовательно, из  $R''R' = R$  следует, что и  $O_R''O_R' = O_R$ .

Если  $O_R \psi(\mathbf{x}) = \psi(\mathbf{x})$ , а следовательно, и  $\psi(R\mathbf{x}) = \psi(\mathbf{x})$  для всех  $R$ , то  $\psi$  инвариантно по отношению к операциям группы.

Пусть  $H(\mathbf{x})$  — оператор, который действует на  $\psi(\mathbf{x})$ :  $\varphi(\mathbf{x}) = H(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x})$ . Тогда имеем  $O_R \varphi(\mathbf{x}') = \varphi(\mathbf{x}) = O_R H(\mathbf{x}') \psi(\mathbf{x}') = O_R H(\mathbf{x}') O_R^{-1} O_R \psi(\mathbf{x}') = O_R H(\mathbf{x}') O_R^{-1} \psi(\mathbf{x}) = H(\mathbf{x}) \psi(\mathbf{x})$ , следовательно,

$$O_R H(\mathbf{x}') O_R^{-1} = H(\mathbf{x}). \quad (\text{Б.11})$$

Если здесь опять  $H(\mathbf{x}) = H(\mathbf{x}')$ , то  $H(\mathbf{x})$  называется инвариантом по отношению к операциям группы и  $H$  коммутирует с  $O_R$ .

Рассмотрим теперь уравнение Шредингера (Б.8). Среди возможных преобразований координат могут найтись такие, которые оставляют  $H(\mathbf{x})$  инвариантным. Эти операции симметрии образуют группу уравнения Шредингера.

Если одному собственному значению  $E$  соответствует  $l$  собственных функций  $\psi_\nu$  ( $\nu=1, \dots, l$ ) ( $l$ -кратное вырождение), то  $\psi_\nu$  линейно независимы и  $O_R\psi_\mu$  (которые вследствие  $O_R H \psi = O_R E \psi = H(O_R \psi) = E(O_R \psi)$  — также собственные функции к этому же собственному значению) может быть построено как линейная комбинация

$$O_R\psi_\mu = \sum_{\nu=1}^l D_{\nu\mu}(R) \psi_\nu, \quad \mu=1, \dots, l. \quad (\text{Б.12})$$

Каждому  $O_R$ , таким образом, сопоставлена  $(l \times l)$ -матрица  $D_{\nu\mu}(R)$ .  $D_{\nu\mu}(R)$  образуют представление группы  $l$ -й размерности. Линейно независимые собственные функции  $l$ -кратно вырожденного собственного значения образуют базис этого представления. Если  $\psi_\nu$  ортонормированы, то представление будет унитарным, так как

$$(\psi_\mu, \psi_\nu) = \delta^{\mu\nu} = (O_R\psi_\mu, O_R\psi_\nu) = \sum_{\lambda\rho} D_{\lambda\mu}^* D_{\rho\nu} (\psi_\lambda, \psi_\rho) = \sum_{\rho} D_{\rho\mu}^* D_{\rho\nu} = \sum_{\rho} D_{\mu\rho}^\dagger D_{\rho\nu},$$

или  $D^\dagger D = E$ .

От некоторого представления можно перейти к эквивалентному представлению, если с помощью линейной комбинации  $\psi_\nu$  построить новый базис. Если представление приводимо, то с помощью перехода к новому базису его можно разложить в прямую сумму, в этом случае  $l$ -кратное вырождение случайно. Волновые функции при этом новом базисе распадаются на группы, которые между собой еще вырождены по симметрии. Дальнейшее вырождение в этом случае основывается только на количественных признаках. Это вырождение может быть снято с помощью другого потенциала такой же симметрии в операторе Гамильтона.

После того, как мы построили представление из заданных базисных функций, поставим обратный вопрос. Пусть задана группа симметрии  $G$  и ее неприводимые представления  $D(R)$ . Как найти систему функций  $f_i$ , которые образуют базисные функции для этого представления?

Для этого<sup>1)</sup> определим гиперкомплексное число как формальную сумму всех элементов группы с (комплексными) множителями  $a_i$ :

$$\rho = \sum_{i=1}^q a_i R_i. \quad (\text{Б.13})$$

Легко убедиться, что сумма и произведение гиперкомплексного числа с другим числом опять являются гиперкомплексными числами:

$$\rho + \eta = \sum_i (a_i + b_i) R_i \quad \text{и} \quad \rho\eta = \sum_{ij} a_i b_j R_i R_j = \sum_i c_i R_i.$$

Пусть  $D$  будет унитарным представлением группы  $G$  размерности  $n$ . Тогда мы определим  $\rho_{ij} = \sum_R D(R)_{ij}^* R$ , где  $D(R)_{ij}^*$  из-за унитарности равны  $D(R^{-1})_{ji}$ .

<sup>1)</sup> Пояснения к изложенному ниже материалу см. в книге: Нокс Р., Голд А. Симметрия в твердом теле. — М.: Наука, 1970, разд. 4.3, с. 42, а также в [48]. (Прим. ред.)

Применяя операцию  $S$  из той же группы  $G$  ( $SR = R'$ ), получим

$$\begin{aligned} S\rho_{ij} &= \sum_R D(R)_{ij}^* SR = \sum_{R'} D(S^{-1}R')_{ij}^* R' = \sum_{R'} \sum_k D(S^{-1})_{ik}^* D(R')_{kj}^* R' = \\ &= \sum_k D(S)_{ki} \sum_{R'} D(R')_{kj}^* R' = \sum_k D(S)_{ki} \rho_{kj}. \end{aligned}$$

Величины  $\rho_{ij}$  (при заданном  $j$ ) преобразуются как базисные функции представления  $D$ . Иначе выражаясь: матрица  $\rho_{ij}$  содержит  $n \times n$  гиперкомплексных чисел, которые преобразуются как базисные функции. При этом  $\rho_{ik}$  одной строки (при постоянном  $i$  и произвольном  $k$ ) преобразуются идентично. Говорят, что  $\rho_{ik}$  преобразуются *соответственно  $i$ -й строке представления*.

Пусть  $D_\alpha$  есть  $\alpha$ -е неприводимое представление группы  $G$ , тогда  $\rho_{ij} = \sum_R D_\alpha(R)_{ij} R$ . С помощью похожего преобразования получается для произведения двух  $\rho_{ij}^\alpha$

$$\rho_{ij}^\alpha \rho_{kl}^\beta = (g/n_\beta) \rho_{il}^\beta \delta_{\alpha\beta} \delta_{jk}.$$

Если  $D_\alpha$  — неприводимые представления группы уравнения Шредингера, то  $R$  надо заменить через  $O_R$  и  $\rho_{ij}$  — операторы, которые действуют на  $\psi(x)$  (*проекционные операторы*). Мы определим новые функции

$$\Phi_{ij}^\alpha = \rho_{ij}^\alpha \Phi = \sum_{O_R} D_\alpha(R)_{ij}^* O_R \Phi, \quad (\text{Б.14})$$

где  $\Phi(x)$  — сначала произвольные функции от  $x$ . Для  $\Phi_{ij}^\alpha$ , как и для  $\rho_{ij}^\alpha$ , справедливо

$$S\Phi_{ij}^\alpha = \sum_k D_\alpha(S)_{ki} \Phi_{kj}^\alpha. \quad (\text{Б.15})$$

Таким образом, величины  $\Phi_{ij}^\alpha$  являются искомыми функциями, которые преобразуются как базисные функции неприводимого представления. Каждый набор  $n_\alpha$  функций  $\Phi_{ij}^\alpha$  при постоянном  $j$  образует базис. Пусть группа имеет  $r$  неприводимых представлений. Для каждого представления имеется  $n_\alpha^2 \rho_{ij}^\alpha$  базисных функций, следовательно, из-за того, что  $\sum_\alpha n_\alpha^2 = g$ , всего существует  $g\rho_{ij}^\alpha$  систем базисных функций. Теперь построим  $\Phi_{ii}^\alpha = \rho_{ii}^\alpha \Phi$  и отсюда

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha i} (n_\alpha/g) \Phi_{ii}^\alpha &= \sum_{R\alpha i} (n_\alpha/g) D_\alpha(R)_{ii}^* R\Phi = \sum_{R\alpha} (n_\alpha/g) \chi_\alpha(R)^* R\Phi = \\ &= \frac{1}{g} \sum_\alpha \chi_\alpha(E) \chi_\alpha(R)^* R\Phi = \sum_R \delta_{ER} R\Phi. \end{aligned}$$

Таким образом, получим

$$\Phi = \sum_{\alpha i} \frac{n_\alpha}{g} \Phi_{ii}^\alpha = \sum_{\alpha i} \frac{n_\alpha}{g} \rho_{ii}^\alpha \Phi. \quad (\text{Б.16})$$

С помощью этого уравнения любая функция  $\Phi$  может быть разложена почленно, члены преобразуются по различным неприводимым представлениям группы.

В большинстве случаев известны только характеры, но не матрицы представления. Тогда определяют проекционный оператор по характерам  $\eta_\alpha = \sum_R \chi_\alpha^*(R) R = \sum \rho_{ii}^\alpha$ . Вместо (Б.16) в этом случае следует лишь  $\Phi = \sum_\alpha (n_\alpha/g) \eta_\alpha \Phi$ . Разложение здесь показывает, содержит ли  $\Phi$  части, которые преобразуются как базисные функции неприводимых представлений.

Проекционные операторы позволяют найти полный набор базисных функций, если известна одна функция. Пусть  $f_j$  известна. Тогда  $f_i$  вытекает из выражения

$$\begin{aligned} \rho_{ij}^\alpha f_j &= \sum_R D_\alpha(R)_{ij}^* R f_j = \sum_R D_\alpha(R)_{ij}^* \sum_k D_\alpha(R)_{kj} f_k = \\ &= \sum_k \left( \sum_R D_\alpha(R)_{ij}^* D_\alpha(R)_{kj} \right) f_k = \sum_k \frac{g}{n_\alpha} \delta_{ik} f_k = \frac{g}{n_\alpha} f_i. \end{aligned}$$

Теперь рассмотрим внутреннее произведение двух гиперкомплексных чисел, примененное, в зависимости от обстоятельств, к двум произвольным функциям  $f$  и  $g$ :  $(\rho f, \eta g)$ , т. е. интеграл функции  $(\rho f)^* \eta g$ . Пусть  $\rho = \sum_R a_R O_R$  и  $\eta = \sum_{R'} b_{R'} O_{R'}$ ; тогда, вследствие того что внутреннее произведение не должно меняться при преобразовании обоих множителей, получим

$$(\rho f, \eta g) = \sum_{RR'} a_R^* b_{R'} (O_R f, O_{R'} g) = \sum_{RR'} a_R^* b_{R'} (f, O_{R^{-1}} O_{R'} g) = (f, \rho^+ \eta g),$$

$$\text{где } \rho^+ = \sum_R a_R^* O_{R^{-1}}.$$

Если теперь  $\rho = \rho_{ij}^\alpha$  и  $\eta = \rho_{kl}^\beta$ , то

$$\rho_{ij}^{\alpha+} = \sum_R D_\alpha(R)_{ij} O_{R^{-1}} = \sum_{R^{-1}} D_\alpha(R^{-1})_{ij} O_R = \sum_R D_\alpha(R)_{ij}^* O_R = \rho_{ji}^\alpha$$

и, следовательно,

$$(\rho_{ij}^\alpha f, \rho_{kl}^\beta g) = (f, \rho_{ij}^{\alpha+} \rho_{kl}^\beta g) = \frac{g}{n_\beta} \delta_{\alpha\beta} \delta_{lk} (f, \rho_{jl}^\beta g).$$

Пусть, наконец,  $f_1^\alpha \dots f_n^\alpha$  есть базис  $\alpha$ -го неприводимого представления и  $g_1^\beta \dots g_n^\beta$  — базис  $\beta$ -го неприводимого представления. Тогда следует, что

$$(g_i^\beta, f_k^\alpha) = \left( \frac{n_\beta}{g} \rho_{ij}^\beta g_j^\beta, \frac{n_\alpha}{g} \rho_{kl}^\alpha f_l^\alpha \right)$$

или при  $i=j, k=l$  :

$$(g_i^\beta, f_k^\alpha) = \frac{n_\alpha n_\beta}{g^2} (\rho_{ii}^\beta g_i^\beta, \rho_{kk}^\alpha f_k^\alpha) = \frac{n_\alpha}{g} \delta_{\alpha\beta} \delta_{ik} (g_i^\beta, \rho_{ik}^\alpha f_k^\alpha),$$

и тогда

$$(g_i^\beta, f_k^\alpha) = \delta_{\alpha\beta} \delta_{ik} (g_i^\alpha, f_i^\alpha). \quad (\text{Б.17})$$

Этот результат выразим словами: функции, которые принадлежат к различным базисным системам различных неприводимых представлений ( $\alpha \neq \beta$ ), и

функции неприводимого представления, которые преобразуются по разным строчкам представления, — ортогональны.

Далее, вследствие  $(g_i^\alpha, f_i^\alpha) = (n_\alpha^2/g^2) (\rho_{ij}^\alpha g_j^\alpha, \rho_{ij}^\alpha f_j^\alpha) = (n_\alpha/g) (g_j^\alpha, \rho_{jj}^\alpha f_j^\alpha) = (g_j^\alpha, f_j^\alpha)$  следует: значение матричного элемента  $(g_i^\alpha, f_i^\alpha)$  не зависит от  $i$ .

Соответственно, используя коммутативность оператора Гамильтона с  $\rho_{ii}^\alpha$ , можно показать, что для группы уравнения Шредингера имеет место следующее общее положение:

$$(g_i^\beta, H f_j^\alpha) = \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij} (g_i^\alpha, H f_j^\alpha) \text{ не зависит от } i. \quad (\text{Б.18})$$

Это же справедливо для всех матричных элементов, которые строятся с помощью операторов, инвариантных при операциях группы  $H$ .

Таким образом, мы смогли получить уже большое число важных результатов о свойствах собственных функций уравнения Шредингера и их классификации.

Подразделение функций, которые преобразуются по  $i$ -й строке  $\alpha$ -го неприводимого представления, означает введение квантовых чисел  $i$  и  $\alpha$  наряду с квантовым числом  $n$  собственного значения. Квантовые числа  $l$  и  $m$  свободного атома также могут быть описаны как  $m$ -я строка  $l$ -го неприводимого представления полной группы вращения. Функции  $\psi_{n\alpha}$  с равными  $\alpha$ ,  $n$  и  $i = 1, \dots, n_\alpha$  уже образуют систему базиса для определенного уровня энергии. Значения  $\psi_{n\alpha}$  с одинаковыми  $\alpha$  могут, конечно, встречаться чаще; это значит, что различные уровни, отличающиеся разными  $n$ , могут описываться одним и тем же неприводимым представлением.

При возмущении  $V$  ( $H = H_0 + V$ ) справедливо:

а) Если симметрия  $V$  равна симметрии  $H_0$ , то все вырождения (исключая случайные) сохраняются.

б) Если симметрия  $V$  ниже, т. е. симметрия  $H_0$  ограничивается  $V$ , то группа  $H$  является подгруппой  $H_0$ . Представления  $H_0$  могут оказаться приводимыми по отношению к  $H$ . Это означает, что неприводимые представления  $D_0$  могут быть разложены в прямую сумму неприводимых  $D$ . Тогда соответствующие энергетические термы, под влиянием возмущения, расщепляются.

Правила отбора определяются исчезновением или неисчезновением матричных элементов вида  $\langle n', \alpha', i' | M_{\beta j} | n, \alpha, i \rangle$ . Здесь  $M_{\beta j}$  — скаляры, компоненты вектора или компоненты тензора, которые преобразуются как волновые функции по определенным неприводимым представлениям (здесь — как  $j$ -й ряд  $\beta$ -го неприводимого представления). В общем случае с помощью проекционных операторов каждый оператор  $M$  в матричном элементе может быть разложен следующим образом:

$$M = \sum_{\beta j} (n_\beta/g) \rho_{jj}^\beta M = \sum_{\beta j} M_{\beta j}.$$

Произведение  $M_{\beta j} \psi_{n\alpha i}$  преобразуется по  $ji$ -й строке представления произведения  $D^\beta \otimes D^\alpha$ . Последнее разлагается:  $D^\beta \otimes D^\alpha = \sum_{\gamma} g_{\beta\alpha\gamma} D^\gamma$ . Соответственно разлагается произведение  $\psi_{n'\alpha'i'}^* M_{\beta j} \psi_{n\alpha i}$ . Это можно выразить в общем виде: произведение двух функций  $f^\alpha$  и  $g^\beta$  содержит аддитивную часть  $f^\alpha g^\beta = \dots +$

$+h\nu' + \dots$ , которая преобразуется согласно представлению  $\gamma'$  тогда и только тогда, когда разложение  $D^\alpha \otimes D^\beta = \sum_{\gamma} g_{\alpha\beta\gamma} D^\gamma$  содержит член  $\gamma = \gamma'$ . Далее: только в том случае, когда представление произведения  $D^\beta \otimes D^\alpha$  содержит член  $D^{\alpha'}$ , матричный элемент  $\langle \alpha' | M_\beta | \alpha \rangle$  отличен от нуля.

Этот вывод можно сформулировать иначе: пусть в интеграле  $\langle \alpha', i | \alpha, i \rangle$   $\alpha' = E$ ; это значит, что  $\varphi_{\alpha'i}$  преобразуется по единичному представлению  $D_E$ . Выберем еще  $\varphi_{\alpha'i} = \text{const}$ . Этот выбор безусловно удовлетворяет необходимым требованиям преобразования. Отсюда следует, что  $\int \varphi_{\alpha i} dx = 0$ , кроме случая  $\alpha = E$ . Это значит, что интеграл от функции только тогда отличен от нуля, когда функция содержит части, которые преобразуются по единичному представлению.

Мы применим это к нашим матричным элементам перехода. Тогда

$$\begin{aligned} D^{\alpha'} \otimes D^\beta \otimes D^\alpha &= \sum_{\gamma} g_{\beta\alpha\gamma} D^{\alpha'} \otimes D^\gamma = \sum_{\gamma} g_{\beta\alpha\gamma} \sum_{\delta} g_{\alpha'\gamma\delta} D^\delta = \\ &= \sum_{\delta} \left( \sum_{\gamma} g_{\beta\alpha\gamma} g_{\alpha'\gamma\delta} \right) D^\delta = \sum_{\delta} G_{\beta\alpha\alpha'\delta} D^\delta. \end{aligned}$$

Произведение  $\varphi_{\alpha'i} M_{\beta j} \varphi_{\alpha i}$  может аналогичным образом быть разложено в ряд членов, которые преобразуются по различным представлениям.

Отсюда следует вывод: матричный элемент  $\langle n', \alpha', i' | M_{\beta j} | n, \alpha, i \rangle$  только тогда отличен от нуля, когда представление произведения  $D^{\alpha'} \otimes D^\beta \otimes D^\alpha$  содержит единичное представление  $D_E$ .

Дальнейшие относящиеся сюда выводы, как, например, о независимости матричных элементов от  $i = i'$  и т. д., можно использовать, чтобы сравнивать между собой матричные элементы, например вероятности переходов, не зная их количественных значений.

### § 5. Свойства симметрии зонной структуры в простой кубической решетке

В § 26 мы уже приводили пример для обсуждения зонной структуры с точки зрения теории групп. Исследованная там гексагональная плоская решетка слишком проста, чтобы на ней можно было увидеть преимущества рассмотрения симметрии. Поэтому в качестве следующего примера мы рассмотрим простую кубическую пространственную решетку. Мы не будем здесь повторять замечания из § 26 о неприводимых представлениях пространственной группы.

Простая кубическая решетка будет определяться векторами  $a_i = a e_i$ , где  $e_i$  — единичные векторы в декартовой системе координат,  $a$  — постоянная решетки. Обратная решетка задается величинами  $b_i = (2\pi/a) e_i$ . Ячейка Вигнера — Зейтца и зона Бриллюэна показаны на рис. 107, а, б.

