

вернуться к уравнению Шредингера в форме (2.76) и принять, что все коэффициенты a_d имеют нулевой порядок. Затем мы добавим поправки в виде плоских волн как возмущения первого порядка. Если это проделать аккуратно, можно убедиться, что найденные таким образом дополнительные состояния оказываются в соответствующем порядке ортогональными состояниям, полученным по теории возмущений, но построенным на состояниях нулевого порядка — плоских волнах. Мы вернемся к такой процедуре расчета d -состояний, когда будем говорить об экранировании псевдопотенциала в гл. III и при обсуждении атомных свойств в гл. IV.

Теперь, когда мы вычислили с помощью теории возмущений как состояния валентной зоны, так и состояния d -типа, можно непосредственно перейти к расчету свойств. Как было показано выше, чтобы получить самосогласованную плотность заряда, мы должны просуммировать по всем состояниям. Действительно, это было необходимо для нахождения потенциала, который входит в формфактор, показанный на фиг. 65. Такой формфактор можно затем использовать в расчетах большого числа электронных свойств.

Подход теории возмущений к проблеме переходных металлов создает несколько искусственное различие между состояниями k - и d -типа, и соответственно получаемые собственные значения образуют несколько искусственную зонную структуру. Подобным же образом теория возмущений второго порядка в случае простых металлов дает искусственную зонную структуру вблизи граней зоны Бриллюэна; в результате, чтобы получить приемлемые результаты для таких состояний, оказывается необходимым в многоволновом приближении метода OPW диагонализировать некоторую субматрицу гамильтониана. Тем не менее большинство свойств металлов зависит от интегралов по состояниям, и во многих случаях как для простых, так и для переходных металлов можно получить разумные результаты с помощью простой теории возмущений. Более того, мы видели, что в благородных металлах энергия Ферми достаточно далеко отстоит от резонанса, так что электронные свойства можно рассматривать столь же просто, как и в случае простых металлов (коль скоро OPW формфакторы уже получены). В обоих случаях — простых и переходных металлов — отправным пунктом служит уравнение с псевдопотенциалом. Расходимости возникают уже при использовании теории возмущений, но когда теория возмущений отказывает, можно построить и другие альтернативные приближения.

§ 10. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ЖИДКОСТЕЙ

Благодаря периодичности решетки мы смогли построить картину зон и создать основу для рассмотрения как идеальных кристаллов, так и кристаллов с дефектами. В жидкости, однако, всякая трансля-

ционная периодичность исчезает и построенный нами общий подход становится непригодным. Нетрудно, однако, видеть, что приближенные модели, о которых мы говорили в связи с металлами и изоляторами, можно перенести и сюда, что дает возможность рассматривать электронные состояния даже в отсутствие порядка.

1. Простые металлы ¹⁾

Мы уже нашли, что в простых металлах энергии электронов почти такие же, какими они были бы в отсутствие периодического потенциала, создаваемого ионами. Причина этого заключена не в том, что электронные состояния суть плоские волны, а в том, что мы смогли построить ортогонализированные плоские волны, ортогональные к каждому состоянию «сердцевины» каждого иона, и полученные таким образом значения энергии оказались близкими к значениям для свободных электронов.

Мы можем в принципе снова пройти тот же путь и для жидкости. Мы можем, определив положение r_j каждого из N ионов, ортогонализировать затем плоские волны к состояниям «сердцевины» каждого иона, где бы он ни находился. Мы можем снова построить псевдопотенциал для системы, которая запишется как сумма псевдопотенциалов, создаваемых каждым отдельным ионом:

$$W(\mathbf{r}) = \sum_j w(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j),$$

где каждый индивидуальный псевдопотенциал такой же, как и полученный ранее. Для определенности возьмем псевдопотенциал (2.26) из § 5:

$$w(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \sum_t \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \langle \mathbf{k} | w | \mathbf{k} \rangle - \varepsilon_t \right) |t\rangle \langle t|.$$

Мы заменили здесь энергии «сердцевины» E_t в металле значениями ε_t , которые должны быть в свободном атоме; можно с таким же успехом взять значения, усредненные по всей жидкой системе. При плавлении кристалла ничего не меняется, становится только трудным определять положения отдельных ионов.