Группа точечных преобразований, оставляющих куб инвариантным (обозначение точечной группы:  $O_h$ ), содержит следующие операции:

$E$  — единичный оператор,



$C_3$ —восемь вращений на  $\pm 2\pi/3$  вокруг четырех пространственных диагоналей,

$C_2$ —три вращения на  $\pi$  вокруг кубических осей, перпендикулярных к ребрам,

$C_4$ —шесть вращений на  $\pm \pi/2$  вокруг кубических осей, перпендикулярных граням,

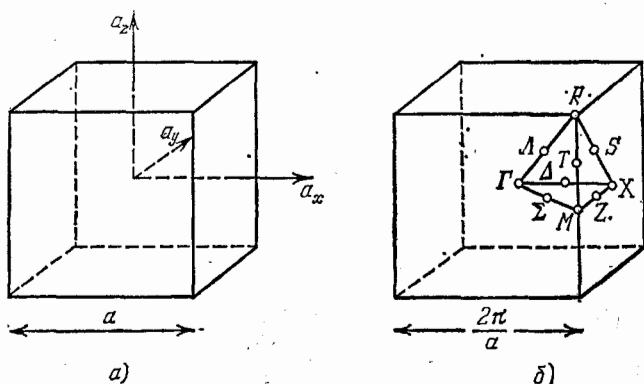


Рис. 107. а) Ячейка Вигнера—Зейтца, б) зона Бриллюэна для простой кубической решетки.

$C_2$ —шесть вращений на  $\pi$  вокруг диагоналей граней; далее еще 24 элемента, в которых каждый из названных элементов дополнен инверсией.

Точечная группа, таким образом, имеет 48 элементов, которые распадаются на десять классов. Точечная группа  $O_h$  есть прямое произведение точечной группы собственных вращений  $O$  и группы инверсий  $\{E, I\}$ .

Установим сначала таблицу характеров группы  $O$ . Так как  $O$  имеет пять классов, то, следовательно, и пять неприводимых представлений. Далее, так как  $\sum_{\alpha} n_{\alpha}^2 = 24$ , то единственная возможность для размерностей представлений следующая: два трехмерных представления, одно двумерное и два одномерных представления. На основании вышеизложенного метода для группы октаэдра получаем таблицу характеров:

|            | $E$ | $8C_3$ | $3C_2$ | $6C_4$ | $6C_2'$ |
|------------|-----|--------|--------|--------|---------|
| $\Gamma_1$ | 1   | 1      | 1      | 1      | 1       |
| $\Gamma_2$ | 1   | 1      | 1      | -1     | -1      |
| $\Gamma_3$ | 2   | -1     | 2      | 0      | 0       |
| $\Gamma_4$ | 3   | 0      | -1     | -1     | 1       |
| $\Gamma_5$ | 3   | 0      | -1     | 1      | -1      |

Далее, таблица характеров для группы, состоящей из единичного элемента и инверсии, будет:

|       | $E$ | $I$ |
|-------|-----|-----|
| $D_1$ | 1   | 1   |
| $D_2$ | 1   | -1  |

Таблица характеров для  $O_h$  образуется из произведений обеих групп:

|                | $E$ | $C_3$ | $C_2$ | $C_4$ | $C_2'$ | $I$ | $IC_3$ | $IC_2$ | $IC_4$ | $IC_2'$ |
|----------------|-----|-------|-------|-------|--------|-----|--------|--------|--------|---------|
| $\Gamma_1$     | 1   | 1     | 1     | 1     | 1      | 1   | 1      | 1      | 1      | 1       |
| $\Gamma_2$     | 1   | 1     | 1     | -1    | -1     | 1   | 1      | 1      | -1     | -1      |
| $\Gamma_{12}$  | 2   | -1    | 2     | 0     | 0      | 2   | -1     | 2      | 0      | 0       |
| $\Gamma_{15'}$ | 3   | 0     | -1    | 1     | -1     | 3   | 0      | -1     | 1      | -1      |
| $\Gamma_{25'}$ | 3   | 0     | -1    | -1    | 1      | 3   | 0      | -1     | -1     | 1       |
| $\Gamma_1'$    | 1   | 1     | 1     | 1     | 1      | -1  | -1     | -1     | -1     | -1      |
| $\Gamma_2'$    | 1   | 1     | 1     | -1    | -1     | -1  | -1     | -1     | 1      | 1       |
| $\Gamma_{12}'$ | 2   | -1    | 2     | 0     | 0      | -2  | 1      | -2     | 0      | 0       |
| $\Gamma_{15}$  | 3   | 0     | -1    | 1     | -1     | -3  | 0      | 1      | -1     | 1       |
| $\Gamma_{25}$  | 3   | 0     | -1    | -1    | 1      | -3  | 0      | 1      | 1      | -1      |

Обозначения для неприводимых представлений сложились исторически. Мы вернемся к этому ниже. Оговорим теперь специальные точки в зоне Бриллюэна.

#### Центральная точка $\Gamma$

Группа  $k$ -векторов есть полная точечная группа  $O_h$ . Согласно размерностям неприводимых представлений энергетические зоны в  $\Gamma$  могут быть простыми или дважды, или трижды вырожденными. Симметрии блоховских функций в  $\Gamma$  получаются из следующего рассмотрения. Каждому элементу группы мы можем сопоставить произведение координат  $x, y, z$  таким образом, чтобы, например, комбинация  $z, -x, y$  (записывается  $\bar{z}xy$ ) означала, что при преобразовании, соответствующем этому элементу, ось  $x$  перейдет в ось  $z$ , ось  $y$  перейдет в ось  $-x$  и ось  $z$  — в ось  $y$ .

Элементам группы тогда сопоставлены:

$$\begin{aligned}
 E: & \quad xyz \\
 C_2: & \quad \bar{x}yz \quad \bar{y}xz \quad \bar{z}xy \\
 C_4: & \quad \bar{y}xz \quad \bar{y}xz \quad \bar{x}zy \quad \bar{x}zy \quad \bar{z}yx \quad \bar{z}yx \\
 C_2': & \quad \bar{y}xz \quad \bar{z}yx \quad \bar{x}zy \quad \bar{y}xz \quad \bar{z}yx \quad \bar{x}zy \\
 C_3: & \quad \bar{z}xy \quad \bar{y}zx \quad \bar{x}yz \quad \bar{z}xy \quad \bar{y}zx \quad \bar{x}yz
 \end{aligned}$$

и дальнейшие 24 комбинации, при которых знаки координат обратные ( $I = \bar{x}\bar{y}\bar{z}$ ).

С помощью этой таблицы мы теперь можем определить, под действием каких элементов точечной группы  $O_h$  остаются инвариантными полиномы  $x^m y^n z^p$  и как они преобразуются. С помощью таблицы характеров мы можем найти представление, по которому преобразуется заданная комбинация. Так, например, полином  $xyz$  остается инвариантным по отношению к элементам пяти классов:  $E$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $IC_4$ ,  $IC_2$ , тогда как для других классов он изменяет знак. Это соответствует поведению базисных функций представления  $\Gamma_2$ . К представлению  $\Gamma_1$  принадлежат все полиномы, которые инвариантны при всех операциях  $O_h$ . Комбинации  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , иначе говоря, три полинома  $x^1 y^0 z^0$ ,  $x^0 y^1 z^0$ ,  $x^0 y^0 z^1$ , преобразуются как матрица третьего ранга, соответственно  $\Gamma_{15}$ .

Таким образом, для полиномов наименьшего порядка (без нормировочного множителя и при  $x^2 + y^2 + z^2 = 1$ ) имеем:

$\Gamma_1$ : 1 (это означает инвариантность по отношению ко всем преобразованиям) более высокий полином был бы  $x^4 + y^4 + z^4$ . Каждая волновая функция, которая преобразуется по  $\Gamma_1$ , может быть разложена по таким *кубическим гармоникам*:  $a \cdot 1 + b(x^4 + y^4 + z^4) + \dots$

$$\Gamma_{15}: x, y, z,$$

$$\Gamma_{12}: z^2 - \frac{x^2 + y^2}{2}, x^2 - y^2,$$

$$\Gamma_{25}: xy, yz, zx,$$

$$\Gamma_{2'}: xyz,$$

$$\Gamma_{25}: z(x^2 - y^2), x(y^2 - z^2), y(z^2 - x^2),$$

$$\Gamma_{15}: xy(x^2 - y^2), yz(y^2 - z^2), zx(z^2 - x^2),$$

$$\Gamma_2: x^4(y^2 - z^2) + y^4(z^2 - x^2) + z^4(x^2 - y^2),$$

$$\Gamma_{1'}: xyz(x^4(y^2 - z^2) + y^4(z^2 - x^2) + z^4(x^2 - y^2)),$$

$$\Gamma_{12}: xyz\left(z^2 - \frac{x^2 + y^2}{2}\right), xyz(x^2 - y^2).$$

Если при разложении волновой функции по кубическим гармоникам преобладает первый член, то волновая функция представляет  $s$ -,  $p$ -,  $d$ -, ... состояния, по терминологии, принятой для свободного атома. При этом сумма показателей степени  $l = m + n + p$  в выражении  $x^m y^n z^p$  соответствует квантовому числу вращательного импульса. Вообще говоря, блоховские функции имеют более сложную симметрию.

#### Точки оси $\Delta$

Группа  $k$ -векторов, т. е. те операции симметрии, относительно которых инвариантен вектор  $k$  на оси  $\Delta$ , есть группа октаэдра, рассмотренная выше. В качестве подгруппы  $O_h$  она содержит  $E$ , одно  $C_2$ , два  $C_4$ , два  $IC_2$  и два  $IC_4$ . Запишем теперь рядом таблицу характеров группы октаэдра и часть таблицы характеров  $O_h$  (представления группы октаэдра мы теперь обозначим от  $\Delta_1$  до  $\Delta_5$ ):

|            | $E$ | $C_2$ | $C_4$ | $IC_2$ | $IC_{2'}$ |
|------------|-----|-------|-------|--------|-----------|
| $\Delta_1$ | 1   | 1     | 1     | 1      | 1         |
| $\Delta_2$ | 1   | 1     | -1    | 1      | -1        |
| $\Delta_3$ | 1   | 1     | -1    | -1     | 1         |
| $\Delta_4$ | 1   | 1     | 1     | -1     | -1        |
| $\Delta_5$ | 2   | -2    | 0     | 0      | 0         |

|                | $E$ | $C_2$ | $C_4$ | $IC_2$ | $IC_{2'}$ |
|----------------|-----|-------|-------|--------|-----------|
| $\Gamma_1$     | 1   | 1     | 1     | 1      | 1         |
| $\Gamma_2$     | 1   | 1     | -1    | 1      | -1        |
| $\Gamma_{12}$  | 2   | 2     | 0     | 2      | 0         |
| $\Gamma_{15'}$ | 3   | -1    | 1     | -1     | -1        |
| $\Gamma_{25'}$ | 3   | -1    | -1    | -1     | 1         |
| $\Gamma_{1'}$  | 1   | 1     | 1     | -1     | -1        |
| $\Gamma_{2'}$  | 1   | 1     | -1    | -1     | 1         |
| $\Gamma_{12'}$ | 2   | 2     | 0     | -2     | 0         |
| $\Gamma_{15}$  | 3   | -1    | 1     | 1      | 1         |
| $\Gamma_{25}$  | 3   | -1    | -1    | 1      | -1        |

Теперь можно привести следующие рассуждения. Точка  $\Gamma$  является также точкой оси  $\Delta$ . Зоны, которые вырождены в  $\Gamma$ , могут расщепляться вдоль оси  $\Delta$ . Тогда характеры в  $\Gamma$  должны быть равны сумме характеров зон вдоль  $\Delta$ . Отсюда приходим к следующей таблице *условий совместности*:

$$\Gamma_1: \Delta_1, \Gamma_2: \Delta_2, \Gamma_{12}: \Delta_1 + \Delta_2, \Gamma_{15'}: \Delta_4 + \Delta_5, \Gamma_{25'}: \Delta_3 + \Delta_5,$$

$$\Gamma_{1'}: \Delta_4, \Gamma_{2'}: \Delta_3, \Gamma_{12'}: \Delta_3 + \Delta_4, \Gamma_{15}: \Delta_1 + \Delta_5, \Gamma_{25}: \Delta_2 + \Delta_5.$$

Этим задается [пересечение зон в точке  $\Gamma$  при движении вдоль оси  $\Delta$ . Если заменить обозначения  $\Delta_3$  на  $\Delta_2$  и  $\Delta_4$  на  $\Delta_{1'}$ , то эти условия совместности можно записать в виде  $\Gamma_{ik}: \Delta_i + \Delta_k$ . Это основа для обычных обозначений неприводимых представлений  $O_h$ .

*Точка X на конце  $\Delta$ -оси*

Группа  $k$  в точке  $X$  имеет вдвое больше элементов, чем группа  $k$  вдоль оси  $\Delta$ , так как точка  $X$  и противоположная ей точка  $X^*$  эквивалентны. Для каждого элемента имеется еще соответствующий элемент с инверсией. Таблица характеров в этом случае вытекает из таблицы для  $\Delta$ -представления, так же как из  $O$  вытекала для  $O_h$ . Число представлений удваивается. Как и для группы октаэдра, встречаются только одномерные и двумерные неприводимые представления. Совместны соответствующие одномерные и двумерные представления  $\Delta$  и  $X$ , поэтому при переходе из  $X$  на ось  $\Delta$  вырождение не снимается.

Аналогичные соображения можно провести и для других точек и линий симметрии, и из них следует качественная картина возможных связей между зонами в твердом теле простой кубической структуры.

## § 6. Зонная структура свободных электронов в простом кубическом кристалле

Для свободных электронов в периодическом поле можно, согласно § 17, в расширенной зонной схеме построить «параболоиды» для всех точек  $K_m$  обратной решетки:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} (k + K_m)^2 \text{ для всех } K_m. \quad (\text{Б.19})$$

В приведенной зонной схеме зоны задаются всеми значениями (Б.19), для ко-

торых вектор  $\mathbf{k}$  лежит в первой зоне Бриллюэна (ср. рис. 22). Если для сокращения обозначить

$$\varepsilon = \frac{2ma^2}{h^2} E, \quad \mathbf{k} = \frac{2\pi}{a} \boldsymbol{\kappa} = \frac{2\pi}{a} (\xi, \eta, \zeta),$$

$$K_l = \frac{2\pi}{a} l = \frac{2\pi}{a} (l_1, l_2, l_3),$$
(Б.20)

то получим

$$\varepsilon = (\xi + l_1)^2 + (\eta + l_2)^2 + (\zeta + l_3)^2. \quad (Б.21)$$

Для волновых функций из уравнения Шредингера следует:

$$\psi = e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{K}_m) \cdot \mathbf{r}} \quad \text{или} \quad \psi = e^{\frac{2\pi i}{a} (\boldsymbol{\kappa} + \mathbf{l}) \cdot \mathbf{r}}. \quad (Б.22)$$

Исследуем теперь зонную структуру вдоль оси  $\Delta$  с конечными точками  $\Gamma$  и  $X$ . (Результаты приведены на рис. 108.) Получим

$$\varepsilon_{\Gamma} = l_1^2 + l_2^2 + l_3^2, \quad \varepsilon_{\Delta} = l_1^2 + l_2^2 + (l_3 + \zeta)^2, \quad \varepsilon_X = l_1^2 + l_2^2 + \left(l_3 + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (Б.23)$$

для специального случая, когда ось  $\Delta$  направлена по  $k_z$ .

**Точка  $\Gamma$ .** Самым низким собственным значением является значение  $\varepsilon = 0$  ( $l_1 = l_2 = l_3 = 0$ ). Сюда относится собственная функция  $\psi = 1$ . Очевидно, она типа  $\Gamma_1$ . Соседнее, более высокое собственное значение  $\varepsilon = 1$  ( $l_i = l_j = 0, l_k = \pm 1$ ). К шести возможностям (вырожденным собственным значениям) относятся собственные функции  $\psi_{1-6} = \exp(\pm (2\pi i/a)x, y, z)$ . Эти функции не преобразуются ни по одному неприводимому представлению  $O_h$ ; это значит, что они являются базисом приводимого представления. Мы образуем из них следующие линейные комбинации и указываем их преобразования:

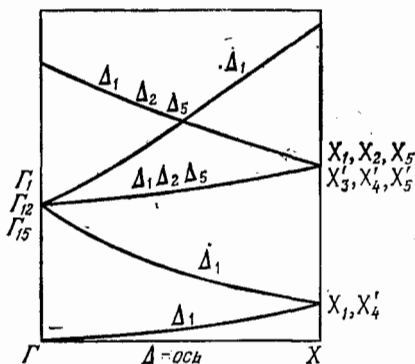


Рис. 108. Пересечение зон свободных электронов вдоль  $\Delta$ -оси в зоне Бриллюэна простой кубической решетки.

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= \cos \frac{2\pi}{a} x + \cos \frac{2\pi}{a} y + \cos \frac{2\pi}{a} z & : \Gamma_1; \\ \psi_2 &= \cos \frac{2\pi}{a} z - \frac{1}{2} \left( \cos \frac{2\pi}{a} x + \cos \frac{2\pi}{a} y \right), \\ \psi_3 &= \cos \frac{2\pi}{a} x - \cos \frac{2\pi}{a} y & : \Gamma_{12}; \\ \psi_4 &= \sin \frac{2\pi}{a} x, \\ \psi_5 &= \sin \frac{2\pi}{a} y, \\ \psi_6 &= \sin \frac{2\pi}{a} z & : \Gamma_{15}. \end{aligned} \right\} \quad (Б.24)$$

Этот новый базис распадается на три набора базисных функций неприводимых представлений. При малом изменении потенциала решетки (в нашем случае от нуля до некоторого конечного значения) это собственное значение распадается на три уровня, из которых один простой, следующий дважды вырожден и третий трижды вырожден.

$\Delta$ -ось. Самая глубокая зона  $\varepsilon = \xi^2$  при  $\psi = \exp\left(\frac{2\pi i}{a} \xi z\right)$ . Операции симметрии на сси  $k_z$  будут:  $x y z$ ,  $\bar{x} \bar{y} z$ ,  $\bar{y} x z$ ,  $\bar{x} y z$ ,  $\bar{y} \bar{x} z$ ,  $\bar{y} x \bar{z}$ ,  $y x z$ . Волновая функция инвариантна по отношению ко всем операциям, следовательно, она типа  $\Gamma_1$ . Из значения  $\varepsilon = 1$  вытекают три зоны:  $\varepsilon = (\xi - 1)^2$ , или  $(1 + \xi^2)$ , или  $(1 + \xi)^2$ . Для первого и третьего случаев получается опять волновая функция типа  $\Delta_1$ . Во втором случае возможны значения  $l_1 = \pm 1$ ,  $l_2 = l_3 = 0$  и  $l_2 = \pm 1$ ,  $l_1 = l_3 = 0$ . Из четырех волновых функций можно построить линейные комбинации:

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= e^{\frac{2\pi i}{a} \xi z} \left( \cos \frac{2\pi}{a} x + \cos \frac{2\pi}{a} y \right) : \Delta_1; \\ \psi_2 &= e^{\frac{2\pi i}{a} \xi z} \left( \cos \frac{2\pi}{a} x - \cos \frac{2\pi}{a} y \right) : \Delta_2; \\ \psi_3 &= e^{\frac{2\pi i}{a} \xi z} \sin \frac{2\pi}{a} x, \\ \psi_4 &= e^{\frac{2\pi i}{a} \xi z} \sin \frac{2\pi}{a} y \end{aligned} \right\} : \Delta_5. \quad (\text{Б.25})$$

Аналогичный анализ можно провести для  $X$  и более высоких зон. Результат соответствует зонной модели, изображенной на рис. 108. При возмущении, не нарушающем симметрию, могут расщепиться только случайные вырождения.

## § 7. Учет спина. Двойные группы

В § 27 мы видели, что для учета спина надо оператор Гамильтона одно-электронного приближения дополнить членом спин-орбитального взаимодействия:

$$H = \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(r) \right) \varepsilon + \frac{\hbar^2}{4im^2c^2} \sigma (\text{grad } V \times \text{grad}). \quad (\text{Б.26})$$

Это выражение содержит оператор спина  $\sigma$  (см. (27.3)). Он не коммутирует с элементами пространственной группы  $S_{\{\alpha | a\}}$ . Мы должны, следовательно, расширить пространственную группу. Для этого найдем такой оператор  $D_\alpha$ , для которого  $D_\alpha S_{\{\alpha | a\}}$  коммутировало бы с оператором  $H$ . Эти произведения образуют элементы новой пространственной группы, которая называется *двойной группой*. Условие, поставленное оператором  $D_\alpha$ , следовательно, будет

$$(D_\alpha S_{\{\alpha | a\}}) H(r) (D_\alpha S_{\{\alpha | a\}})^{-1} = D_\alpha H(\{\alpha | a\} r) D_\alpha^{-1} = H(r). \quad (\text{Б.27})$$

Оно может выполняться с помощью матрицы

$$D_{\alpha}^{(1/2)} = \begin{vmatrix} \cos \frac{\vartheta}{2} e^{-\frac{i}{2}(\chi + \varphi)} & -\sin \frac{\vartheta}{2} e^{-\frac{i}{2}(\chi - \varphi)} \\ \sin \frac{\vartheta}{2} e^{\frac{i}{2}(\chi - \varphi)} & \cos \frac{\vartheta}{2} e^{\frac{i}{2}(\chi + \varphi)} \end{vmatrix}, \quad (\text{Б.28})$$

где  $\vartheta$ ,  $\chi$ ,  $\varphi$  — углы Эйлера для вращения  $\alpha$ ,  $D_{\alpha}^{(1/2)}$  — специальное неприводимое представление полной группы вращения, которое обладает тем свойством, что поворот на  $2\pi$  вокруг произвольной оси переводит матрицу  $D_{\alpha}^{(1/2)}$  в  $-D_{\alpha}^{(1/2)}$ .

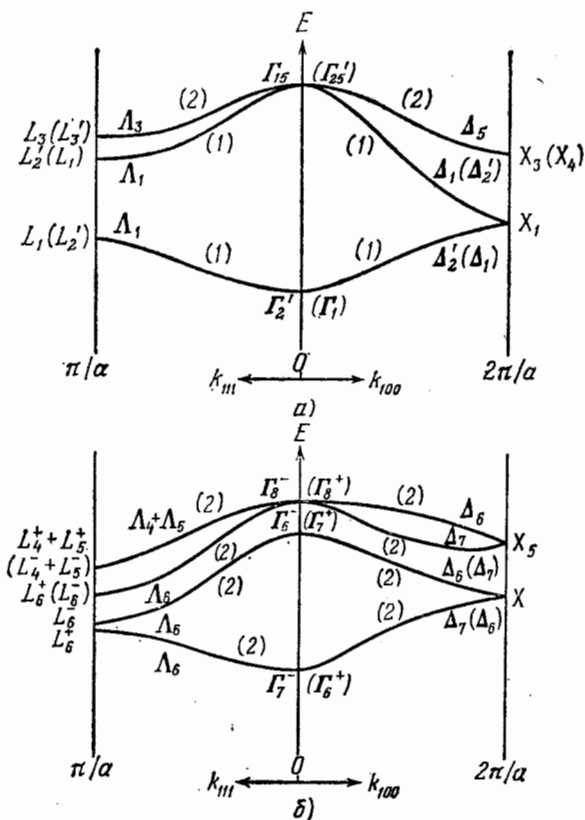


Рис. 109. а) Пересечения и вырождения зон вдоль  $\Lambda$ -оси и  $\Delta$ -оси для структуры алмаза при отсутствии спина. б) При учете спина все уровни могут быть дважды заняты. Под влиянием спин-орбитального взаимодействия некоторые зоны расщепляются. Символы дают неприводимые представления, цифры в скобках — вырождение соответственной зоны. Когда рядом друг с другом приведено несколько символов, это означает, что возможны различные неприводимые представления.

Тогда  $D_{\alpha}^{(1/2)} S_{\{\alpha|a\}}$  и  $-D_{\alpha}^{(1/2)} S_{\{\alpha|a\}}$  удовлетворяют условию (Б.27) и оба надо считать различными элементами расширенной группы. Двойная группа, таким образом, имеет двойное число элементов по сравнению с простой пространственной группой. Новые вошедшие в группу элементы можно рассматривать как произведение старых элементов и оператора  $\{\bar{E}|0\}$  (вращение на  $2\pi$ ). Оператор  $\{\bar{E}|0\}$  меняет знак  $D_{\alpha}^{(1/2)}$ . Только вращение на  $4\pi$  дает тот же результат, что и единичный элемент  $\{E|0\}$ .

Число классов, а следовательно и число неприводимых представлений, не должно удваиваться вместе с числом элементов. Размерность неприводимых представлений простой группы, наоборот, удваивается. Эти представления могут оказаться приводимыми для двойной группы и распадаться на новые неприводимые представления более низкой размерности (*спинорные представления*). Это согласуется с тем фактом, что собственные уровни энергии при введении спина могут заселяться вдвойне, однако из-за спин-орбитального взаимодействия они могут и расщепиться. Так, представления  $\Gamma_{15}$  и  $\Gamma_{25}$  в нашем примере при введении спина делаются шестимерными, однако при этом расщепляются на одно четырехмерное и два двухмерных неприводимых представления. Такой пример показан на рис. 109.

### § 8. Колебания решетки

Дополнительное рассмотрение свойств симметрии в гл. V целесообразно применить в двух пунктах.

На рис. 48 мы привели дисперсионные кривые  $\omega_j(q)$  для алмаза. К ветвям фононного спектра мы можем применить те же соображения симметрии пространственных групп, как и к зонам электронного спектра. Поэтому мы можем применить некоторые заключения предыдущего примера для интерпретации рис. 48. Алмаз кристаллизуется в кубическую решетку с двумя атомами в ячейке Вигнера—Зейтца (структура алмаза). Он относится к точечной группе  $O_h$ . Пространственная группа, однако, не симморфна. Это означает изменение условий только для точки  $X$ , но не для осей  $\Delta$  и  $\Gamma$ .

Так как оба базисных атома одинаковы, то ветви  $LA$  и  $TA$ , как, соответственно, и ветви  $LO$  и  $TO$ , должны быть вырождены в  $\Gamma$ . Расщепление Лиддена—Закса—Теллера (см. (36.13)) на оптических ветвях осуществляется только у полярных кристаллов. Неприводимые представления для акустических и оптических фононов группы  $\Gamma$  должны быть трехмерными неприводимыми представлениями группы  $O_h$ . Все трехмерные неприводимые представления группы  $O_h$  расщепляются вдоль осей  $\Delta$  на одно двухмерное и одно одномерное представление. Отсюда мы можем сделать вывод, что вдоль осей  $\Delta$  поперечные ветви (как  $TA$ -ветвь, так и  $TO$ -ветвь) должны быть вырождены по симметрии. Если перейти от осей к произвольной точке, то и это вырождение будет снято. Таблица совместности точечной группы  $O_h$ , т. е. пространственной группы структуры алмаза, показывает, что обе продольные ветви в точках  $X$  должны быть вырождены, поперечные ветви вдоль осей  $\Delta$  вырождены попарно, однако вдоль осей  $\Sigma$  они расщепляются. Существенные результаты, приведенные на рис. 48, могут быть получены с помощью теории групп.



В § 35 мы ввели тензор упругости  $C_{ikmn}$  (см. (35.11)), а также в более простом виде —  $C_{\alpha\beta}$  (см. (35.13)). В  $C_{ikmn}$  оба первых индекса, как и два вторых индекса, коммутативны, так же как пара  $ik$  — с парой  $mn$ .  $C_{\alpha\beta}$  есть симметричный  $(6 \times 6)$ -тензор. Это в обоих случаях дает 21 независимую компоненту — константы упругости. Из рассмотрения вывода тензора упругости  $C_{ikmn}$  следует, что одна компонента преобразуется как определенное произведение координат  $x$ ,  $y$  и  $z$ , например,  $C_{xxyz}$  — как  $x^2yz$ . Величины  $C_{ikmn}$  должны оставаться инвариантными к операциям симметрии решетки. Для точечной группы  $O_h$  преобразования, проведенные в § 5, показывают, что по отношению к  $C_2$  (операции  $\bar{x}yz$ ,  $\bar{x}\bar{y}z$ ,  $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$ ) инвариантны только произведения  $x^4$ ,  $y^4$ ,  $z^4$ ,  $yzuz$ ,  $xzxz$ ,  $xuxu$ ,  $x^2y^2$ ,  $x^2z^2$ ,  $y^2z^2$ . Из этого следует, что из 21 компоненты только девять не равны нулю. Дальнейшие операции симметрии показывают, что  $x^4 = y^4 = z^4$ , так как при отдельных преобразованиях эти величины переходят друг в друга. Аналогичное имеет место для  $yzuz = xuxu = xzxz$  и  $x^2y^2 = x^2z^2 = y^2z^2$ . Остаются как раз три упругие константы кубического кристалла, полученные в уравнении (35.13).

Такое уменьшение числа компонент тензора более высокого ранга из соображений симметрии важно и для теории явлений переноса, когда в анизотропной среде кинетические коэффициенты делаются тензорами. В магнитном поле соотношение между плотностью тока и электрическим полем может быть записано в виде

$$i_i = \sigma_{ij} E_j + \sigma_{ijk} E_j B_k + \sigma_{ijkl} E_j B_k B_l + \sigma_{ijklm} E_j B_k B_l B_m + \dots \quad (\text{Б.29})$$

По удвоенным индексам при этом надо производить суммирование. Большое число компонент тензора часто удается свести к гораздо меньшему числу из соображений симметрии.

## § 9. Оптика твердого тела

В качестве примера правил отбора, которые получаются для матричных элементов перехода из-за симметрии решетки, рассмотрим пример из гл. IX. Мы сравним правила отбора для одно- и двухфотонных переходов (§ 68 и 70). Мы установили, что матричные элементы только тогда отличны от нуля, когда представление произведения множителей, стоящих в матричном элементе, содержит единичное представление. Поясним это для переходов в точке  $\Gamma$  кубического кристалла (точечная группа  $O_h$ ). Тогда симметрия начального и конечного состояний задается одним из десяти неприводимых представлений  $\Gamma_i$ . Оператор импульса  $p \sim \text{grad}$ , вызывающий переход, преобразуется как пространственный вектор  $r = \{x, y, z\}$ , т. е. по таблице симметрии  $\Gamma_i$ , согласно представлению  $\Gamma_{15}$ . Поэтому нам надо исследовать, содержит ли произведение  $\Gamma_a \otimes \Gamma_{15} \otimes \Gamma_a$  единичное представление. Исследование таких произведений, выполненное по уравнению (Б.5), можно рассмотреть, например, для начального состояния  $\Gamma_1$ . Таблица характеров группы  $O_h$  показывает, что в этом случае только произведение  $\Gamma_{15} \otimes \Gamma_{15} \otimes \Gamma_1$  содержит представление  $\Gamma_1$ . Таким образом, разрешены только переходы из  $\Gamma_1$  в  $\Gamma_{15}$ .  $\Gamma_1$  имеет  $s$ -характер,

$\Gamma_{15}$ — $p$ -характер. Правило отбора согласуется с условием, что при разрешенных дипольных переходах квантовое число  $l$  должно меняться на единицу.

Из промежуточного состояния  $\Gamma_{15}$  могут быть достигнуты все конечные состояния  $\Gamma_x$ , для которых произведение  $\Gamma_x \otimes \Gamma_{15} \otimes \Gamma_{15}$  содержит представление  $\Gamma_1$ . Таблица характеров в этом случае показывает, что это имеет место для представлений  $\Gamma_1$ ,  $\Gamma_{12}$ ,  $\Gamma_{15'}$  и  $\Gamma_{25'}$ .

При прямом однофотонном переходе из  $s$ -зоны могут быть достигнуты только зоны с  $p$ -симметрией. Для двухфотонных переходов, вследствие необходимого в этом случае промежуточного состояния, конечными могут оказаться четыре зоны разной симметрии, однако не симметрии однофотонного перехода. Именно поэтому одно- и двухфотонная спектроскопия дополняют друг друга.

При сравнении инфракрасного поглощения с рамановским рассеянием (§ 79) в матричных элементах переходов стоят различные операторы, так как оба явления имеют различное физическое происхождение. Поэтому неудивительно, что и в этом случае оба процесса подчиняются различным правилам отбора.

Можно показать, что в решетках с центром инверсии колебания решетки будут либо «раман-активными», либо «инфракрасно-активными»; это значит, что эти возможности друг друга исключают.

## ДОПОЛНЕНИЯ РЕДАКТОРА

### I. К § 3

Для вывода выражения (3.8) для энергии системы  $E$  вычислим вначале интеграл

$$\int \Phi^* \Phi d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N = \frac{1}{N!} \int \|\Phi_k^*(q_i)\| \cdot \|\Phi_k(q_i)\| d\tau, \quad (I.1)$$

где  $\Phi$  равно определителю (3.7),  $\Phi_k(q_i) \equiv \varphi_{ik}$  — элементу  $i$ -й строки  $k$ -го столбца этого определителя,  $d\tau = d\tau_1 d\tau_2 \dots d\tau_N$ . Определитель  $\|\Phi_k^*(q_i)\|$  состоит из  $N!$  слагаемых, каждое из которых есть произведение  $N$  функций  $\varphi_k^*(k=1, 2, \dots, N)$  от аргументов  $q_i (i=1, 2, \dots, N)$ . Разные слагаемые отличаются  $N!$  перестановками  $q_i$ . Выберем одно из этих слагаемых, которое обозначим через  $\alpha$ ; тогда при умножении на  $N!$  слагаемых только одно слагаемое определителя  $\|\Phi_k(q_i)\|$  будет содержать те же функции от тех же аргументов. Интеграл от произведения  $\alpha$  на это слагаемое, в силу нормировки функций  $\varphi_k$ , даст 1; интеграл же от произведения  $\alpha$  на все остальные слагаемые  $\|\Phi_k(q_i)\|$ , в силу ортогональности функций  $\varphi_k$ , даст нуль; в самом деле, все остальные слагаемые в  $\|\Phi_k(q_i)\|$  отличаются от  $\alpha$  тем, что хотя бы две функции в них от тех же аргументов иные. Так как это рассуждение применимо к каждому из  $N!$  слагаемых в  $\|\Phi_k^*(q_i)\|$ , то интеграл правой части (I.1) равен 1, т. е. функции  $\Phi$  нормированы на единицу.

Вычислим теперь

$$\int \Phi^* \sum_{i=1}^N H(q_i) \Phi d\tau = \sum_{i=1}^N \int \Phi^* H(q_i) \Phi d\tau, \quad (I.2)$$

где  $H(q_i)$  — одночастичный оператор, зависящий только от координат  $i$ -й частицы.

Разложим определитель (3.7) по элементам  $i$ -й строки:

$$\Phi = (N!)^{-1/2} \{A_{i1}\varphi_{i1} + A_{i2}\varphi_{i2} + \dots + A_{iN}\varphi_{iN}\} = (N!)^{-1/2} \sum_{k=1}^N A_{ik}\varphi_{ik}, \quad (I.3)$$

где  $A_{ik} = (-1)^{l+k} \Delta_{ik}$  — алгебраическое дополнение к элементу  $\varphi_{ik}$ , а  $\Delta_{ik}$  — относящийся к нему минор, т. е. определитель  $(N-1)$ -го порядка, получаемый при вычеркивании  $i$ -й строки и  $k$ -го столбца.

Для интеграла в (1.2) имеем

$$\frac{1}{N!} \int \sum_{k=1}^N A_{ik}^* \Phi_{ik}^* H(q_i) \sum_{k'=1}^N A_{ik'} \Phi_{ik'} d\tau = \frac{1}{N!} \sum_{k, k'} \int A_{ik}^* A_{ik'} \Phi_{ik}^* H(q_i) \Phi_{ik'} d\tau.$$

Так как  $A_{ik}^*$  и  $A_{ik}$  от  $q_i$  не зависят, то можно проинтегрировать произведение  $A_{ik}^* A_{ik'}$  по всем  $d\tau | \neq i$ , кроме  $d\tau_i$ . Так как  $A_{ik}^* A_{ik'}$  при  $k \neq k'$  содержит разные наборы функций  $\Phi_k$ , то интеграл от них по  $d\tau | \neq i$  равен нулю; остается только интеграл

$$\int A_{ik}^* A_{ik} d\tau | \neq i = \int \Delta_{ik}^* \Delta_{ik} d\tau | \neq i, \quad (1.4)$$

равный, в силу соображений, изложенных выше,  $(N-1)!$ . Таким образом, (1.2) равно

$$\frac{(N-1)!}{N!} \sum_{i=1}^N \sum_{k=1}^N \int \Phi_k^*(q_i) H(q_i) \Phi_k(q_i) d\tau_i. \quad (1.5)$$

Определенные интегралы по  $d\tau_i$  отличаются только обозначением переменной интегрирования, т. е. одинаковы для всех  $i$ ; поэтому для (1.5) получим

$$\sum_{k=1}^N \int \Phi_k^*(q) H(q) \Phi_k(q) d\tau.$$

что совпадает с первым слагаемым в (3.8).

Вычислим теперь член в энергии, связанный с парным кулоновским взаимодействием электронов; имеем

$$\int \Phi^* \frac{1}{2} \sum_{i, j}' \frac{e^2}{r_{ij}} \Phi d\tau = \frac{e^2}{2} \sum_{i, j}' \int \Phi^* \frac{1}{r_{ij}} \Phi d\tau. \quad (1.6)$$

Здесь  $r_{ij}$  — расстояние между  $i$ -м и  $j$ -м электронами, зависящее от их координат, т. е.  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ ; штрих у суммы указывает на исключение слагаемых с  $i=j$ , коэффициент  $1/2$  учитывает, что каждая пара электронов  $(i, j)$  должна фигурировать один раз.

Разложим определитель  $\Phi = (N!)^{-1/2} \|\Phi_{ik}\|$  по элементам  $i$ -й и  $j$ -й строк:

$$\sqrt{N!} \Phi = \sum_k^{1, N} (-1)^{l+k} \Phi_{ik} \Delta_{ik} = \sum_k^{1, N} \sum_{l (\neq k)}^{1, N} (-1)^{l+k+j+l} \Phi_{ik} \Phi_{jl} \Delta_{ik}^{ll}. \quad (1.7)$$

Здесь  $\Delta_{ik}$  — определитель, полученный из  $\Phi$  при вычеркивании  $i$ -й строки и  $k$ -го столбца, а  $\Delta_{ik}^{ll}$  — определитель, полученный из  $\Delta_{ik}$  вычеркиванием  $j$ -й строк и  $l$ -го столбца. Аналогично выразим  $\sqrt{N!} \Phi^*$ . Очевидно, что  $\Delta_{ik}^{ll}$  не зависит от  $q_i$  и  $q_j$ ; поэтому, подставляя (1.7) в (1.6), можно произвести интегрирование по всем  $d\tau | \neq i, j$ , кроме  $d\tau_i$  и  $d\tau_j$ . Легко видеть, что при  $k' \neq k$ ,  $l' \neq l$  или при  $k' = l$ ,  $l' = k$  интеграл

$$\int (\Delta_{ik'}^{l'l})^* \Delta_{ik}^{ll} (d\tau) \neq i, k = (N-2)!, \quad (1.8)$$

а в остальных случаях равен нулю (аналогично вычислению (1.4)); другими словами, для того чтобы (1.8) было отлично от нуля, необходимо, чтобы в  $\Phi^*$  и  $\Phi$  были вычеркнуты одни и те же строки и столбцы, так как в противном случае все слагаемые подынтегрального выражения в (1.8) содержат хотя бы одну пару взаимно ортогональных функций  $\varphi_k$ , интегрирование по которым дает нуль.

Подставляя (1.7) в (1.6) и производя интегрирование по всем  $d\tau_i \mid \neq i, j$ , получим

$$\begin{aligned} & \frac{e^2}{2} \sum'_{i,j} \frac{(N-2)!}{N'} \int \left[ \sum_{k'} \sum_{l' (\neq k')}^{1,N} \Phi_{ik'}^* \Phi_{jl'} \frac{1}{r_{ij}} \sum_{\kappa} \sum_{l (\neq \kappa)}^{1,N} \Phi_{ik} \Phi_{jl} \right] d\tau_i d\tau_j = \\ & = \frac{e^2}{2} \sum'_{i,j} \frac{1}{N(N-1)} \left[ \sum_{\kappa} \sum_{l (\neq \kappa)}^{1,N} \int \frac{|\Phi_{ik}|^2 |\Phi_{jl}|^2}{r_{ij}} d\tau_i d\tau_j - \right. \\ & \quad \left. - \sum_{l} \sum_{k (\neq l)}^{1,N} \int d\tau_i d\tau_j \frac{\Phi_{il}^* \Phi_{ik}^* \Phi_{ik} \Phi_{jl}}{r_{ij}} \right] = \\ & = \frac{e^2}{2} \sum'_{i,j} \frac{1}{N(N-1)} \left[ \int \frac{|\varphi_k(q_i)|^2 |\varphi_l(q_j)|^2}{|r_i - r_j|} d\tau_i d\tau_j - \right. \\ & \quad \left. - \sum_{i,\kappa} \frac{\varphi_i^*(q_i) \varphi_k^*(q_j) \varphi_k(q_i) \varphi_l(q_j)}{(r_i - r_j)} d\tau_i d\tau_j \right]. \quad (1.9) \end{aligned}$$

Мы учли оба случая, когда интеграл (1.8) равен  $(N-2)!$ , и, кроме того, учли, что второй случай ( $k' = l$ ,  $l' = k$ ) соответствует перестановке двух столбцов определителя, что меняет его знак.