Перейдем теперь к расчету энергии электронных состояний в различных порядках теории возмущений по псевдопотенциалу. Можно найти прежде всего энергию нулевого порядка, которая есть просто кинетическая энергия свободных электронов, как это было и в идеальном кристалле. Поправка первого порядка есть

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

¹⁾ Довольно разностороннее обсуждение проблемы жидких металлов можно найти в книге [55]. (См. также [75].— *Прим. ред.*)

Если считать псевдопотенциал простым локальным потенциалом, то получим константу, определяющую минимум энергетической зоны. На самом деле, как следует из приведенного выше выражения для псевдопотенциала, член первого порядка зависит от волнового вектора и поэтому вызывает некоторое возмущение зоны свободных электронов. Эта поправка обычно мала и примерно соответствует изменению эффективной массы на несколько процентов.

До сих пор конфигурация ионов никак не входила в расчеты, и наши результаты оставались такими же, как и в случае идеального кристалла. Положения ионов появляются в расчетах, только когда мы переходим ко второму порядку. При этом возникает дополнительный сдвиг энергии, который можно записать в виде

$$E_k^{(2)} = \sum_q S^*(q) S(q) \frac{\langle k | \omega | k+q \rangle \langle k+q | \omega | k \rangle}{\hbar^2/2m(k^2 - |k+q|^2)},$$

как это делалось и для идеального кристалла. Теперь, однако, структурный фактор

$$S(q) = N^{-1} \sum_j e^{-iq \cdot r_j}$$

не равен более сумме дельта-функций в узлах обратной решетки, но имеет конечное значение в каждой точке обратного пространства. К счастью, в наших расчетах фигурирует только амплитуда структурного фактора, которая входит через произведение S^*S . Именно эту структурную функцию можно непосредственно измерить в экспериментах по дифракции рентгеновских лучей или нейтронов. Типичный, измеренный таким образом структурный фактор представлен на фиг. 67. Таким образом, хотя мы не знаем положения каждого иона в жидкости, мы можем экспериментально получить информацию, необходимую для вычисления энергии во втором порядке.

Конечно, не случайно, что структурный фактор, необходимый для наших расчетов, оказывается как раз той величиной, которая непосредственно определяется в дифракционных экспериментах. Энергетическая зонная структура сама как раз и возникает в результате дифракции электронов на совокупности ионов той же конфигурации.

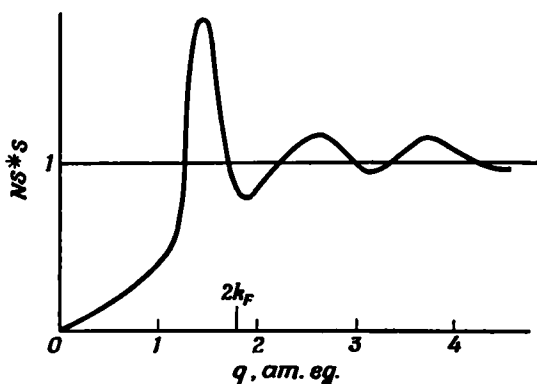
В идеальном кристалле при вычислении энергии используется несколько плоских волн, связанных с небольшим числом векторов обратной решетки. В случае, когда два перемешивающихся состояния почти вырождены, приходится диагонализировать соответствующую субматрицу. В жидкости суммирование по волновым векторам должно быть заменено интегрированием, так как каждый волновой вектор вносит неисчезающий вклад. При интегрировании мы, конечно, будем проходить через такие значения волновых векторов, при которых энергетический знаменатель обращается в нуль.

В этом случае можно просто вычислять интеграл в смысле главного значения и получающаяся энергия как функция волнового вектора не будет сингулярной.

Подобный расчет энергетических зон в жидком металле осуществляется довольно непосредственно. Мы берем экспериментальные структурные факторы и рассчитанные формфакторы и вычисляем интеграл численно. Хотя до сих пор проделано лишь небольшое

Ф и г. 67. Квадрат амплитуды структурного фактора, умноженный на число атомов для алюминия.

Зависимость найдена из данных по рассеянию рентгеновских лучей [60].



число таких расчетов¹⁾, кажется ясным, что в простых металлах возмущение энергетических зон по сравнению с параболическим спектром свободных электронов весьма мало.

Здесь будет уместным поставить вопрос о применимости в данной задаче теории возмущений. Можно ожидать, что если бы мы точно нашли истинные собственные функции электронов, то обнаружили бы, что они весьма мало похожи на ту единственную OPW волну, которая была взята в качестве исходного приближения; действительно, волновой вектор не является для этих состояний хорошим квантовым числом. Тогда становятся сомнительными и дисперсионные кривые, которые мы вычислили.