Так как определенные интегралы, входящие в (1.9), не зависят от переменных интегрирования, то они одинаковы для всех  $N(N-1)$  пар  $q_i, q_j$ ; поэтому (1.9) равно

$$\begin{aligned} & \frac{e^2}{2} \sum'_{\kappa, l} \int \frac{|\varphi_k(q_1)|^2 |\varphi_l(q_2)|^2}{|r_1 - r_2|} d\tau_1 d\tau_2 - \\ & - \frac{e^2}{2} \sum'_{\kappa, l} \int \frac{\varphi_l^*(q_1) \varphi_l(q_2) \varphi_k^*(q_2) \varphi_k(q_1)}{|r_1 - r_2|} d\tau_1 d\tau_2, \end{aligned}$$

что совпадает с двойной суммой в (3.8).

## II. К § 11

1. Для вычисления интеграла (11.2) перейдем к полярным координатам  $r, \vartheta, \varphi$  с полярной осью, направленной вдоль  $k$ ; тогда

$$J = \int \frac{e^{-ik \cdot r - \beta r}}{r} d\tau = \int \frac{e^{-ikr \cos \vartheta} e^{-\beta r}}{r} r^2 dr \sin \vartheta d\vartheta d\varphi.$$

Интегрирование по  $d\varphi$  дает множитель  $2\pi$ ; интегрирование по  $\sin \vartheta d\vartheta = -a \cos \vartheta = -du$  в пределах  $(-1, +1)$  дает

$$\int_{-1}^{+1} e^{-ikru} du = \frac{1}{ikr} (e^{ikr} - e^{-ikr}) = \frac{2}{kr} \sin kr, \quad (11.1)$$

в результате

$$J = \frac{4\pi}{k} \int_0^{\infty} e^{-\beta r} \sin kr \, dr. \quad (II.2)$$

Если проинтегрировать последний интеграл дважды по частям, то из полученного выражения легко видеть, что

$$\int_0^{\infty} e^{-\beta r} \sin kr \, dr = \left[ -e^{-\beta r} \frac{\beta \sin kr + k \cos kr}{k^2 + \beta^2} \right]_0^{\infty} = \frac{k}{k^2 + \beta^2}. \quad (II.3)$$

Из (II.2) и (II.3) следует (II.2).

2. Выведем выражение (II.4). Вычислим интеграл в (II.4) в полярных координатах, направив полярную ось вдоль  $k$ :

$$\begin{aligned} J &= \int \frac{k'^2 dk' \sin \vartheta d\vartheta d\varphi}{k'^2 + k^2 - 2k'k \cos \vartheta} = 2\pi \int_0^{k_F} k'^2 dk' \int_{-1}^{+1} \frac{d \cos \vartheta}{k'^2 + k^2 - 2k'k \cos \vartheta} = \\ &= \frac{\pi}{k} \int_0^{k_F} \ln \left| \frac{k'^2 + k^2 + 2k'k}{k'^2 + k^2 - 2k'k} \right| k' dk' = \frac{\pi}{k} \int_0^{k_F} \ln \left( \frac{k' + k}{k' - k} \right)^2 k' dk' = \\ &= \frac{2\pi}{k} \int_0^{k_F} \ln \left| \frac{k' + k}{k' - k} \right| d \left( \frac{k'^2}{2} \right). \end{aligned}$$

Предполагая (формально), что  $k' > k$ , и интегрируя по частям, получим

$$J = \frac{2\pi}{k} \frac{k_F^2}{2} \ln \left| \frac{k_F + k}{k_F - k} \right| - 2\pi \int_0^{k_F} \frac{k'^2 dk'}{k'^2 - k^2}.$$

Последний интеграл берется элементарно (см. Бронштейн И. Н., Семендяев К. А. Справочник по математике.— М.: Гостехиздат, 1953, с. 351, фор. 65); таким образом,

$$J = \frac{2\pi}{k} \frac{k_F^2}{2} \ln \left| \frac{k_F + k}{k_F - k} \right| + 2\pi k_F - \frac{2\pi k}{2} \ln \left| \frac{k_F + k}{k_F - k} \right|.$$

Отсюда непосредственно следует (II.4).

3. Для вывода (II.7) вычислим (3.19), полагая все  $\varphi(r) = \frac{1}{\sqrt{V_g}} e^{ik \cdot r}$ , т.

плоскими волнами; тогда

$$\bar{\rho}^{HF} = - \frac{e}{V_g} \frac{\sum_{k \parallel} e^{-ik_k \cdot r' + ik_j \cdot r' - ik_j \cdot r + ik_k \cdot r}}{\sum_{k \parallel} e^{-ik_k \cdot r + ik_k \cdot r}}. \quad (II.4)$$

Знаменатель равен

$$\sum_{k \parallel} 1 = \frac{V_g}{(2\pi)^3} \int_{(k_F)} d^3 k = \frac{V_g}{(2\pi)^3} \frac{4}{3} \pi k_F^3. \quad (II.5)$$

Числитель ( $k_k \equiv k$ ,  $k_j \equiv k'$ ) равен

$$\sum_{jk \parallel} e^{-ik_k(r'-r) + ik_j(r'-r)} = \frac{V_g^2}{(2\pi)^6} \int e^{-ik \cdot r''} d^3 k \int e^{ik' \cdot r''} d^3 k', \quad (II.6)$$

где  $r'' = r' - r$ .

Направляя полярную ось вдоль  $r''$ , интегрируя по  $d\varphi$  и учитывая, что  $\sin \vartheta d\vartheta = -d \cos \vartheta$ , аналогично (II.1), получим

$$\begin{aligned} \int e^{-ikr'' \cos \vartheta} k^2 dk \sin \vartheta d\vartheta d\varphi &= \frac{4\pi}{r''^3} \int_0^{k_F} \sin(kr'') k dk = \\ &= \frac{4\pi}{r''^3} \left[ \sin(kr'') - (kr'') \cos(kr'') \right]_0^{k_F} = \\ &= \frac{4\pi}{r''^3} [\sin(k_F r'') - (k_F r'') \cos(k_F r'')]. \end{aligned} \quad (II.7)$$

Такое же выражение мы получим для второго интеграла в (II.6) по  $d^3 k'$ .

Подставляя (II.7) и (II.5) в (II.4) и умножая на  $1 = (N/k_F^3) (3(2\pi)^3/8\pi V_g)$ , получим (II.7).

### III. К § 12

1. Квазиэлектростатическое поле, связанное с коллективными колебаниями электронной плазмы, должно быть безвихревым; этому удовлетворяет выражение для вектор-потенциала (12.4). В самом деле, как следует из (12.5),

$$\text{rot}_x E \approx \text{rot}_x (k e^{ik \cdot r}) = \frac{\partial}{\partial y} (k_z e^{ik \cdot r}) - \frac{\partial}{\partial z} (k_y e^{ik \cdot r}) = k_z k_y e^{ik \cdot r} - k_y k_z e^{ik \cdot r} = 0.$$

Аналогично находим  $\text{rot } E$  для двух других составляющих.

2. Дальнодействующее взаимодействие посредством электрического поля учитывается в (12.6) членами  $\sum_{k < k_c}$  в круглой скобке и последним слагаемым, равным  $(1/8\pi) \int E^2 d\tau$ . Короткодействующее кулоновское взаимодействие учитывается второй суммой  $\sum_{ij} \sum_{k > k_c}$ . Третье слагаемое перенесено без изменений из (12.3).

Если опустить несущественные множители, то квадрат круглой скобки содержит члены  $p_i e^{ik \cdot r_i} + e^{ik \cdot r_i} p_i$ . Рассматривая  $r_i$  и  $p_i$  как операторы кано-

нически сопряженных переменных, имеем<sup>1)</sup>

$$e^{ik \cdot r_i} p_i - p_i e^{ik \cdot r_i} = i\hbar \nabla_i e^{ik \cdot r_i} = -\hbar k e^{ik \cdot r_i},$$

откуда следует (12.7).

Проанализируем выражение (12.8). 1-е и 2-е слагаемые 1-й строки очевидны; 3-е слагаемое 1-й строки вместе с 3-м слагаемым 2-й строки равно слагаемому  $-2\pi\hbar^2 \sum_k' \frac{1}{k^2}$  в (12.6), 3-я строка (12.8) получается в результате преобразования (12.7) из квадрата круглой скобки в (12.6). Последнее слагаемое в (12.6), как указано в тексте, равно  $(1/2) \sum_{k < k_c} P_k^* P_k$ , оно фигурирует в виде 1-го слагаемого в (12.8). Наконец, квадрат 2-го слагаемого в круглой скобке (12.6) мы разбиваем на две суммы: одна из них, для  $k' \neq -k$ , совпадает с 4-й строкой (12.8), другая, для  $k' = -k$ , равна 2-му слагаемому 2-й строки в (12.8).

#### IV. К § 13

Равенство (13.13) имеет тот смысл, что его левая и правая части под знаком интеграла приводят к одному и тому же результату. Вычислим интеграл

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} \int_{-a}^b \frac{f(z)}{z - i\alpha} dz \text{ по вещественной оси } x \text{ в пределах } (-a, b).$$

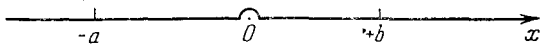


Рис. 110. Бесконечно малая полуокружность радиуса  $\alpha$ , обходящая полюс  $x=0$ .

На рис. 110 изображена ось  $x$  и бесконечно малая полуокружность радиуса  $\alpha$ , обходящая полюс  $x=0$ . Имеем

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} \int_{-a}^b \frac{f(z)}{z - i\alpha} dz = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \left[ \int_{-a}^{-\alpha} \frac{f(x)}{x - i\alpha} dx + \int_{+\alpha}^b \frac{f(x)}{x - i\alpha} dx \right] + \lim_{\alpha \rightarrow 0} \int_{\Gamma} \frac{f(z)}{z - i\alpha} dz. \quad (\text{IV.1})$$

Полагая в последнем интеграле  $z = \rho e^{i\varphi}$  и  $dz = i\rho e^{i\varphi} d\varphi$ , получим

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} \int_{\Gamma} \frac{f(z)}{z - i\alpha} dz = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \int \frac{f(z)}{\rho e^{i\varphi} - i\alpha} i\rho e^{i\varphi} d\varphi = f(0) i \int_{\Gamma} d\varphi = -i\pi f(0). \quad (\text{IV.2})$$

Угол  $\varphi$  отсчитывается в комплексной диаграмме против часовой стрелки.

Так как  $f(0)$  эквивалентно под знаком интеграла  $\delta(z)$ , а выражение в квадратной скобке (IV.1) при  $\alpha \rightarrow 0$  является по определению главным значением интеграла, то из (IV.1) и (IV.2) непосредственно следует (13.13).

<sup>1)</sup> Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика.— М.: Физматгиз, 1963, фор. (16.4).



## V. К § 20

Переход от (20.7) к (20.9) связан со сложной процедурой определения характеристического уравнения для бесконечной системы уравнений с бесконечным числом неизвестных  $B_{nm}$ . Выведем уравнение (20.9) более простым способом, чем это сделано в тексте.

Подставим блоховскую функцию  $\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) e^{i\mathbf{r} \cdot \mathbf{k}}$  в уравнение Шредингера (16.1); для модулирующей функции  $u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  получим

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) + \frac{\hbar}{m} (\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{p}}) + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} \right] u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = E_n(\mathbf{k}) u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}). \quad (\text{V.1})$$

Здесь  $V(\mathbf{r})$  — периодический потенциал в кристалле,  $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla$  — оператор импульса электрона. Для  $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \boldsymbol{\kappa}$  уравнение имеет вид

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}) + \frac{\hbar}{m} (\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{p}}) + \frac{\hbar}{m} (\boldsymbol{\kappa} \cdot \hat{\mathbf{p}}) + \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} + \right. \\ \left. + \frac{\hbar^2}{m} (\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{k}) + \frac{\hbar^2 \boldsymbol{\kappa}^2}{2m} \right] u_n(\mathbf{k}', \mathbf{r}) = E_n(\mathbf{k} + \boldsymbol{\kappa}) u_n(\mathbf{k}', \mathbf{r}). \quad (\text{V.2})$$

Если  $\boldsymbol{\kappa}$  мало, то из сравнения (V.2) с (V.1) видно, что член

$$\frac{\hbar}{m} (\boldsymbol{\kappa} \cdot \hat{\mathbf{p}}) + \frac{\hbar}{m} (\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{k}) + \frac{\hbar^2 \boldsymbol{\kappa}^2}{2m} \quad (\text{V.3})$$

можно рассматривать как возмущение.

Если нас интересует изменение энергии  $E_n(\mathbf{k} + \boldsymbol{\kappa}) - E_n(\mathbf{k})$  с точностью до членов порядка  $\boldsymbol{\kappa}^2$ , то мы должны вычислить поправку к энергии от всех трех членов (V.3) в 1-м порядке теории возмущений и от первых двух членов (V.3) во 2-м порядке теории возмущений.

Применяя обычную теорию возмущений невырожденных состояний<sup>1)</sup>, получим

$$E_n(\mathbf{k} + \boldsymbol{\kappa}) - E_n(\mathbf{k}) = \left\langle u_n \left| \frac{\hbar}{m} (\boldsymbol{\kappa} \cdot \hat{\mathbf{p}}) + \frac{\hbar^2}{m} (\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{k}) + \frac{\hbar^2 \boldsymbol{\kappa}^2}{2m} \right| u_n \right\rangle + \\ + \sum_{m (\neq n)} \frac{\left\langle u_n \left| \frac{\hbar}{m} (\boldsymbol{\kappa} \cdot \hat{\mathbf{p}}) + \frac{\hbar^2}{m} (\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{k}) \right| u_m \right\rangle \left\langle u_m \left| \frac{\hbar}{m} (\boldsymbol{\kappa} \cdot \hat{\mathbf{p}}) + \frac{\hbar^2}{m} (\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{k}) \right| u_n \right\rangle}{E_n(\mathbf{k}) - E_m(\mathbf{k})}, \quad (\text{V.4})$$

где  $u_n$  — невозмущенные функции уравнения (V.1). Так как  $u_n$  ортонормированы, то

$$E_n(\mathbf{k} + \boldsymbol{\kappa}) - E_n(\mathbf{k}) = \\ = \frac{\hbar}{m} (\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{p}_{nn}^u) + \frac{\hbar^2}{m} (\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{k}) + \frac{\hbar^2 \boldsymbol{\kappa}^2}{2m} + \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_{m (\neq n)} \frac{|\boldsymbol{\kappa} \cdot \mathbf{p}_{nm}^u|^2}{E_n(\mathbf{k}) - E_m(\mathbf{k})}. \quad (\text{V.5})$$

Здесь  $\mathbf{p}_{nm}^u = \left\langle u_n \left| \frac{\hbar}{i} \nabla \right| u_m \right\rangle$  — матричный элемент импульса, взятый на функциях  $u_n$ .

<sup>1)</sup> Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. — М.: Физматгиз, 1963, § 38.

Далее, мы воспользовались тем, что матричный элемент

$$\left\langle u_n \left| \frac{\hbar^2}{m} (\mathbf{x} \cdot \mathbf{k}) \right| u_m \right\rangle = \frac{\hbar^2}{m} (\mathbf{x} \cdot \mathbf{k}) \langle u_n | u_m \rangle = \frac{\hbar^2}{m} (\mathbf{x} \cdot \mathbf{k}) \delta_{nm},$$

и, следовательно, в сумме в (V.4) он выпадает.

Для сравнения (V.5) с (20.9) необходимо учесть, что матричные элементы  $p_{nm}^u$  в (V.5) построены на функциях  $u_n$ , а матричные элементы  $p_{nm}$  в (20.9) — на функциях  $\psi_n$ ; имеем

$$p_{nm} = \langle \psi_n | \hat{p} | \psi_m \rangle = \int e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_n^* \frac{\hbar}{i} \nabla e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_m d\tau = \hbar \delta_{nm} + p_{nm}^u. \quad (\text{V.6})$$

Подставляя матричные элементы  $p_{nm}^u$  из (V.6) в (V.5), видим, что (V.5) совпадает с (20.9).

## VI. К § 21

Вычисление коммутатора  $[T_R, H]$  довольно сложно. Мы приведем не вполне строгий, но простой и наглядный вывод уравнения (21.7).

1. Зависящая от времени блоховская функция электрона в зоне  $n$  с волновым вектором  $\mathbf{k}$  имеет вид

$$\psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}, t) = \psi_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) e^{-\frac{iE_n(\mathbf{k})t}{\hbar}} = u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} e^{-\frac{iE_n(\mathbf{k})t}{\hbar}}. \quad (\text{VI.1})$$

Построим из этих функций волновой пакет в зоне  $n$ :

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \int c(\mathbf{k}) u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} e^{-iE_n(\mathbf{k})t/\hbar} d\mathbf{k}. \quad (\text{VI.2})$$

Коэффициенты  $c(\mathbf{k})$  можно выбрать так, чтобы волновой пакет был локализован вблизи точки  $\mathbf{k}_0$ ; в этом случае интеграл (3.2) распространяется на малую область  $k_{0x} - \Delta k_x \leq k_x \leq k_{0x} + \Delta k_x$  (аналогично для  $k_y$  и  $k_z$ ).

Разложим энергию  $E_n(\mathbf{k})$  в ряд вблизи точки  $\mathbf{k}_0$ :

$$E_n(\mathbf{k}) = E_n(\mathbf{k}_0) + (\text{grad}_{\mathbf{k}} E_n)_{\mathbf{k}=\mathbf{k}_0} (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0). \quad (\text{VI.3})$$

Если  $c(\mathbf{k})$  и  $u_n(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  слабо зависят от  $\mathbf{k}$ , то их можно вынести из-под знака интеграла в (3.2) при значении  $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$ ; тогда

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}, t) &= u_n(\mathbf{k}_0, \mathbf{r}) e^{i(\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r} - E_n(\mathbf{k}_0)t/\hbar)} \times \\ &\times c(\mathbf{k}_0) \int e^{i[(\mathbf{r} - \text{grad}_{\mathbf{k}} E_n(\mathbf{k}_0)t/\hbar) \cdot (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)]} d\mathbf{k} = A \psi_n(\mathbf{k}_0, \mathbf{r}, t). \end{aligned} \quad (\text{VI.4})$$

Здесь интеграл  $A$  играет роль амплитуды при волновой функции (VI.1) в точке  $\mathbf{k}_0$ .

Трехкратный интеграл  $A$  может быть легко вычислен; для интеграла по  $dk_x$ , если ввести переменную интегрирования  $x_x = k_x - k_{0x}$  и обозначить  $x = (t/\hbar)(\partial E_n / \partial k_x)_0 = s_x$ , получим

$$\int_{-\Delta k_x}^{\Delta k_x} e^{is_x x_x} dx_x = \frac{1}{is_x} [e^{is_x \Delta k_x} - e^{-is_x \Delta k_x}] = 2 \frac{\sin(s_x \Delta k_x)}{s_x}. \quad (\text{VI.5})$$

Это выражение имеет максимум при

$$s_x = x_M - \frac{1}{\hbar} \left( \frac{\partial E_n}{\partial k_x} \right)_0 t = 0. \quad (\text{VI.6})$$

Аналогично для двух других интегралов по  $k_y$  и  $k_z$ . Можно сказать, что максимум амплитуды  $A$  в точке  $r_M = \{x_M, y_M, z_M\}$  движется со скоростью

$$v_n(k) = \dot{r}_M = \frac{1}{\hbar} \text{grad}_k E_n(k) \quad (\text{VI.7})$$

(мы опустили индекс «0» у  $k_0$ , так как эта формула справедлива для скорости волнового пакета (групповой скорости), локализованного вблизи любой точки  $k$ ).

Мы видим, что групповая скорость (VI.7) совпадает со средней скоростью  $\frac{1}{m} \langle p_n \rangle$  выражения (20.10) блоховского электрона.

2. Если на электрон, рассматриваемый в квазиклассическом приближении действует сила  $F(r, v_n)$ , то работа, совершаемая ею за время  $dt$ , равна

$$dW = F \cdot v_n(k) dt. \quad (\text{VI.8})$$

С другой стороны, эта работа равна изменению энергии  $E_n(k)$  при соответствующем изменении волнового вектора  $k$ ; таким образом,

$$dW = F \cdot v_n(k) dt = \text{grad}_k E_n \cdot dk = \hbar v_n(k) dk, \quad (\text{VI.9})$$

где мы использовали (VI.7); отсюда

$$\hbar \frac{dk}{dt} = F, \quad (\text{VI.10})$$

что для лорентцевой силы  $F = -e \left( E + \frac{1}{c} [v, B] \right)$  совпадает с (21.7).

Отметим, что в квазиклассическом приближении и при не слишком больших электрическом и магнитном полях (таких, что нет переходов в другие зоны энергий) уравнение (21.7) справедливо при любом законе дисперсии энергии  $E_n(k)$ .

## VII. К § 31

Подставим (31.2) в кинетическую энергию гамильтониана (31.1). Полагая  $\dot{s}_{n\alpha i}^2 = \dot{s}_{n\alpha i} \dot{s}_{n\alpha i}^*$  (что всегда возможно в силу вещественности  $s_{n\alpha i}$ ), получим

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2N} \sum_{n\alpha i} \sum_{jq} \dot{Q}_j(q) e_{\alpha i}^{(j)}(q) e^{iq \cdot R_n} \sum_{j'q'} \dot{Q}_{j'}^*(q') e_{\alpha i}^{(j')*}(q') e^{-iq' \cdot R_n}. \quad (\text{VII.1})$$

Из (31.3) и (31.6) следует, что суммирование по  $n$  и  $\alpha$ ,  $i$  дает  $N \Delta(q - q')$  и  $\delta_{jj'}$ . Полагая  $q' = q$  и выполняя суммирование по  $j'$ , получим выражение для кинетической энергии в (31.7). Подставим (31.2) в потенциальную энергию гамильтониана (31.1), положив  $s_{n'\alpha' i'}^* = s_{n'\alpha' i'}$ , получим

$$E_{\text{pot}} = \frac{1}{2N} \sum_{\substack{n\alpha i \\ n'\alpha' i'}} \frac{1}{\sqrt{M_\alpha M_{\alpha'}}} \Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'} \sum_{jq} Q_j(q) Q_{j'}^*(q') e_{\alpha i}^{(j)} e_{\alpha' i'}^{(j')*} e^{i(qR_n - q'R_{n'})}. \quad (\text{VII.2})$$

Выполняя суммирование по  $n$  и  $n'$ , получим

$$\begin{aligned} \sum_{nn'} \frac{1}{\sqrt{M_\alpha M_{\alpha'}}} \Phi_{n\alpha i}^{n'\alpha' i'} e^{i(qR_n - q'R_{n'})} = \\ = \sum_n e^{i(q-q')R_n} \sum_{n'} \frac{1}{\sqrt{M_\alpha M_{\alpha'}}} \Phi_{\alpha i}^{\alpha' i'} (n - n') e^{iq'(R_n - R_{n'})} = \\ = N \Delta(q - q') D_{\alpha i}^{\alpha' i'}(q'), \quad (\text{VII.3}) \end{aligned}$$

где мы воспользовались (31.3) и (30.11).

Подставляя (VII.3) в (VII.2) и выполняя суммирование по  $q'$  и  $\alpha', i'$ , получим, используя (30.12),

$$E_{\text{пот}} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha i} \sum_{j' q} Q_j(q) Q_{j'}^*(q) \omega_{j'}^2(q) e_{\alpha i}^{(j)}(q) e_{\alpha i}^{(j')}^*(q). \quad (\text{VII.4})$$

Суммирование по  $\alpha, i$  дает, в согласии с (31.6), множитель  $\delta_{jj'}$ , в результате после суммирования по  $j'$  получаем потенциальную энергию в гамильтониане (31.7).

### VIII. К § 38

1. Оператор Гамильтона обменного взаимодействия (38.2) был впервые введен Дираком (Дирак П. А. Принципы квантовой механики. — М.: Физматгиз, 1960, с. 309).

Основные понятия матричной алгебры, свойства углового (вращательного) момента, матрицы Паули можно найти в книге: Шифф Л. Квантовая механика. — М.: ИЛ, 1957, гл. VI, раздел 24.

Записывая спинорные функции в виде  $\alpha = \begin{vmatrix} 1 \\ 0 \end{vmatrix}$  и  $\beta = \begin{vmatrix} 0 \\ 1 \end{vmatrix}$ , т. е. в виде одно-столбцовых матриц, получим

$$S_z \alpha = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1 \\ 0 \end{vmatrix} = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} 1 \\ 0 \end{vmatrix} = \frac{1}{2} \alpha$$

и аналогично другие равенства (38.5).

Получим еще, к примеру, второе равенство в (38.6):

$$\begin{aligned} S_+ \beta &= (S_x + iS_y) \beta = \\ &= \frac{1}{2} \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 0 \\ 1 \end{vmatrix} + \frac{i}{2} \begin{vmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 0 \\ 1 \end{vmatrix} = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} 1 \\ 0 \end{vmatrix} + \frac{i}{2} \begin{vmatrix} -i \\ 0 \end{vmatrix} = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} 1 \\ 0 \end{vmatrix} + \frac{1}{2} \begin{vmatrix} 1 \\ 0 \end{vmatrix} = \alpha. \end{aligned}$$

2. Оператор Гамильтона (38.10) перепишем в виде

$$H = -J \sum_{i, \delta} S_i \cdot S_{i+\delta} = -J \sum_{i, \delta} \left( S_i^z S_{i+\delta}^z + \frac{1}{2} (S_i^+ S_{i+\delta}^- + S_i^- S_{i+\delta}^+) \right),$$

где мы для удобства записи обозначили  $S_{iz} \equiv S_i^z$  и  $S_{i\pm} \equiv S_i^\pm$ . Очевидно, что  $S_i^z \Phi_0 = s \Phi_0$  и  $S_i^\pm \Phi_0 = 0$  для всех  $i$ ; поэтому

$$H \Phi_0 = -J \sum_{i, \delta} S_i^z S_{i+\delta}^z \Phi_0 - J \sum_{i, \delta} \frac{1}{2} (S_{i+\delta}^- S_i^+ + S_i^- S_{i+\delta}^+) \Phi_0 = -J N v s^2 \Phi_0,$$

где мы воспользовались тем, что  $S_i^+ S_{i+\delta}^- = S_{i+\delta}^- S_i^+$  (любые операторы  $S^+$ ,  $S^-$ ,  $S^z$  коммутируют друг с другом, если они относятся к разным узлам решетки).

Применим теперь  $H$  к возбужденному состоянию  $\Phi_m = S_m^- \Phi_0$ :

$$H\Phi_m = -J \sum_{i, \delta} S_i^z S_{i+\delta}^z S_m^- \Phi_0 - \frac{J}{2} \sum_{i, \delta} (S_{i+\delta}^- S_i^+ S_m^- + S_i^- S_{i+\delta}^+ S_m^-) \Phi_0. \quad (\text{VIII.1})$$

Если  $m \neq i$  и  $m \neq i + \delta$ , то первая сумма в (VIII.1) равна  $Nvs^2\Phi_m$ , если пренебречь числом узлов  $v$  по сравнению с  $N$ ; если  $m = i$  или  $m = i + \delta$ , то эта же сумма равна

$$\begin{aligned} \sum_{\delta} S_m^z S_{m+\delta}^z S_m^- \Phi_0 + \sum_{\delta} S_{m-\delta}^z S_m^z S_m^- \Phi_0 = \\ = \sum_{\delta} S_{m+\delta}^z (S_m^- S_m^z - S_m^-) \Phi_0 + \sum_{\delta} S_{m-\delta}^z (S_m^- S_m^z - S_m^-) \Phi_0 = 2vs^2\Phi_m - 2vs\Phi_m, \end{aligned}$$

где мы использовали перестановочное соотношение  $[S_m^-, S_m^z] = S_m^-$ . Пренебрегая первым слагаемым  $2vs^2\Phi_m$  по сравнению с  $Nvs^2\Phi_m$ , получим

$$-J \sum_{i, \delta} S_i^z S_{i+\delta}^z S_m^- \Phi_0 = -JNvs^2\Phi_m + 2Js \sum_{\delta} \Phi_m, \quad (\text{VIII.2})$$

так как  $v\Phi_m = \sum_{\delta} \Phi_m$ .

Первое слагаемое во второй сумме (VIII.1) отлично от нуля, только если  $i = m$ ; в этом случае

$$\sum_{\delta} S_{m+\delta}^- S_m^+ S_m^- \Phi_0 = \sum_{\delta} S_{m+\delta}^- (2S_m^z + S_m^- S_m^+) \Phi_0 = 2s \sum_{\delta} \Phi_{m+\delta}. \quad (\text{VIII.3})$$

Аналогично второе слагаемое во второй сумме в (VIII.1) равно  $2s \sum_{\delta} \Phi_{m-\delta} = 2s \sum_{\delta} \Phi_{m+\delta}$ ; отсюда и из (VIII.3) и (VIII.2) получим (38.13).

Используя (38.13), определим

$$\begin{aligned} H\Phi = H \sum_m e^{ik \cdot R_m} \Phi_m = \sum_m e^{ik \cdot R_m} H\Phi_m = \\ = \sum_m e^{ik \cdot R_m} \left[ E_0 \Phi_m + 2Js \sum_{\delta} (\Phi_m - \Phi_{m+\delta}) \right] = \\ = E_0 \Phi + 2Js v \Phi - 2Js \sum_m \sum_{\delta} e^{ik \cdot R_m} \Phi_{m+\delta}. \end{aligned}$$

Заменим в последнем слагаемом правой части суммирование по  $m$  суммированием по  $m' = m + \delta$ ; тогда

$$\begin{aligned} \sum_m \sum_{\delta} e^{ik \cdot R_m} \Phi_{m+\delta} = \sum_{m'} \sum_{\delta} e^{-ik \cdot R_{\delta}} e^{ik \cdot R_{m'}} \Phi_{m'} = \\ = \sum_{\delta} e^{-ik \cdot R_{\delta}} \sum_{m'} e^{ik \cdot R_{m'}} \Phi_{m'} = \sum_{\delta} e^{-ik \cdot R_{\delta}} \Phi. \end{aligned}$$

Таким образом,

$$H\Phi = \left[ E_0 + 2Jsv \left( 1 - \frac{1}{v} \sum_{\delta} e^{-ik \cdot R_{\delta}} \right) \right] \Phi,$$

что совпадает с (38.14).

Для простой кубической решетки с ребром куба, равным  $a$ ,

$$\begin{aligned} \frac{1}{v} \sum_{\delta} e^{-ik \cdot R_{\delta}} &= \frac{1}{6} (e^{ik_x a} + e^{-ik_x a} + e^{ik_y a} + e^{-ik_y a} + e^{ik_z a} + e^{-ik_z a}) = \\ &= \frac{1}{3} (\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a)), \end{aligned}$$

где мы направили оси координат по ребрам элементарного куба. Отсюда и из (38.16) следует:

$$E_k = E_0 + 12Js \left[ 1 - \frac{1}{3} (\cos(k_x a) + \cos(k_y a) + \cos(k_z a)) \right]. \quad (\text{VIII.4})$$

Для малых  $k$  ( $ka \ll 1$ )

$$E_k = E_0 + 2Jsa^2 k^2,$$

что совпадает с (38.17).

3. Покажем, как получается, например, первое уравнение (38.18). Из определения операторов  $S$ ,  $S_+$  и  $S_-$  следует, что

$$S^2 = \frac{1}{2} (S_+ S_- + S_- S_+) + S_z^2. \quad (\text{VIII.5})$$

В представлении, в котором  $S_z$  и  $S$  диагональны,

$$S_z |s_z\rangle = s_z |s_z\rangle, \quad S^2 |s_z\rangle = s(s+1) |s_z\rangle, \quad (\text{VIII.6})$$

где  $|s_z\rangle$  — собственный вектор (функция) операторов  $S_z$  и  $S^2$ .

Поддействуем оператором  $S_+$  на первое уравнение (VIII.6):

$$S_+ S_z |s_z\rangle = s_z S_+ |s_z\rangle. \quad (\text{VIII.7})$$

Мы видели, что коммутатор

$$[S_z, S_+] = S_z S_+ - S_+ S_z = S_+.$$

Подставим это выражение в (VIII.7), получим

$$(S_z S_+ - S_+) |s_z\rangle = (S_z - 1) S_+ |s_z\rangle = s_z S_+ |s_z\rangle.$$

Из последнего равенства следует, что

$$S_z (S_+ |s_z\rangle) = (s_z + 1) (S_+ |s_z\rangle).$$

Мы видим, что  $S_+ |s_z\rangle$  — собственный вектор оператора  $S_z$ , относящийся к собственному значению  $s_z + 1$ ; так как этот вектор (в противоположность собственному вектору  $|s_z\rangle$ ) не нормирован, то

$$CS_+ |s_z\rangle = |s_z + 1\rangle, \quad (\text{VIII.8})$$

где  $C$  — нормировочная константа, а  $|s_z + 1\rangle$  — нормированный собственный вектор оператора  $S_z$ , относящийся к собственному значению  $s_z + 1$ .

Определим  $C$  из условия нормировки:

$$|C|^2 \langle S_+ s_z | S_+ s_z \rangle = 1,$$

или

$$|C|^2 \langle S_- S_+ s_z | s_z \rangle = 1, \quad (\text{VIII.9})$$

так как  $(S_+)^+ = S_-$ .

Мы имели

$$S_+ S_- - S_- S_+ = 2S_z.$$

Отсюда и из (VIII.5) следует:

$$S_- S_+ = S^2 - S_z^2 - S_z.$$

Подставляя это выражение в (VIII.9), получим

$$|C|^2 \langle (S^2 - S_z^2 - S_z) s_z | s_z \rangle = |C|^2 [s(s+1) - s_z^2 - s_z] \langle s_z | s_z \rangle = 1.$$

Так как  $\langle s_z | s_z \rangle = 1$ , то

$$C = [s(s+1) - s_z(s_z+1)]^{-1/2}.$$

Подставляя это выражение в (VIII.8), получим

$$S_+ |s_z\rangle = \sqrt{s(s+1) - s_z(s_z+1)} |s_z+1\rangle.$$

Если ввести вместо  $s_z$  отклонение от спинового насыщения  $n = s - s_z$  то, исключая  $s_z$ , получим

$$S_+ |n\rangle = \sqrt{2s+1-n} \sqrt{n} |n-1\rangle,$$

что для заданного  $j$  совпадает с первым уравнением (38.18).

4. Выведем выражение для  $S_+$  в (38.19), т. е. покажем, что из него следует первое уравнение (38.18).

Понимая корень из оператора  $a^+a$  как соответствующее разложение в ряд, получим при малых  $a^+a/2s$

$$S_+ = \sqrt{2s} \sqrt{1 - \frac{a^+a}{2s}} a = \sqrt{2s} \left[ a - \frac{1}{2} \frac{a^+aa}{2s} - \frac{1}{8} \frac{a^+aa^+a}{4s^2} - \dots \right],$$

откуда, используя (A.13) и (A.8), получим

$$\begin{aligned} S_+ |n\rangle &= \\ &= \sqrt{2s} \left[ \sqrt{n} |n-1\rangle - \frac{\sqrt{n}}{2} \frac{n-1}{2s} |n-1\rangle - \frac{\sqrt{n}}{8} \left( \frac{n-1}{2s} \right)^2 |n-1\rangle - \dots \right] = \\ &= \sqrt{2s} \sqrt{n} \left[ 1 - \frac{1}{2} \frac{n-1}{2s} - \frac{1}{8} \left( \frac{n-1}{2s} \right)^2 - \dots \right] |n-1\rangle = \\ &= \sqrt{2s} \sqrt{n} \sqrt{1 - \frac{n-1}{2s}} |n-1\rangle = \sqrt{n} \sqrt{2s-n+1} |n-1\rangle, \end{aligned}$$

что совпадает с первым уравнением (38.18). Остальные уравнения (38.18) получаются аналогично.

<sup>1)</sup> Оператор  $L^+$ , эрмитово сопряженный оператору  $L$ , определяется соотношением  $\langle \phi | L\psi \rangle = \langle L^+ \phi | \psi \rangle$ . (Прим. ред.)

5. Фурье-обращение выражений (38.20) дает

$$b_k^+ = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{R_j} e^{-ik \cdot R_j} a_j^+, \quad b_k = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{R_j} e^{ik \cdot R_j} a_j. \quad (\text{VIII.10})$$

Отсюда следует:

$$[b_k, b_{k'}^+] = \frac{1}{N} \sum_{R_j} e^{i(k-k') \cdot R_j} [a_j a_j^+] = \delta_{kk'},$$

так как  $[a_j, a_j^+] = 1$ , а сумма по  $R_j$  при  $k \neq k'$  равна нулю, а при  $k = k'$  равна  $N$ .

Далее,

$$\begin{aligned} \sum_j a_j^+ a_j &= \frac{1}{N} \sum_{R_j} \left( \sum_k e^{ik \cdot R_j} b_k^+ \cdot \sum_{k'} e^{-ik' \cdot R_j} b_{k'} \right) = \\ &= \frac{1}{N} \sum_{R_j} \sum_{kk'} e^{i(k-k') \cdot R_j} b_k^+ b_{k'} = \sum_{kk'} \delta_{kk'} b_k^+ b_{k'} = \sum_k b_k^+ b_k. \end{aligned}$$

Покажем, как выводится выражение (38.23). Ограничиваясь двумя членами в разложении корней в (38.19) и подставляя  $S_+$ ,  $S_-$  и  $S_z$  в (38.10), получим

$$\begin{aligned} H &= -J \sum_{ij}' \left\{ (s - a_i^+ a_i) (s - a_j^+ a_j) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \left[ \sqrt{2s} \left( a_i - \frac{a_i^+ a_i a_i}{4s} \right) \sqrt{2s} \left( a_j^+ - \frac{a_j^+ a_j^+ a_j}{4s} \right) + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \sqrt{2s} \left( a_i^+ - \frac{a_i^+ a_i^+ a_i}{4s} \right) \sqrt{2s} \left( a_j - \frac{a_j^+ a_j a_j}{4s} \right) \right] \right\} = \\ &= -J \sum_{ij}' \left\{ s^2 - s (a_i^+ a_i + a_j^+ a_j) + a_i^+ a_i a_j^+ a_j + s a_i a_j^+ - \frac{1}{4} a_i a_j^+ a_j^+ a_j - \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{4} a_i^+ a_i a_i a_j^+ + s a_i^+ a_j - \frac{1}{4} a_i^+ a_j^+ a_j a_j - \frac{1}{4} a_i^+ a_i^+ a_i a_j \right\}, \quad (\text{VIII.11}) \end{aligned}$$

при этом мы опустили члены шестого порядка по  $a$ . Очевидно, что выражение

$$-J \sum_{ij}' s^2 = -Js^2 N = E_0. \quad (\text{VIII.12})$$

Члены второго порядка по  $a$  дают соотношение

$$Js \sum_{ij}' (a_i^+ a_i + a_j^+ a_j) = 2Js \sum_k b_k^+ b_k, \quad (\text{VIII.13})$$

где было использовано (38.22); далее получим

$$\begin{aligned} -Js \sum_{ij}' (a_i a_j^+ + a_i^+ a_j) &= -2Js \sum_{ij}' \frac{1}{N} \sum_{kk'} e^{ik \cdot R_i} e^{ik \cdot R_j} e^{-ik' \cdot R_i} b_k^+ b_{k'} = \\ &= -2Js \sum_{kk'} \sum_{\delta} \delta_{kk'} e^{ik \cdot R_{\delta}} b_k^+ b_{k'} = 2Js \sum_k \gamma_k b_k^+ b_k. \quad (\text{VIII.14}) \end{aligned}$$

Из (VIII.12) — (VIII.14) следует второе слагаемое в выражении (38.23).