Тот же аргумент можно выдвинуть в отношении идеального кристалла с одной вакансией, хотя интуитивно ясно, что в этом случае зонные состояния должны образовывать довольно разумную базисную систему. Заметим далее, что, хотя мы увеличили число состояний, с которыми перемешивается одна OPW волна, на множитель порядка полного числа атомов N , мы уменьшили величины матричных элементов, связывающих эти состояния, в $N^{1/2}$ раз по сравнению с их значениями в идеальном кристалле. Следовательно, уменьшение амплитуды волновой функции нулевого порядка должно быть примерно таким же, как и в совершенном кристалле.

¹⁾ Результаты самых последних из таких расчетов приведены в работе [56].

В п. 3 настоящего параграфа мы увидим, каким образом можно сформулировать теорию для жидких металлов более строго, хотя новая формулировка не будет фактически отвергать развиваемые здесь идеи.

2. Изоляторы и полупроводники

Ранее мы уже установили, что метод сильной связи оказывается удобным при описании кристаллических изоляторов. Интересно поэтому проследить, как видоизменится этот подход в случае жидких изоляторов. Для определенности мы рассмотрим зону, возникающую в результате перекрытия $3s$ -функций, локализованных на ионах натрия. В противоположность случаю идеального кристалла мы не можем здесь считать, что интегралы перекрытия имеют некоторые фиксированные значения. Эти значения меняются от иона к иону и зависят от конфигурации ионов, окружающих данный. Тем не менее кажется довольно очевидным, что если зона идеального изолятора достаточно узка по сравнению с расстоянием между атомными уровнями, то суммарный эффект взаимодействий в жидкости должен проявиться в том, что уширенные атомные уровни просто превратятся в размытые зоны. В таком случае мы можем статистически рассчитать это ожидаемое уширение уровней, приняв некоторое распределение для расстояний между соседями.

Мы будем ограничиваться лишь учетом влияния двухчастичных интегралов перекрытия. Их распределение зависит только от парной функции распределения. Эту величину снова можно непосредственно получить из дифракционных экспериментов на жидкости. Хорошо известно, что вероятность найти два атома на расстоянии r (т. е. просто парная функция распределения) есть фурье-образ квадрата амплитуды структурного фактора. Это можно увидеть, если написать

$$S^*(\mathbf{q}) S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N^2} \sum_{i,j} e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{\mathbf{r}} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \right\rangle + \frac{1}{N},$$

где сумма по \mathbf{r} означает суммирование по всем соседям данного атома, и эта сумма должна быть усреднена по всем атомам. Член $1/N$ возникает от слагаемого с $i = j$. Это выражение можно переписать, используя величину $P(r)$ — вероятность найти атом на расстоянии r , отнесенную к единице объема:

$$\left\langle \sum_{\mathbf{r}} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \right\rangle = \int P(r) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} 4\pi r^2 dr.$$

Совершая обратное преобразование, легко выразить $P(r)$ через измеряемый структурный фактор. Расчет энергий электронов, основанный на использовании $P(r)$, проводится довольно непосредственно (см. задачу 29 в настоящей главе).

Рассмотрим, наконец, структуру полупроводников, для которых ширина зон в кристаллическом состоянии сравнима или больше расстояния между зонами. В действительности большинство полупроводников при плавлении становятся металлическими. Таковы, например, жидкие кремний и германий, которые вполне можно рассматривать как простые металлы. Вместе с тем, некоторые полупроводники, как, например, германий, можно получить в аморфном стеклообразном состоянии при осаждении пленок при низких температурах. В этом случае, хотя плотность низкая, как и в полупроводниковой фазе, дальнего порядка в структуре не возникает. Вероятно, отсутствие порядка приводит к высокой плотности ловушек, распределенных в запрещенной зоне. Однако, несмотря на присутствие этих многочисленных ловушек, свойства таких *аморфных полупроводников* весьма похожи на свойства собственного кристаллического полупроводника. После общего обсуждения электронных свойств в гл. III мы рассмотрим более подробно соответствующую электронную структуру и разберем следствия, вытекающие из нее.