Вычислим одно из слагаемых четвертого порядка по  $a$  в (VIII.11); например,

$$\begin{aligned}
 -J \sum'_{ij} a_i^+ a_i a_j^+ a_j &= \\
 &= -J \sum'_{ij} \frac{1}{N} \sum_{kk'} e^{i(k-k') \cdot R_i} b_k^+ b_{k'} \frac{1}{N} \sum_{k''k'''} e^{i(k''-k''') \cdot R_j} b_{k''}^+ b_{k'''} = \\
 &= -\frac{J}{N} \sum_{kk'k''k'''} \sum_{i, \delta} \frac{1}{N} e^{i(k-k'+k''-k''') \cdot R_i} e^{i(k''-k''') \cdot R_\delta} b_k^+ b_{k'} b_{k''}^+ b_{k'''} = \\
 &= -\frac{J}{N} \sum_{kk'k''k'''} \sum_{\delta} \delta_{k-k'+k''-k'''} e^{i(k''-k''') \cdot R_\delta} b_k^+ b_{k'} b_{k''}^+ b_{k'''} = \\
 &= -\frac{J}{N} \sum_{kk'k''} \sum_{\delta} e^{i(k'-k) \cdot R_\delta} b_k^+ b_{k'} b_{k''}^+ b_{k-k'+k''}. \quad (\text{VIII.15})
 \end{aligned}$$

Введем вместо переменных суммирования (интегрирования)  $k, k'$  и  $k''$  переменные  $\tilde{k} = k - k' + k'', \tilde{k}' = k'$  и  $\tilde{k}'' = k'' - k'$ ; выражая старые переменные через новые и опуская тильду над ними, получим после подстановки в (VIII.15)

$$\begin{aligned}
 -\frac{J}{N} \sum_{kk'k''} \sum_{\delta} e^{i(k'+k-k) \cdot R_\delta} b_{k-k}^+ b_{k'+k}^+ b_{k'} b_k &= \\
 &= -\frac{Jv}{2N} \sum_{kk'k''} 2\gamma_{k'+k-k} b_{k-k}^+ b_{k'+k}^+ b_{k'} b_k.
 \end{aligned}$$

В силу того, что  $\gamma_k = \gamma_{-k}$ , это выражение совпадает с соответствующим слагаемым в (38.23). Остальные члены четвертого порядка по  $b$  в (38.23) получаются аналогично.

### IX. К § 39

В антиферромагнетике каждая из подрешеток « $a$ » и « $b$ » ведет себя подобно ферромагнетику, но взаимодействие между ними приводит к тому, что спины подрешеток стремятся установиться антипараллельно.

Для того чтобы описать антиферромагнетик посредством гамильтониана (38.10), надо обменный интеграл  $J$  заменить на  $-J$  и произвести преобразование спинов узлов  $j$  (решетки « $b$ »), вращая их на  $180^\circ$  вокруг оси  $S_{jx}$ ; тогда

$$S_{j\pm} \rightarrow S_{j\mp} \text{ и } S_{jz} \rightarrow -S_{jz}. \quad (\text{IX.1})$$

В результате гамильтониан антиферромагнетика приобретет вид

$$H = J \sum'_{ij} \left[ -S_{iz} S_{jz} + \frac{1}{2} (S_{i+} + S_{j+} + S_{i-} S_{j-}) \right], \quad (\text{IX.2})$$

как это следует из (38.10) и (IX.1).

Если ввести, аналогично тому как это было сделано в предыдущем дополнении, операторы рождения и уничтожения магнонов  $a^+$  и  $a$  и их фурье-образы  $b^+$  и  $b$ , отмечая принадлежность к подрешеткам « $a$ » и « $b$ » соответствующими индексами, получим из (IX.2) в квадратичном приближении выражение (39.3).

Положим в преобразовании Боголюбова (39.4)  $u_k = \text{ch } \varphi_k$  и  $v_k = \text{sh } \varphi_k$ , тогда условие  $u_k^2 - v_k^2 = \text{ch}^2 \varphi_k - \text{sh}^2 \varphi_k = 1$  выполняется автоматически. Опуская для краткости индекс  $k$ , запишем преобразование (39.4) в виде

$$\begin{aligned} c_1 &= \text{ch } \varphi \cdot b_a - \text{sh } \varphi \cdot b_a^+, & c_1^+ &= \text{ch } \varphi \cdot b_a^+ - \text{sh } \varphi \cdot b_b, \\ c_2^+ &= \text{ch } \varphi \cdot b_b^+ - \text{sh } \varphi \cdot b_a, & c_2 &= \text{ch } \varphi \cdot b_a - \text{sh } \varphi \cdot b_a^+. \end{aligned} \quad (\text{IX.3})$$

Решая эти уравнения относительно  $b_a^+$ ,  $b_a$ ,  $b_b^+$ ,  $b_b$  и подставляя в квадратную скобку (39.3), получим

$$\begin{aligned} \sum [ & (\text{ch}^2 \varphi + \text{sh}^2 \varphi + 2\gamma \text{ch } \varphi \text{sh } \varphi) c_1^+ c_1 + (\text{ch}^2 \varphi + \text{sh}^2 \varphi + 2\gamma \text{ch } \varphi \text{sh } \varphi) c_2^+ c_2 + \\ & + (2 \text{ch } \varphi \text{sh } \varphi + \gamma (\text{ch}^2 \varphi + \text{sh}^2 \varphi)) c_1^+ c_2^+ + (2 \text{ch } \varphi \text{sh } \varphi + \\ & + \gamma (\text{ch}^2 \varphi + \text{sh}^2 \varphi)) c_1 c_2 + (2 \text{sh}^2 \varphi + 2\gamma \text{ch } \varphi \text{sh } \varphi) ]. \end{aligned} \quad (\text{IX.4})$$

При этом мы использовали коммутативность операторов  $c_1^+ c_2^+ = c_2^+ c_1^+$ ,  $c_1 c_2 = c_2 c_1$  и положили  $c_1 c_1^+ = 1 + c_1^+ c_1$  и  $c_2 c_2^+ = 1 + c_2^+ c_2$ .

Для того чтобы диагонализировать (IX.4), положим

$$2 \text{ch } \varphi \text{sh } \varphi + \gamma (\text{ch}^2 \varphi + \text{sh}^2 \varphi) = 0,$$

или

$$\text{sh } 2\varphi + \gamma \text{ch } 2\varphi = 0, \text{ т. е. } \text{th } 2\varphi = -\gamma. \quad (\text{IX.5})$$

Отсюда для коэффициентов при диагональных членах и для свободного члена следует:

$$\begin{aligned} \text{ch}^2 \varphi + \text{sh}^2 \varphi + 2\gamma \text{ch } \varphi \text{sh } \varphi &= \text{ch } 2\varphi + \gamma \text{sh } 2\varphi = \sqrt{1 - \gamma^2}, \\ 2 \text{sh}^2 \varphi + 2\gamma \text{ch } \varphi \text{sh } \varphi &= \text{ch } 2\varphi - 1 + \gamma \text{sh } 2\varphi = \sqrt{1 - \gamma^2} - 1. \end{aligned}$$

Таким образом, из (IX.4) следует:

$$2Jvs \sum_k \sqrt{1 - \gamma_k^2} (c_{1k}^+ c_{1k} + c_{2k}^+ + 1) - 2Jvs \sum_k 1,$$

откуда сразу вытекает (39.5).

## Х. К § 65

Для вывода дисперсионного уравнения (65.16) используем уравнения Максвелла и результаты § 36. Из (36.12), (36.7) и (36.6) следует, что

$$b_{11} = -\omega_t^2, \quad b_{22} = \frac{1}{4\pi} (\varepsilon_\infty - 1), \quad b_{12} = b_{21} = \omega_t \sqrt{\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{4\pi}};$$

тогда уравнения движения (36.5) приобретают вид

$$\ddot{\mathbf{w}} = -\omega_t^2 \mathbf{w} + \omega_t \sqrt{\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{4\pi}} E, \quad (\text{X.1})$$

$$\mathbf{P} = \omega_t \sqrt{\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{4\pi}} \mathbf{w} + \frac{\varepsilon_\infty - 1}{4\pi} E. \quad (\text{X.2})$$

Уравнения Максвелла в нашем случае имеют вид

$$\operatorname{div} \mathbf{D} = \operatorname{div} (\mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}) = 0, \quad (\text{X.3})$$

$$\operatorname{div} \mathbf{H} = 0, \quad (\text{X.4})$$

$$\operatorname{rot} \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \dot{\mathbf{H}}, \quad (\text{X.5})$$

$$\operatorname{rot} \mathbf{H} = \frac{1}{c} \dot{\mathbf{D}} = \frac{1}{c} (\dot{\mathbf{E}} + 4\pi \dot{\mathbf{P}}). \quad (\text{X.6})$$

Рассматривая плоские волны колебаний в кристалле и плоские волны электромагнитного поля, положим

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{w} &= \mathbf{w}_0 \\ \mathbf{P} &= \mathbf{P}_0 \\ \mathbf{E} &= \mathbf{E}_0 \\ \mathbf{H} &= \mathbf{H}_0 \end{aligned} \right\} \times \exp i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t), \quad (\text{X.7})$$

где  $\mathbf{w}_0$ ,  $\mathbf{P}_0$ ,  $\mathbf{E}_0$  и  $\mathbf{H}_0$  — вообще говоря, комплексные амплитуды,  $\mathbf{k}$  и  $\omega$  — волновой вектор и частота волны.

Подставляя (X.7) в (X.1) и (X.3) в (X.6), получим

$$-\omega^2 \mathbf{w} = -\omega_i^2 \mathbf{w} + \omega_t \sqrt{\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{4\pi}} \mathbf{E}, \quad (\text{X.8})$$

$$\mathbf{k} (\mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}) = 0, \quad (\text{X.9})$$

$$\mathbf{k} \mathbf{H} = 0, \quad (\text{X.10})$$

$$[\mathbf{k} \mathbf{E}] = \frac{\omega}{c} \mathbf{H}, \quad (\text{X.11})$$

$$[\mathbf{k} \mathbf{H}] = -\frac{\omega}{c} (\mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}). \quad (\text{X.12})$$

Определяя  $\mathbf{w}$  из (X.8) и подставляя его в (X.2), получим

$$\mathbf{P} = \left\{ \frac{\omega_i^2}{\omega_i^2 - \omega^2} \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{4\pi} + \frac{\varepsilon_\infty - 1}{4\pi} \right\} \mathbf{E}. \quad (\text{X.13})$$

Отсюда и из (X.9) следует, что

$$(\mathbf{k} \mathbf{E}) \left\{ \frac{\omega_i^2}{\omega_i^2 - \omega^2} (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) + \varepsilon_\infty \right\} = 0. \quad (\text{X.14})$$

Если фигурная скобка равна нулю, то, используя (X.10)–(X.13), можно показать, что все колебания продольные и решение совпадает с квазистатическим решением § 36. Поэтому мы будем считать, что  $(\mathbf{k} \mathbf{E}) = 0$ , т. е.  $\mathbf{E} \perp \mathbf{k}$ ; теперь из (X.11) следует, что  $\mathbf{k}$ ,  $\mathbf{E}$ ,  $\mathbf{H}$  образуют, в написанном здесь порядке, праввинтовую прямоугольную координатную систему, так что

$$\mathbf{k} \mathbf{E} = \frac{\omega}{c} \mathbf{H}. \quad (\text{X.15})$$

Подставляя (X.13) и (X.15) в (X.12), получим (после сокращения на  $\mathbf{E}$ )

$$\frac{c^2 k^2}{\omega} = \frac{\omega_i^2}{\omega_i^2 - \omega} (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) + \varepsilon_\infty, \quad (\text{X.16})$$

что, если использовать (36.13), совпадает с уравнением (65.16).

## XI. К § 75

Эффект Фарадея довольно широко используется для исследования свойств полупроводников, поэтому выведем в явном виде выражение для угла вращения плоскости поляризации  $\vartheta$ .

Обозначая фазу для лево- и право-циркулярно поляризованной волны через  $\varphi_{\pm}$ , имеем для волн, распространяющихся вдоль оси  $z$ ,

$$\varphi_{\pm} = \omega \left( \frac{n_{\pm} z}{c} - t \right), \quad (\text{XI.1})$$

где  $\omega$  — циклическая частота волн,  $c$  — скорость света в вакууме и  $n_{\pm}$  — показатели преломления (см. (75.5)) этих волн.

Разность фаз волн при прохождении пути  $d$  равна

$$\delta = \varphi_{+} - \varphi_{-} = \frac{\omega}{c} (n_{+} - n_{-}) d = \frac{\omega}{c} \frac{n_{+}^2 - n_{-}^2}{n_{+} + n_{-}} d = \frac{\omega}{2nc} (\varepsilon_{1+} - \varepsilon_{1-}) d, \quad (\text{XI.2})$$

что совпадает с (75.20). Здесь  $n = (1/2)(n_{+} + n_{-})$  можно считать показателем преломления среды в отсутствие магнитного поля,  $\varepsilon_{1\pm} = n_{\pm}^2$ , как следует из (66.9), если поглощение мало.

Покажем вначале, что угол вращения плоскости поляризации  $\vartheta = \delta/2$ . Составляющая электрического поля волны вдоль оси  $x$  равна

$$E_x = E_0 (e^{i\varphi_{+}} + e^{i\varphi_{-}}) = 2E_0 e^{i \frac{\varphi_{+} + \varphi_{-}}{2}} \cos \frac{\varphi_{+} - \varphi_{-}}{2}, \quad (\text{XI.3})$$

в чем можно убедиться, заменив косинус экспоненциальными функциями.

Фазы колебаний электрического поля вдоль оси  $y$  отличаются на  $\pm \pi/2$ , поэтому

$$\begin{aligned} E_y &= E_0 \left( e^{i \left( \varphi_{+} + \frac{\pi}{2} \right)} + e^{i \left( \varphi_{-} - \frac{\pi}{2} \right)} \right) = 2E_0 e^{i \frac{\varphi_{+} + \varphi_{-}}{2}} \cos \left( \frac{\pi}{2} + \frac{\varphi_{+} - \varphi_{-}}{2} \right) = \\ &= -2E_0 e^{i \frac{\varphi_{+} + \varphi_{-}}{2}} \sin \frac{\varphi_{+} - \varphi_{-}}{2}. \end{aligned} \quad (\text{XI.4})$$

Так как плоскость поляризации<sup>1)</sup> в точке  $z=0$  совпадает с осью  $x$ , то угол вращения плоскости поляризации  $\vartheta$  при прохождении пути  $z$  равен

$$\operatorname{tg} \vartheta = \left| \frac{\operatorname{Re}(E_y)}{\operatorname{Re}(E_x)} \right| = \operatorname{tg} \left| \frac{\varphi_{+} - \varphi_{-}}{2} \right|, \quad (\text{XI.5})$$

т. е.

$$\vartheta = \left| \frac{\varphi_{+} - \varphi_{-}}{2} \right| = \frac{\delta}{2}, \quad (\text{XI.6})$$

что и требовалось показать.

<sup>1)</sup> Мы называем плоскостью поляризации плоскость, совпадающую с направлением электрического поля волны. (Прим. ред.)

Вычислим теперь разность  $\varepsilon_{1+} - \varepsilon_{1-}$ , входящую в (XI.2).

Согласно (75.5)

$$\varepsilon_{1\pm} + i\varepsilon_{2\pm} = (n + ik)_{\pm}^2 = \varepsilon_{st} + \frac{4\pi i}{\omega} \sigma_{\pm}, \quad (\text{XI.7})$$

где  $\sigma_{\pm} = \sigma_{xx} \pm i\sigma_{xy}$ ; таким образом,

$$\varepsilon_{1\pm} = \varepsilon_{st} + \frac{4\pi i}{\omega} \text{Im}(\sigma_{xx} \pm i\sigma_{xy}). \quad (\text{XI.8})$$

Используя (75.2), получим

$$i \text{Im}(\sigma_{xx} \pm i\sigma_{xy}) = -\sigma_0 \omega_0 \frac{2\omega_0^2 \omega + (\omega_0^2 + \omega_c^2 - \omega^2)(\pm \omega_c - \omega)}{(\omega_0^2 + \omega_c^2 - \omega^2)^2 + 4\omega_0^2 \omega^2}. \quad (\text{XI.9})$$

Таким образом,

$$\varepsilon_{1+} - \varepsilon_{1-} = \frac{8\pi}{\omega} \sigma_0 \omega_0 \frac{(\omega^2 - \omega_0^2 - \omega_c^2) \omega_c}{(\omega_0^2 + \omega_c^2 - \omega^2)^2 + 4\omega_0^2 \omega^2}. \quad (\text{XI.10})$$

Эффект Фарадея обычно исследуется при частоте света  $\omega \gg \omega_0$  и  $\omega_c$ , поэтому из (XI.10) следует:

$$\varepsilon_{1+} - \varepsilon_{1-} = \frac{8\pi \sigma_0 \omega_0 \omega_c}{\omega^3}.$$

Подставляя это выражение в (XI.6) и заменяя статическую электропроводность  $\sigma_0 = e^2 n_0 \tau / m^*$ , циклотронную частоту  $\omega_c = eH / m^* c$  и частоту  $\omega_0 = 1/\tau$ , получим

$$\vartheta = \frac{2\pi e^3 n_0 H d}{c^2 n \omega^2 m^{*2}}. \quad (\text{XI.11})$$

Если известна концентрация свободных зарядов  $n_0$  и показатель преломления среды  $n$ , то измерение угла вращения плоскости поляризации  $\vartheta$  позволяет определить скалярную эффективную массу носителей тока  $m^*$ . Выражение (XI.11) не содержит времени релаксации  $\tau$ , поэтому оно позволяет определить  $m^*$  и при достаточно малых  $\tau$ , например при комнатной температуре. Таким образом, эффект Фарадея позволяет измерять  $m^*$  в условиях, при которых нельзя пользоваться методом циклотронного резонанса.

## ПРИНЯТЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

|                              |                                                                  |
|------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| $a$                          | постоянная решетки                                               |
| $a_i$                        | базисный вектор                                                  |
| $a$                          | непримитивная трансляция                                         |
| $a_k^+, a_k$                 | операторы рождения и уничтожения для бозонов                     |
| $a_q^+, a_q$                 | операторы рождения и уничтожения для фононов                     |
| $a_m(R_n, r)$                | функция Ванье                                                    |
| $A(r)$                       | вектор-потенциал                                                 |
| $b_i$                        | базисный вектор в обратной решетке                               |
| $b_k^+, b_k$                 | операторы рождения и уничтожения для магнонов                    |
| $b_k^+, b_k$                 | операторы рождения и уничтожения поляризационных квантов         |
| $b_K^+, b_K$                 | операторы рождения и уничтожения для экситонов                   |
| $B_A$                        | поле анизотропии                                                 |
| $B_j(y)$                     | функция Бриллюэна                                                |
| $c$                          | скорость света                                                   |
| $c$                          | теплоемкость                                                     |
| $c_D$                        | теплоемкость в приближении Дебая                                 |
| $c_l, c_t$                   | продольная и поперечная скорости звука                           |
| $c_k^+, c_k$                 | операторы рождения и уничтожения для фермионов                   |
| $c_k^+, c_k$                 | операторы рождения и уничтожения для электронов                  |
| $c_{k\alpha}^+, c_{k\alpha}$ | операторы рождения и уничтожения для фотонов                     |
| $c_{1,2k}^+, c_{1,2k}$       | операторы рождения и уничтожения для антиферромагнитных магнонов |
| $C$                          | константа Кюри                                                   |
| $C_{ik}$                     | упругие постоянные                                               |
| $C_{iklm}$                   | компоненты тензора упругости                                     |
| $D(i)$                       | представление группы                                             |
| $D(R)$                       | представление элемента группы                                    |
| $D_{\mu\nu}$                 | матрица представления                                            |
| $-e$                         | заряд электрона                                                  |
| $e^*$                        | эффективный заряд иона                                           |
| $e$                          | единичный вектор, вектор поляризации                             |
| $E, E_k$                     | собственные значения энергии                                     |
| $E$                          | напряженность электрического поля                                |
| $E_{eff}$                    | эффективное поле в точке положения иона                          |
| $E(k)$                       | энергия электронов в зоне                                        |
| $E_G$                        | ширина запрещенной зоны                                          |
| $E_F$                        | энергия Ферми, химический потенциал при $T=0$                    |
| $f_1, f_2, f_3$              | константы квазиупругой силы                                      |

|                         |                                                                                    |
|-------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| $f(E)$                  | распределение Ферми                                                                |
| $f(r, k, t)$            | функция распределения для электронов                                               |
| $F$                     | свободная энергия                                                                  |
| $F(x)$                  | интеграл Ферми                                                                     |
| $g$                     | $g$ -фактор                                                                        |
| $g$                     | порядок группы                                                                     |
| $g(r, q, t)$            | функция распределения для фононов                                                  |
| $H, H_{el}, H_{el-ion}$ | функция Гамильтона, оператор Гамильтона                                            |
| $i$                     | плотность электрического тока                                                      |
| $j$                     | плотность потока частиц                                                            |
| $j$                     | индекс ветви фононного спектра                                                     |
| $J_{ik}$                | интеграл обмена                                                                    |
| $k$                     | $k$ -вектор, волновой вектор электрона                                             |
| $k$                     | коэффициент поглощения                                                             |
| $k_B$                   | константа Больцмана                                                                |
| $k_c$                   | константа экранирования                                                            |
| $k_F$                   | радиус сферы Ферми                                                                 |
| $K$                     | коэффициент поглощения                                                             |
| $K$                     | волновой вектор экситона                                                           |
| $K_n$                   | примитивная трансляция в обратной решетке                                          |
| $L_{x, y, z}$           | линейные размеры основной области                                                  |
| $m$                     | масса электрона                                                                    |
| $m^*$                   | эффективная масса                                                                  |
| $m^{**}$                | эффективная масса полярона                                                         |
| $M$                     | намагничивание                                                                     |
| $M_i$                   | масса $i$ -го иона                                                                 |
| $n$                     | концентрация электронов                                                            |
| $n$                     | вещественный показатель преломления                                                |
| $n$                     | номер зоны                                                                         |
| $n_0$                   | концентрация вырождения                                                            |
| $n_i$                   | целое число                                                                        |
| $n_k$                   | компонента Фурье концентрации электронов                                           |
| $n_k$                   | число заполнения $k$ -го состояния                                                 |
| $\bar{n}_k$             | среднее число заполнения $k$ -го состояния                                         |
| $n_\alpha$              | размерность $\alpha$ -го неприводимого представления                               |
| $N$                     | число ячеек Вигнера—Зейтца в основной области, число электронов в основной области |
| $O_R$                   | оператор группы уравнения Шредингера                                               |
| $p$                     | эффективное число магнетонов                                                       |
| $p, p_k$                | импульс (оператор импульса) $k$ -й частицы                                         |
| $P_i$                   | импульс $i$ -го иона                                                               |
| $P_j$                   | коллективный импульс поля                                                          |
| $q$                     | $q$ -вектор, волновой вектор фонона                                                |
| $Q_j$                   | коллективная координата поля                                                       |
| $r$                     | радиус-вектор                                                                      |
| $r_k$                   | радиус-вектор $k$ -го электрона                                                    |
| $R$                     | постоянная Холла                                                                   |
| $R$                     | коэффициент отражения                                                              |
| $R_i$                   | радиус-вектор $i$ -го иона                                                         |
| $R_n$                   | примитивная трансляция, точка отсчета в $n$ -й ячейке Вигнера—Зейтца               |
| $R_{n\alpha}$           | радиус-вектор $\alpha$ -го иона в $n$ -й ячейке Вигнера—Зейтца                     |
| $R_\alpha$              | радиус-вектор $\alpha$ -го иона относительно $R_n$                                 |
| $s$                     | спиновое квантовое число                                                           |
| $s_j$                   | скорость фонона $j$ -й ветви                                                       |

|                                   |                                                                                        |
|-----------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| $\bar{s}$                         | средняя скорость акустического фонона                                                  |
| $s$                               | поле смещения в континуальном приближении                                              |
| $s = s_+ - s_-$                   | относительное смещение базисных ионов в ячейке Вигнера — Зейтца                        |
| $s_{\pm}$                         | отклонение иона                                                                        |
| $s_{n\alpha}$                     | отклонение $\alpha$ -го иона в $n$ -й ячейке Вигнера — Зейтца                          |
| $S$                               | энтропия                                                                               |
| $S$                               | оператор спина                                                                         |
| $S_{\{\alpha   a\}}$              | оператор симметрии пространственной группы                                             |
| $T$                               | температура                                                                            |
| $T$                               | кинетическая энергия                                                                   |
| $T_c$                             | температура Кюри, температура скачка                                                   |
| $T_R$                             | оператор трансляции                                                                    |
| $u_n(k, r)$                       | часть блоховской функции, периодической по решетке                                     |
| $v$                               | скорость                                                                               |
| $V$                               | объем                                                                                  |
| $V$                               | эффективное электрон-электронное взаимодействие в теории БКШ                           |
| $V_{WSZ}$                         | объем ячейки Вигнера — Зейтца                                                          |
| $V(r_k)$                          | потенциал на месте $k$ -го электрона                                                   |
| $V$                               | объем основной области                                                                 |
| $V_{ps}^g$                        | псевдопотенциал                                                                        |
| $w$                               | приведенный вектор смещения                                                            |
| $w_n$                             | вероятность заселения квантового состояния                                             |
| $w$                               | плотность потока энергии                                                               |
| $w_s$                             | плотность потока энтропии                                                              |
| $w_q$                             | плотность потока тепла                                                                 |
| $X$                               | ось симметрии в зоне Бриллюэна                                                         |
| $z(k), z(E), z(\omega)$           | — плотность состояний (в $k$ -пространстве, по шкале энергий, по шкале частот)         |
| $z_{ij}$                          | комбинированная плотность состояний                                                    |
| $Z, Z_N$                          | сумма состояний                                                                        |
| $\alpha$                          | оператор зеркально-поворотного преобразования                                          |
| $\alpha$                          | поляризуемость                                                                         |
| $\alpha$                          | спиновая функция                                                                       |
| $\alpha$                          | индекс $\alpha$ -го базисного иона                                                     |
| $\alpha$                          | поляронная константа связи                                                             |
| $\alpha_k^+, \alpha_k$            | операторы рождения и уничтожения для поляритонов и элементарных возбуждений теории БКШ |
| $\{\alpha   a\}$                  | оператор пространственной группы                                                       |
| $\beta$                           | спиновая функция                                                                       |
| $\beta$                           | расстояние между электроном и дыркой в экситоне                                        |
| $\Gamma$                          | центр зоны Бриллюэна                                                                   |
| $\Gamma(q, i)$                    | обратное время жизни фонона                                                            |
| $\Delta$                          | ось симметрии в зоне Бриллюэна                                                         |
| $\Delta(T)$                       | энергетическая щель в сверхпроводнике                                                  |
| $\varepsilon(q, \omega)$          | диэлектрическая проницаемость, зависящая от волнового числа и частоты                  |
| $\varepsilon_0, \varepsilon_{st}$ | статическая проницаемость                                                              |
| $\varepsilon_{\infty}$            | высокочастотная проницаемость                                                          |
| $\varepsilon^*$                   | эффективная проницаемость                                                              |
| $\varepsilon_i$                   | вещественная часть проницаемости                                                       |
| $\varepsilon_2$                   | мнимая часть проницаемости                                                             |
| $\varepsilon_{ik}$                | тензор деформации                                                                      |
| $\varepsilon$                     | дифференциальная термо-э. д. с.                                                        |
| $\varepsilon(k)$                  | энергия $E(k)$ , отсчитываемая от $E_F$                                                |



|                             |                                                              |
|-----------------------------|--------------------------------------------------------------|
| $\varepsilon(k)$            | энергия элементарного возбуждения в теории БКШ               |
| $\zeta, \zeta_i$            | химический потенциал, химический потенциал $i$ -го электрона |
| $\eta$                      | электрохимический потенциал                                  |
| $\eta\alpha$                | характер проекционного оператора                             |
| $\theta_D$                  | температура Дебая                                            |
| $\theta_E$                  | температура Эйнштейна                                        |
| $\vartheta$                 | угол Фарадея                                                 |
| $\vartheta$                 | угол Холла                                                   |
| $\kappa$                    | удельная теплопроводность                                    |
| $\kappa$                    | волновой вектор фотона                                       |
| $\lambda$                   | константа Вейсса                                             |
| $\mu$                       | приведенная масса                                            |
| $\mu_B$                     | магнетон Бора                                                |
| $\mu$                       | подвижность                                                  |
| $\nu$                       | целое число                                                  |
| $\nu$                       | число ближайших соседей данного иона                         |
| $\pi$                       | коэффициент Пельтье                                          |
| $\rho$                      | плотность, плотность заряда                                  |
| $\rho^H, \rho^{HF}$         | плотность заряда Хартри, соответственно Хартри—Фока          |
| $\rho, \rho_0$              | статистический оператор                                      |
| $\rho_{mn}$                 | матрица плотности                                            |
| $\rho_{ij}$                 | проекционный оператор                                        |
| $\sigma$                    | оператор спина                                               |
| $\sigma_{ik}$               | тензор напряжений                                            |
| $\sigma$                    | удельная электропроводность                                  |
| $\Sigma$                    | скорость локального образования энтропии                     |
| $\tau$                      | время релаксации                                             |
| $\varphi$                   | электростатический потенциал                                 |
| $\Phi_{n'\alpha'i'}$        | атомные силовые константы                                    |
| $\chi$                      | характер группы                                              |
| $\psi, \Psi, \varphi, \chi$ | волновые функции                                             |
| $\omega_j(q), \omega_{jq}$  | частота фонона с волновым числом $q$ $j$ -й ветви            |
| $\omega_0$                  | обратное время релаксации                                    |
| $\omega_c$                  | циклотронная частота                                         |
| $\omega_p$                  | плазменная частота                                           |
| $\omega_{l,t}$              | граничная частота продольных и поперечных оптических фононов |
| $\omega_D$                  | частота Дебая                                                |
| $\Omega$                    | термодинамический потенциал                                  |
| $ nk\rangle$                | функция Блоха                                                |
| $ 0\rangle$                 | волновая функция основного состояния                         |
| $ \text{vac}\rangle$        | волновая функция вакуумного состояния                        |
| $ i\rangle,  z\rangle$      | волновые функции промежуточного состояния                    |

## ЛИТЕРАТУРА

### Общие введения в физику твердого тела:

1. Kittel C. Introduction to Solid State Physics. 4 Edition.— N. Y.: J. Wiley and Sons, 1971. (Перевод: Киттель Ч. Введение в физику твердого тела: Пер. с англ./Под ред. А. А. Гусева.— М: Наука, 1978.)

### Наряду с этим стандартным руководством также:

2. Azarov L. V. Introduction to Solids.— New York—Toronto—London: McGraw-Hill, 1960.
3. —, Brophy J. J. Electronic Processes in Materials. New York—Toronto—London: McGraw-Hill, 1963.
4. Blakemore J. S. Solid State Physics.— Philadelphia—London—Toronto: W. B. Saunders Comp., 1969. (Перевод: Блекмор Дж. Статистика электронов в полупроводниках: Пер. с англ./Под ред. Л. Л. Коренблита.— М.: Мир, 1964.)
5. Hellwege K. H. Einführung in die Festkörperphysik I, II (Heidelberger Taschenbücher Band 33, 34).—Berlin—Heidelberg—New York: Springer, 1968, 1970.
6. Levy R. A. Principles of Solid State Physics.— New York—London: Academic Press, 1968.
7. Wert Ch. A., Thomson R. M. Physics of Solids.— New York—Toronto—London: McGraw-Hill, 1964. (Перевод: Уэрт Х., Томсон Р. Физика твердого тела: Пер. с англ./Под ред. С. В. Тябликова.— М.: Мир, 1966.)

### Общие введения в теории твердого тела:

8. Anderson P. W. Concepts in Solids.— New York: W. A. Benjamin, 1963.
9. Brauer W. Einführung in die Elektronentheorie der Metalle.— Braunschweig: Vieweg-Verlag, 1966.
10. Harrison W. A. Solid State Theory.— New York—Toronto—London: McGraw-Hill, 1969. (Перевод: Харрисон У. Теория твердого тела: Пер. с англ./Под ред. Р. А. Сурица.— М.: Мир, 1972.)
11. Haug A. Theoretische Festkörperphysik.— Wien: Franz Deuticke. Band I: 1964, Band II: 1970.
12. Kittel C. Quantum Theory of Solids.— New York—London: J. Wiley & Sons, 1963. (Перевод: Киттель Ч. Квантовая теория твердых тел: Пер. с англ. А. А. Гусева.— М.: Наука, 1967.)
13. Kubo R., Nagamiya T. Solid State Physics.— New York—Toronto—London: McGraw-Hill, 1969.
14. Ludwig W. Festkörperphysik I, II.— Stuttgart: Akademische Verlagsanstalt, 1970.
15. Patterson J. D. Introduction to the Theory of Solid State Physics.— London: Addison-Wesley, 1971.

16. *Pines D.* Elementary Excitations in Solids. New York: W. A. Benjamin 1963. (Перевод: Пайнс Д. Элементарные возбуждения в твердых телах: Пер. с англ./Под ред. В. Л. Бонч-Бруевича.— М.: Мир, 1965.)
17. *Slater J. C.* Quantum Theory of Molecules and Solids. 3 Volumes. New York—Toronto—London: McGraw-Hill, 1965—1967. (Переводы I и III томов: Слэтер Дж. Электронная структура молекул: Пер. с англ./Под ред. Д. А. Бочвара.— М.: Мир, 1965. Слэтер Дж. Диэлектрики, полупроводники, металлы. Пер. с англ./Под ред. В. Л. Бонч-Бруевича.— М.: Мир, 1969.)
18. *Smith R. A.* Wave Mechanism of Crystalline Solids (2 Edition). London: Chapman and Hall, 1969.
19. *Taylor P. L.* A Quantum Approach to the Solid State. Englewood Cliffs.— N. J.: Prentice Hall, 1970.
20. *Ziman J. H.* Electrons and Phonons.— Oxford: Clarendon Press, 1960. (Перевод: Займан Дж. Электроны и фононы. Пер. с англ./Под ред. В. Л. Бонч-Бруевича.— М.: ИЛ, 1962.)
21. *Ziman J. H.* Principles of the Theory of Solids.— Cambridge: University Press, 1964. (Перевод: Займан Дж. Принципы теории твердого тела: Пер. с англ. 2-го изд./Под ред. В. Л. Бонч-Бруевича.— М.: Мир, 1974.)
22. *Beam W. R.* Electronics of Solids. New York—Toronto—London: McGraw-Hill, 1965.
23. *Becker R., Sauter F.* Theorie der Elektrizität. Bd. 3: Elektrodynamik der Materie.— Stuttgart: B. G. Teubner, 1969.
24. *Clark H.* Solid State Physics.— London—New York: Macmillan-St. Martin's Press, 1968.
25. *Goldsmid H. J.* Problems in Solid State Physics.— New York: Academic Press, 1968. (Перевод: Голдсмит Г. Дж. Задачи по физике твердого тела: Пер. с англ./Под ред. А. А. Гусева и М. П. Шаскольской.— М.: Наука, 1976.)
26. *Sachs M.* Solid State Theory.— New York—Toronto—London: McGraw-Hill, 1963.
27. *Weinreich G.* Solids, Elementary Theory for Advanced Students.— New York: J. Wiley & Sons, 1965.

Далее более старые, но по-прежнему ценные книги:

28. *Mott N., Jones W.* The theory of Properties of Metals and Alloys.— Oxford Clarendon Press, 1958.
29. *Peierls R. E.* Quantum Theory of Solids.— Oxford: Clarendon Press, 1955. (Перевод: Пайерлс Р. Квантовая теория твердых тел: Пер. с англ. А. А. Абрикосова.— М.: ИЛ, 1956.)
30. *Seitz F.* The Modern Theory of Solids.— New York—Toronto—London: McGraw-Hill, 1940. (Перевод: Зейтц Ф. Современная теория твердого тела: Пер. с англ./Под ред. Г. С. Жданова.— М.— Л.: Гостехиздат, 1949.)
31. *Sommerfeld A., Bethe H.* Elektronentheorie der Metalle (Heidelberger Taschenbuch Nr. 19).—Berlin—Heidelberg—New York: Springer, 1967. Nachdruck eines Artikles aus Geiger-Scheel, Handbuch der Physik, Bd. 24/2, 1933. (Перевод: Бете Г. и Зоммерфельд А. Электронная теория металлов: Пер. с англ./Под ред. М. А. Ельяшевича.— Л.— М.: ГОНТИ, 1938.)
32. *Wannier G. H.* Elements of Solid State Theory.—Cambridge: University Press, 1959.
33. *Wilson A. H.* The Theory of Metals.— Cambridge: University Press, 1958. (Перевод с 1-го английского издания: Вильсон А. Квантовая теория металлов: Пер. В. Левича и Е. Фейнберга.— М.— Л.: ГИТТЛ, 1941.)

В качестве введения в отдельные области физики твердого тела смотрите приведенную далее литературу.

**Летние школы и конференции; сборники с отдельными статьями:**

Varenna, Proceedings of the International School of Physics. New York: Academic Press.

34. Volume XXII: Semiconductors (Editor: Smith R. A.).
35. Volume XXXI: Quantum Electronics and Coherent Light (Townes C. H.).
36. Volume XXXIV: Optical Properties of Semiconductors (Tauc J.).
37. Volume XXXVII: Theory of Magnetism of Transition Metals (Marschall W.).
38. Volume XLII: Quantum Optics (Glauber R. J.).

Scottish Universities Summer School. Edinburgh-London: Oliver and Boyd.

39. Polarons and Excitons (Kuper C. G., Whitfield G. D.), 1963.
40. Phonons in Perfect Lattices and in Lattices with Point Imperfections (Stevenson R. W. H.), 1965.
41. Mathematical Methods in Solid State and Superfluid Theory (Clark R. C., Derrick G. H.), 1967.

Simon Frazer University, Summer School London: Gordon and Breach.

42. Modern Solid State Physics. Vol. I: Electrons in Metals (Cochran J. F., Haering R. R.), 1968.
43. Modern Solid State Physics. Vol. II: Phonons and Their Interactions (Enns R. H., Haering R. R.), 1969.
44. *Garrido L. M.* The Many-body Problem (Summer School Mallorca, 1969).—New York: Plenum Press, 1969.
45. *Haidemenakis E. D.* Electronic Structure of Solids (Summer School, Kreta, 1968).—New York: Plenum Press, 1969.
46. *Harrison W. A., Webb M. B.* The Fermi-Surface (International Conference, 1960).—New York: J. Wiley & Sons, 1960.
47. *Herman F., Dalton N. W., Koehler T. R.* Computational Solid State Physics (Conference Wildbad, 1971).—New York: Plenum Press, 1972.
48. *Landsberg P. T.* Solid State Theory, Methods and Applications.—New York: J. Wiley & Sons, 1969.
49. *Maradudin A. A., Gardelli G. F.* Elementary Excitations in Solids (Cortina d'Ampezzo, 1966).—New York: Plenum Press, 1969.
50. *Marcus P. M., Janak J. F., Williams A. R.* Computational Methods in Band Theory (Conference Yorktown, 1970).—New York: Plenum Press, 1971.
51. *Wallis R. F.* Lattice Dynamics (Conference Copenhagen, 1964).—New York: Plenum Press, 1965.
52. *Wallis R. F.* Localized Excitations In Solids (Conference 1967).—New York: Plenum Press, 1968.
53. *Witt C. de, Bahan R.* Many-body Physics (Summer School Les Houches, 1967).—London: Gordon and Breach, 1968.
54. *Zahlan A. B.* Excitons, Magnons, Phonons in Molecular Crystals (Summer School, Beirut, 1968).—Cambridge: University Press, 1968.
55. *Ziman J. M.* The Physics of Metals. Part I: Electrons.—Cambridge: University Press, 1969.
56. *Ziman J. M., Bassani F., Caglioti G.* Theory of Condensed Matter (International Course, Trieste, 1967).—Vienna: Atomic Agency, 1968.

**Книжные серии и журналы с обзорными статьями:**

Ссылки из этой группы даются в тексте посредством номера серии и номера соответствующего тома (например, [57.4] = серия 57, том 4).

57. Solid State Physics, Advances and Applications (Ehrenreich H., Seitz F., Turnbull D.).—New York—Toronto—London: Academic Press from 1954. Дополнительные тома этой серии приведены под номерами от 67 до 77.
58. Festkörperprobleme (Sauter F., Madelung O.).—Braunschweig: Fr. Vieweg & Sohn, seit 1962.

59. Plenarvorträge der Physikertagungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft.—Stuttgart: B. G. Teubner, seit 1964.
60. Handbuch der Physik, Herausgeber: Flügge S., Berlin—Heidelberg—New York:
61. Ergebnisse der Exakten Naturwissenschaften/Springer Tracts in Physics.—Berlin—Heidelberg—New York: Springer.
62. Comments on Solid State Physics.—London: Gordon and Breach.
63. Advances in Physics.—London: Taylor & Francis.
64. Reports on Progress in Physics. The Institute of Physics and the Physical Society, London.
65. Fortschritte der Physik.—Berlin: Akademie-Verlag.
66. Physica Status Solidi.—Berlin: Akademie-Verlag.