3. Описание с помощью одноэлектронных функций Грина ¹⁾

Хотя мы получили, что электронную структуру металлов можно описать в рамках метода, использовавшегося для идеальных кристаллов, интересно рассмотреть и более строгую формулировку. Одноэлектронные функции Грина в последние годы занимают все более и более видное место в теории твердых тел, хотя во многих случаях такие же расчеты с успехом можно выполнить и старыми методами. Таким образом, знакомство с формализмом функций Грина необходимо для понимания текущей литературы. Более того, как мы увидим в случае простых жидких металлов, этот метод позволяет получить более глубокое определение электронной структуры. В настоящем параграфе мы определим одночастичную функцию Грина. Ее связь с классическими гриновскими функциями будет прослежена в приложении, которое помещено в конце параграфа.

Как и раньше, рассматривая жидкости, мы не будем учитывать того факта, что сами ионы движутся. Движение электронов является значительно более быстрым, и с хорошим приближением мы должны получить те же результаты для «замороженной» жидкости, т. е. фиксируя положения ионов в реальной жидкости в некоторый данный момент. Для заданных положений ионов мы можем в принципе записать гамильтониан системы, вводя сумму псевдопотенциалов, относящихся к каждому из ионов. Более того, мы можем также

¹⁾ Этот подход основан на теории, развитой первоначально в работе [57].

вычислить все собственные функции электронов, хотя практически это и невозможно. В одноэлектронном приближении эти собственные функции и собственные значения дают полное описание системы. Зная их, мы можем вычислить любое выбранное нами свойство жидкости. Как мы увидим, функция Грина дает альтернативное описание системы; она содержит ту же информацию, что и собственные функции и собственные значения, и тоже позволяет рассчитать любое свойство. Вместе с тем, разложение функции Грина по теории возмущений легко можно довести до высоких порядков, а вычисление многих свойств с ее помощью оказывается более непосредственным, чем с использованием собственных значений. Эти преимущества достигаются ценой некоторой потери в простоте понимания.

Волновая функция в представлении Шредингера определяется, как обычно, из уравнения

$$H\psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t).$$

Функция Грина есть функция двух пространственных переменных \mathbf{r} и \mathbf{r}' и двух временных переменных t и t' . В этом, пожалуй, заключена основная сложность функции Грина по сравнению с волновой функцией. Две функции Грина, обозначаемые плюсом или минусом, определяются из уравнения

$$\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} - H \mp i\epsilon \right) G_{\pm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t'). \quad (2.86)$$

Производная по времени и оператор Гамильтона действуют на переменные \mathbf{r} и t ; ϵ есть малый действительный параметр, который устремляется к нулю в конце вычислений. Таково формальное определение функции Грина. Сначала мы выпишем решения уравнения (2.86), которые можно проверить подстановкой. Затем мы изучим функцию Грина и увидим, как с ее помощью можно определить свойства системы.

Ограничимся случаем, когда гамильтониан не зависит от времени. Тогда существуют собственные функции гамильтониана $\psi_n(\mathbf{r})$, которым соответствуют собственные значения E_n . Функцию Грина можно выразить через них в виде

$$G_{\pm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') = -\frac{i}{\hbar} \sum_n \psi_n(\mathbf{r}) \psi_n^*(\mathbf{r}') e^{-i(E_n \pm i\epsilon)(t-t')/\hbar} \Theta_{\pm}(t-t'),$$

где Θ — функция, определенная следующим образом:

$$\begin{aligned} \Theta_+(x) &= \begin{cases} 0 & \text{для } x > 0, \\ -1 & \text{для } x < 0, \end{cases} \\ \Theta_-(x) &= \begin{cases} 1 & \text{для } x > 0, \\ 0 & \text{для } x < 0. \end{cases} \end{aligned}$$

Это выражение можно прямо подставить в уравнение (2.86), учитывая, что, по определению Θ -функции, ее производная по времени есть δ -функция. Множитель $\sum_n \psi_n(\mathbf{r}) \psi_n^*(\mathbf{r}')$ есть просто $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, так как ψ_n образуют полную систему. (Это можно проверить, умножив последнее выражение на произвольную функцию $f(\mathbf{r}')$ и интегрируя по \mathbf{r}' . Объемный интеграл по \mathbf{r}' дает просто коэффициенты разложения $f(\mathbf{r}')$ по собственным функциям, а сумма по n сворачивает ряд к значению той же функции в точке \mathbf{r} .) Остальные члены сокращаются, и мы видим, что обе гриновские функции являются решениями (2.86).

Сразу можно заметить, что функция Грина связывает волновую функцию в одной точке и в один момент времени с волновой функцией в некоторой другой точке и в другой момент времени, а именно:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \begin{cases} i\hbar \int G_-(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') \psi(\mathbf{r}', t') d^3r' & \text{для } t > t', \\ -i\hbar \int G_+(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') \psi(\mathbf{r}', t') d^3r' & \text{для } t < t'. \end{cases}$$

Снова интегрирование по \mathbf{r}' дает нам коэффициент разложения волновой функции по собственным функциям в момент t' . Временная экспонента описывает изменение фазы каждого из этих коэффициентов между моментами t' и t , и, наконец, сумма по n собирает в ряд волновую функцию в момент t . Заметим, что функция Грина с индексом «плюс» дает волновую функцию со знаком «минус», если момент времени t был раньше, чем t' , и дает нуль в противоположном случае. Функция Грина с индексом «минус» дает саму волновую функцию, если момент времени t больше, чем t' , и дает нуль в обратном случае. Таким образом, функция Грина характеризует результат интегрирования уравнения Шредингера по времени. Это обстоятельство служит центральным пунктом метода функций Грина; однако здесь мы не будем его использовать непосредственно.

Заметим, что функция Грина для случая, когда гамильтониан H не зависит от времени, есть функция только от разности времен. Поэтому мы можем сразу сделать фурье-преобразование по временной переменной, определив таким образом функцию Грина, зависящую от ω , т. е.

$$G_{\pm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') = \frac{1}{2\pi} \int d\omega G_{\pm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \hbar\omega) e^{-i\omega(t-t')}.$$

Эту новую функцию Грина можно получить непосредственно, выполняя фурье-преобразование (см. задачу 30 в настоящей главе):

$$G_{\pm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \hbar\omega) = \sum_n \frac{\psi_n(\mathbf{r}) \psi_n^*(\mathbf{r}')}{\hbar\omega - E_n \mp i\epsilon}; \quad (2.87)$$

функция (2.87) является решением уравнения

$$(\hbar\omega - H \mp i\varepsilon) G_{\pm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \hbar\omega) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (2.88)$$

Исходя из выражения (2.87), можно показать, что плотность состояний как функция энергии связана со «следом» функции Грина, а именно:

$$\begin{aligned} n(E) &= \frac{1}{2\pi i} \int [G_+(\mathbf{r}, \mathbf{r}; E) - G_-(\mathbf{r}, \mathbf{r}; E)] d^3r = \\ &= \frac{1}{2\pi i} \sum_n \left(\frac{1}{E - E_n - i\varepsilon} - \frac{1}{E - E_n + i\varepsilon} \right) = \frac{\varepsilon}{\pi} \sum_n \frac{1}{(E - E_n)^2 + \varepsilon^2}. \end{aligned} \quad (2.89)$$

Последнее выражение при $\varepsilon \rightarrow 0$ стремится к сумме δ -функций, центрированных на собственных значениях E_n , и поэтому вся сумма выражает плотность состояний.

Это можно легко проверить, интегрируя какой-нибудь один из членов выражения (2.89) по некоторому энергетическому интервалу, скажем от E_1 до E_2 :

$$\begin{aligned} \int_{E_1}^{E_2} n(E) dE &= \frac{1}{\pi} \sum_n \int_{E_1}^{E_2} \frac{\varepsilon dE}{(E - E_n)^2 + \varepsilon^2} = \\ &= \sum_n \frac{1}{\pi} \left[\operatorname{arctg} \left(\frac{E_2 - E_n}{\varepsilon} \right) - \operatorname{arctg} \left(\frac{E_1 - E_n}{\varepsilon} \right) \right]. \end{aligned}$$

При стремлении ε к нулю арктангенсы равны $\pm \pi/2$ в зависимости от того, больше предел интегрирования, чем E_n , или меньше. Таким образом, если n -е состояние лежит в энергетическом интервале $[E_1, E_2]$, то этот член дает вклад в интеграл, равный единице. Если энергия E_n лежит вне интервала, никакого вклада в интеграл не будет. Итак, сумма в выражении (2.89) вносит в интеграл по энергии вклад, равный единице от каждого состояния, попадающего в рассматриваемый энергетический интервал, т. е. является точно плотностью состояний. Зная одну только плотность состояний, уже можно вычислить статистическую сумму, а из нее все термодинамические свойства. Функция Грина дает эту информацию весьма непосредственно.