#### Монографии по отдельным областям физики твердого тела

Дополнительные тома к [57]:

67. *Das T. P., Hahn E. L.* Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy.
68. *Low W.* Paramagnetic Resonance in Solids. (Перевод: Лоу В. Парамагнитный резонанс в твердых телах: Пер. с англ./Под ред. Г. В. Скроцкого.— М.: ИЛ, 1962.)
69. *Maradudin A. A., Montroll E. W., Weiss G. H.* Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation. (Перевод: Марадудин А., Монтролл Э., Вейсс Дж. Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении: Пер. с англ./Под ред. М. И. Пеграшень.)
70. *Beer A. C.* Galvanomagnetic Effects in Semiconductors.
71. *Knox R. S.* Theory of Excitons. (Перевод: Нокс Р. С. Теория экситонов: Пер. с англ./Под ред. В. М. Аграновича.— М.: Мир, 1966.)
72. *Amelinckx S.* The Direct Observation of Dislocations. (Перевод: Амелинкс С. Методы прямого наблюдения дислокаций: Пер. с англ. В. М. Кардонского.— М.: Мир, 1968.)
73. *Corbett J. W.* Electron Radiation Damage in Semiconductors.
74. *Markham J. J.* F-Centers in Alkali Halides.
75. *Conwell E.* High Field Transport in Semiconductors. (Перевод: Конуэлл Э. М. Кинетические свойства полупроводников в сильных электрических полях: Пер. с англ./Под ред. И. Б. Левинсона и Ю. К. Пожель.— М.: Мир, 1970.)
76. *Duke C. B.* Tunneling in Solids.
77. *Cardona M.* Modulation Spectroscopy. (Перевод: Кардона М. Модуляционная спектроскопия: Пер. с англ./Под ред. А. А. Каплянского.— М.: Мир, 1972.)

#### К многочастичной теории (небольшой выбор):

78. *Абрикосов А. А., Горьков Л. П., Дзялошинский И. Е.* Методы квантовой теории поля в статистической физике.— М.: Физматгиз, 1962.
79. *Fetter A. L., Walecka J. D.* Quantum Theory of Many Particle Systems.—New York—Toronto—London: McGraw-Hill, 1971.
80. *Mattuck R. D.* A Guide to Feynman Diagrams in the Many-body-problem.—New York—Toronto—London: McGraw-Hill, 1967. (Перевод: Маттук Р. Фейнмановские диаграммы в проблеме многих тел: Пер. с англ./Под ред. В. Л. Бонч-Бруевича.— М.: Мир, 1969.)
81. *Nozières Ph.* Theory of Interacting Fermi Systems.—New York: W. A. Benjamin, 1964.
82. *Pines D., Nozières Ph.* The Theory of Quantum Liquids I.—New York: W. A. Benjamin, 1966. (Перевод: Пайнс Д. и Нозьер Ф. Теория квантовых жидкостей: Нормальные ферми-жидкости: Пер. с англ./Под ред. А. А. Абрикосова.— М.: Мир, 1967.)
83. *Thouless D. J.* The quantum mechanics of many-body systems.—N. Y.—L.: Acad. press, 1961. (Перевод: Таулес Д. Квантовая механика системы многих частиц: Пер. с англ./Под ред. С. В. Тябликова.— М.: ИЛ, 1963.)

## К теории групп:

84. *Hammermesh M.* Group Theory and its Application to Physical Problems. Addison-Wesley/Pergamon, 1962. (Перевод: Хамермеш М. Теория групп и ее применение к физическим проблемам: Пер. с англ. Ю. А. Данилова.— М.: Мир, 1966.)
85. *Heine V.* Group Theory in Quantum Mechanics.— London—Paris: Pergamon Press, 1960. (Перевод: Хейне В. Теория групп в квантовой механике: Пер. с англ./Под ред. В. Я. Файнберга.— М.: ИЛ, 1963.)
86. *Koster G. F., Dimmock J. O., Wheeler R. G., et. al.* Properties of the 42 Point Groups.— Cambridge/Mass.: MIT Press, 1963.
87. *Streitwolf H.* Gruppentheorie in der Festkörperphysik.— Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft, 1967. (Перевод: Штрайтвольф Г. Теория групп в физике твердого тела: Пер. с нем./Под ред. С. В. Вонсовского.— М.: Мир, 1971.)
88. *Tinkham M.* Group Theory and Quantum Mechanics.— New York—Toronto—London: McGraw-Hill, 1964.

Другие монографии по отдельным вопросам, на которые имеются ссылки в тексте

89. *Alder B., Fernbach S., Rotenberg M.* Methods in Computational Physics. Vol. 8: Energy Band in Solids.— New York: Academic Press, 1968.
90. *Brillouin L.* Wave Propagation in Periodic Structures.— New York: Academic Press, 1960. (См. также книгу: Бриллюэн Л. и Пароди М. Распространение волн в периодических структурах. Пер. с франц./Под ред. П. А. Рязина.— М.: ИЛ, 1959.)
91. *Callaway J.* Energy Band Theory.— New York: Academic Press, 1964. (Перевод: Каллуэй Дж. Теория энергетической зонной структуры: Пер. с англ./Под ред. С. В. Вонсовского.— М.: Мир, 1969.)
92. *Harrison W. A.* Pseudopotentials in the Theory of Metals.— New York: W. A. Benjamin, 1966. (Перевод: Харрисон У. Псевдопотенциалы в теории металлов: Пер. с англ. Г. А. Краско и Р. А. Суриса.— М.: Мир, 1968.)
93. *Jones H.* The Theory of Brillouin-Zones and Electronic States in Crystals.— Amsterdam: North-Holland Publ. Comp., 1962. (Перевод: Джонс Г., Теория зон Бриллюэна и электронные состояния в кристаллах: Пер. с англ./Под ред. В. Л. Бонч-Бруевича.— М.: Мир, 1968.)
94. *Loucks T. L.* Augmented Plane Wave Method.— New York: W. A. Benjamin, 1967.
95. *Madelung O.* Grundbegriffe der Halbleiterphysik (Heidelberger Taschenbuch Nr. 71).— Berlin—Heidelberg—New York: Springer, 1970.
96. *Bak T. A.* Phonons and Phonon Interactions.— New York: W. A. Benjamin, 1964.
97. *Born M., Huang K. H.* Dynamical Theory of Crystal Lattices.— Oxford: Clarendon Press, 1954. (Перевод: Борн М. и Кунь Х. Динамическая теория кристаллических решеток: Пер. с англ./Под ред. И. М. Лифшица.— М.: ИЛ, 1958.)
98. *Morrish A. H.* The Physical Principles of Magnetism.— New York: J. Wiley & Sons, 1965.
99. *Mattis D. C.* The Theory of Magnetism.— New York: Harper & Row, 1965. (Перевод: Маттис Д. К. Теория магнетизма: Пер. с англ./Под ред. И. М. Лифшица и М. И. Каганова. М.: Мир, 1967.)
100. *Rado G. T., Suhl H.* Magnetism (много томов).— New York: Academic Press.
101. *Wagner D.* Einführung in die Theorie des Magnetismus.— Braunschweig: Fr. Vieweg & Sohn, 1966.
102. *White R. M.* Quantum Theory of Magnetism.— New York—Toronto—London: McGraw-Hill, 1970. (Перевод: Уайт Р. М. Квантовая теория магнетизма:

Пер. с англ./Под ред. А. С. Боровика-Романова и Л. П. Питаевского.— М.: Мир, 1972.)

103. *Ziman J. M.* Elements of Advanced Quantum Theory.— Cambridge: University Press, 1969. (Перевод: Займан Дж. Современная квантовая теория: Пер. с англ./Под ред. В. Л. Бонч-Бруевича.— М.: Мир, 1971.)

#### Дополнительная литература ко II части

##### К теории переноса (гл. VIII)

104. *Blatt F. J.* Physics of Electronic Conduction in Solids.— New York: McGraw-Hill Book Company, 1968. (Перевод: Блатт Ф. Физика электронной проводимости в твердых телах: Пер. с англ. Г. Л. Краско и Р. А. Сурица.— М.: Мир, 1971.)
105. *Smith A. C., Janak J. F., Adler R. B.* Electronic Conduction in Solids.— New York: McGraw-Hill Book Company, 1967.

##### К оптике твердых тел (гл. IX)

106. *Abeles F.* (Editor) International Colloquium on Optical Properties and Electronic Structure of Metals and Alloys.— Amsterdam: North-Holland Publ. Comp., 1966.
107. *Greenaway D. L., Harbeke G.* Optical Properties and Band Structure of Semiconductors.— Oxford: Pergamon Press, 1968.
108. *Mitra S. S., Nudelman S.* (Editor) Far Infrared Properties of Solids.— New York—London: Plenum Press, 1970.
109. *Nudelman S., Mitra S. S.* (Editor) Optical Properties of Solids.— New York—London: Plenum Press, 1969.
110. *Willardson R. K., Beer A. C.* (Editor) Semiconductors and Semimetals, Vol. 3: Optical Properties of III—V—Compounds.— New York—London: Academic Press, 1968.
111. *Gibson A. F., Burgess B. E.* Progress in Semiconductors.— London: Heywood: (с 1959 г. 9 томов). Эта серия книг содержит обзоры по некоторым вопросам гл. IX, на которые указано в тексте.

##### К сверхпроводимости (гл. X)

Из многочисленных монографий, посвященных этой области назовем только следующие:

112. *Blatt J. M.* Theory of Superconductivity.— New York—London: Academic Press, 1964.
113. *Kuper C. G.* Introduction to the Theory of Superconductivity.— Oxford: Clarendon Press, 1968.
114. *Lynton E. A.* Superconductivity. L.: Methuen; N.—Y.: Wiley, 1962, то же 2-ое, испр. и дополн. издание. (Перевод: Линтон Э. Сверхпроводимость: Пер. с англ./Под ред. Л. П. Горькова.— М.: Мир, 1964; то же—2-е, испр. и доп. изд.— М.: Мир, 1971.)
115. *Rickayzen G.* Theory of Superconductivity.— New York—London—Sidney: Interscience Publishers, 1965.
116. *Schrieffer J. R.* Theory of Superconductivity.— New York: W. A. Benjamin, 1964. (Перевод: Шриффер Дж. Теория сверхпроводимости. Пер. с англ./Под ред. Д. А. Киржница.— М.: Наука, 1970.)

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Адиабатические эффекты гальваномагнитные 228  
 — — термомангнитные 228  
 Адиабатическое приближение 20  
 Азбеля — Канера резонанс 299  
 Акустическая ветвь колебаний 136  
 Алмаза дисперсионные кривые  $\omega, (q)$  148  
 Анггармоническая добавка к свободной энергии 349  
 Анггармоническое приближение 130, 344  
 Антиферромагнетик 167  
 Атомные силовые константы 132
- Базисные векторы 72  
 Ближний порядок 11  
 Блоха — Грюнайсина соотношение 234  
 Блоха теорема 82  
 Блоховская функция электрона 83  
 Блоховский электрон 71  
 Боголоны 327  
 Боголюбова — Валатина преобразование 324  
 Бозе распределение 140  
 Бозоны 139, 357  
 Больцмана уравнение для электронов 208  
 — — для фононов 353  
 Борна — Кармана циклические условия 30  
 Браве решетки 76  
 Бриджмена соотношение 230  
 Бриллюэна зоны 78, 80, 102, 134  
 — функция 172  
 Бриллюэновское рассеяние 302, 311  
 Брэгговское отражение 79
- Валентная зона 100  
 Валентные электроны 17  
 Ванье представление 182  
 Варнационный метод 216, 236  
 Вейсса поле 171  
 Ветвь колебаний 136  
 взаимодействие электронов с фононами 195, 199, 232  
 — — с фотонами 249  
 Вигнера — Зейтца ячейка 73  
 Видемана — Франца закон 231, 241  
 Виртуальные состояния 194  
 Виутренняя эмиссия в сильном поле 98  
 Волюовой вектор электрона 39, 83  
 — — фонона 133 и д.  
 Время релаксации 213  
 Вторичного квантования метод 357  
 Вырожденный электронный газ 35
- Гамильтона функция для твердого тела 18  
 Гармоническое приближение 130  
 Германий, структура зон 111  
 Гиббса распределение 37
- Гинзбурга — Ландау теория сверхпроводимости 341  
 Группа вектора  $k$  119  
 —, основные определения 75, 362  
 — пространственная 113  
 — уравнения Шредингера 369  
 Групповая скорость 40, 90  
 Дальний порядок 11  
 Двухжидкостная модель 329  
 Дебаевская температура 143  
 — частота 142  
 де-Гааза — ван Альфена эффект 47, 108  
 Деформационный потенциал 199  
 Дзюзефона эффект 334  
 Диаграммы 55, 193, 262, 302, 346, 348  
 Дисперсионные соотношения для колебаний решетки 134, 144  
 — — спиновых волн 163  
 Диэлектрик 100, 109  
 Диэлектрическая проницаемость ионного кристалла 155  
 — — комплексная 258  
 — — электронного газа 65  
 Друде — Лорентца — Зоммерфельда электронная теория металлов 232  
 Дырка 32, 97  
 Дюлонга — Пти закон 141
- Жестких ионов гипотеза Нордгейма 195
- Звезда волнового вектора  $k$  114  
 Зеебека эффект 224  
 Зинера эффект 98  
 Зоны Бриллюэна 78  
 — проводимости 100  
 — энергетического спектра 70, 84, 87
- Изменение сопротивления в магнитном поле 243  
 Изолятор 100, 109  
 Изотермические гальвано- и термомангнитные эффекты 228  
 Изотопический эффект в сверхпроводимости 332  
 Изотропия зонной структуры и вероятности рассеяния 244
- Квазимпульс 90  
 Квазичастица 14, 97  
 $k$ -вектор 30, 39, 83  
 Класс 117



- Коллективные колебания электронного газа 58  
 Комбинированная плотность состояний 267  
 Комбинационное (рамановское) рассеяние 302, 311  
 Кона аномалия 206  
 Континуальная модель (Jellium) 19  
 Коши соотношения 153  
 Крамерса — Кронига соотношение 259  
 Крамерса теорема 91  
 Кремний, структура зон 110  
 Кристаллические классы 76  
 Куперовские пары 315, 319  
 Купмана теорема 25  
 Кюри — Вейсса закон  
 Кюри соотношение 172  
 — температура 173
- Ландау теория квантовых жидкостей 50  
 Лиддена — Закса — Теллера соотношение 156  
 Линдхарда уравнение 67  
 Линейная цепочка для магнонов (рис. 50) 160  
 — — фононов 134  
 Лондона теория сверхпроводимости 340  
 Лоренца число 241
- Магнетоны, эффективное число 176  
 Магнито-плазменное отражение 299  
 Магнетосопротивление 243  
 —, насыщение 244  
 Магноны 159  
 Матиссена правило 246  
 Матрица плотности 38  
 Мейснера — Оксенфельда эффект 336  
 Металл 100  
 Миллеровские индексы 78  
 Многовалентные металлы 104  
 Молекулярного поля приближение 170
- Невырожденный электронный газ 35  
 Неприводимые представления 116, 364  
 Непрямой переход при поглощении света 269 и д.  
 Нернста эффект 229  
 Нормальные координаты 137  
 — процессы при столкновении электрона с фононом 197  
 — — — фонона с фононом 353
- Обменная дырка 52  
 Обменное взаимодействие 26  
 Обмен косвенный 174  
 Обращение времени 122  
 Одновалентные щелочные металлы 103  
 Одноэлектронное приближение 22, 27  
 Ома закон 230  
 Озагера соотношения 220  
 Оптическая ветвь колебаний 136  
 Ортогонализованная плоская волна 125  
 Основная область 30  
 Отражения света коэффициент 260  
 — — — в магнитном поле 293
- Пельтье эффект 223  
 — — в магнитном поле 228  
 Переброса процесс при столкновении электрона с фононом 197  
 — — — фонона с фононом 353  
 Переноса теория явлений 208 и д.
- Переноса теория явлений без магнитного поля 222  
 — — — в магнитном поле 225 и д.  
 — — — в приближении времени релаксации 239  
 — — — формальная 217 и д.  
 Переходные металлы 105  
 Переходы разрешенные и запрещенные 268  
 Плазменное отражение света 289  
 Плазмоны 57  
 Плотность состояний 34, 142  
 — — для сверхпроводящего электронного газа 332  
 — — комбинированная 267  
 Повторяющаяся зонная схема 84  
 Поглощение света в магнитном поле 290 и д.  
 — —, коэффициент 260  
 — —, край 267  
 — — свободными зарядами 286  
 Подвижность электронов (дырок) 231  
 Показатель преломления вещественный и комплексный 260  
 Полоса энергии в зонной модели 81  
 Полупроводник 100, 109  
 Поляритоны 251  
 Поляроны 201  
 Поперечные и продольные колебания 136  
 Почти свободные электроны 85  
 Представление группы 82, 115 и д., 363 и д.  
 — чисел заполнения 357  
 Приведенная зонная схема 84  
 Прimitивная трансляция 72  
 Проектирования оператор 371  
 Пространственные группы 73  
 — — магнитные 170  
 Прямой переход при поглощении света 264 и д.  
 Псевдоволновая функция 125  
 Псевдопотенциал 125
- Рамановское (комбинационное) рассеяние 302, 311  
 Расширенная зонная схема 84  
 Релаксационное время, приближение 213  
 Риги — Ледюка эффект 229  
 Рождения и уничтожения операторы для бозонов и фермионов 358, 359  
 — — — — — поляритонов 254  
 — — — — — фотонов 251  
 — — — — — экситонов 190  
 Рудермана — Киттеля взаимодействие 174
- Сверхпроводимость электронного газа, возбужденное состояние 327  
 — — —, основное состояние 322  
 — — —, сравнение с опытом 331  
 Свободные электроны в магнитном поле 41  
 — — в электрическом поле 39  
 — —, их диа- и парамагнетизм 45  
 Симметричные пространственные группы 76  
 Слэтера определитель 24  
 Спин 122  
 Спиновые волны 159  
 Спиноры 123  
 Статистический оператор 38  
 Стокера модель коллективных электронов 176
- Тензор деформации 152  
 — упругости 152  
 — эффективной массы 90  
 Тепловое расширение решетки 349

Теплоемкость магнонов 165  
 — решетки 141  
 — электронов 36  
 — — в сверхпроводнике 334  
 Теплопроводность удельная решетки 352  
 — — электронов 224  
 — — — в магнитном поле 228  
 Термомагнитные эффекты 226  
 Термоэлектрические эффекты 226  
 Термоэлектродвижущая сила 224  
 Томсона коэффициент 225  
 — соотношение 225  
 — теплота 225

Увлечение фононное 247  
 — электроинное 248

Фарадея и Фойгта эффект 300  
 Ферми-жидкость 49  
 — поверхность 101  
 — распределение 32  
 — сфера 30  
 Фермионы 139  
 Ферримагнетик 166  
 Ферромагнетик 158  
 Фононио-фононное взаимодействие 343 и д.  
 Фононы 130 и д., 139  
 —, время жизни 346  
 —, поглощение и испускание 198  
 —, продольные и поперечные 140  
 Фотон 250  
 Функция распределения неравновесная для фононов 210  
 — — — — электронов 208

Характеров таблица 367, 368, 375  
 Характеры представлений 117, 365  
 Хартри — Фока приближение 22 и д.  
 Химический потенциал 33  
 Холла угол 227  
 — эффект 229

Циклотронная частота 43  
 Циклотронный резонанс 298

Экситон Ванье 186  
 — Френкеля 189  
 Электрон-электронное взаимодействие 22, 48 и д.  
 — — — — посредством обмена виртуальным фононом 316  
 Электрон-фононное взаимодействие 192  
 — — — в полярных кристаллах 200 и д.  
 — — — с акустическими фононами 194 и д.  
 Электроны свободные в магнитном поле 41  
 — — в электрическом поле 39  
 Электропроводность удельная 223 и д.  
 — — в магнитном поле 228  
 Электрохимический потенциал 216  
 Элементарная ячейка 72  
 Элементарные возбуждения 13, 48, 130, 158, 186  
 Энергетическая щель в сверхпроводнике 328  
 Эттингсхаузена эффект 229  
 Эффективное число магнетонов 176  
 Эффективной массы тензор 80