Для дальнейшего нам удобно провести фурье-преобразование функции Грина по пространственным переменным так же, как мы сделали по временным. Если система трансляционно инвариантна, функция Грина должна зависеть только от $\mathbf{r} - \mathbf{r}'$ и ее можно описать одним фурье-преобразованием, как и в случае временной переменной. Однако ни жидкость, ни твердое тело не обладают полной трансляционной симметрией, поэтому приходится проводить фурье-преобразование по обеим координатам. Запишем функцию Грина в виде

$$G_{\pm}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) = \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} |\mathbf{k}\rangle \langle \mathbf{k} | G_{\pm} | \mathbf{k}'\rangle \langle \mathbf{k}' |,$$

где $|k\rangle$ — нормированная плоская волна, являющаяся функцией g , $\langle k' |$ — комплексно сопряженная плоская волна, являющаяся функцией g' . Фурье-образ функции Грина часто записывают в виде

$$G_{\pm}(k, k'; E) = \langle k | G_{\pm} | k' \rangle = \frac{1}{\Omega} \int d^3r d^3r' e^{-ik \cdot r} G_{\pm}(r, r'; E) e^{ik' \cdot r'}.$$

Особый интерес представляет диагональный член $\langle k | G | k \rangle$. Он снова содержит δ -функцию по энергии и, кроме того, квадрат амплитуды коэффициента разложения каждого состояния по плоским волнам. Таким образом, если все состояния в рассматриваемом энергетическом интервале заполнены, такая функция Грина дает вероятность найти электрон с энергией E и волновым вектором k . Это тесно связано с нашим понятием энергетической зонной структуры, однако функция Грина является хорошо определенной для любой одноэлектронной системы (в том числе и жидкой), в то время как смысл, вкладываемый в энергетическую зонную структуру жидкости, не вполне четок. Мы увидим это яснее, когда попытаемся вычислить саму функцию Грина.

Умножим сначала (2.88) слева на $\langle k |$, а справа на $|k'\rangle$ и вставим в середину $\sum_{k''} |k''\rangle \langle k''|$ (это тождественное преобразование). Тогда

$$\sum_{k''} \langle k | E - H \mp i\varepsilon | k'' \rangle \langle k'' | G_{\pm} | k' \rangle = \delta_{kk'}.$$
 (2.90)

Теперь H содержит оператор кинетической энергии и псевдопотенциал или потенциал. Этот последний мы в дальнейшем будем обозначать через W , причем все наши выкладки останутся справедливыми в случае, когда W — нелокальный псевдопотенциал. Как правило, в литературе фигурирует обозначение V , поскольку там речь идет об обычном потенциале. Заметим, что

$$\left\langle k \left| \frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} \right| k' \right\rangle = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \delta_{kk'}.$$

Для сокращения записи обозначим

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \varepsilon_k.$$

Тогда (2.90) будет иметь вид

$$(E - \varepsilon_k \mp i\varepsilon) \langle k | G_{\pm} | k' \rangle - \sum_{k''} \langle k | W | k'' \rangle \langle k'' | G_{\pm} | k' \rangle = \delta_{kk'}.$$
 (2.91)

Формализм функций Грина особенно удобен при формулировке теории возмущений, рассматривающей потенциал как возмущение. Так мы теперь и поступим. (По сути дела теория многих тел подобным же образом основана на двухэлектронных функциях Грина, когда в качестве возмущения рассматривается взаимодействие между частицами.) Функция Грина нулевого порядка полу-

чается из уравнения (2.91) немедленно, если положить W равным нулю и решить уравнение относительно функции Грина:

$$\langle k | G_{\pm}^0 | k' \rangle = \frac{\delta_{kk'}}{E - \varepsilon_k \mp i\varepsilon}. \quad (2.92)$$

Заметим, что лишь диагональные компоненты $k = k'$ функции Грина нулевого порядка отличны от нуля. Они выражают вероятность найти электрон с волновым вектором k и энергией E . (В этом легко убедиться, интегрируя по E .) В нулевом порядке, как мы видим, неисчезающий вклад соответствует только таким волновым векторам, для которых

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = E.$$

Рассматривая структуру функции Грина, можно заметить, что каждому собственному состоянию системы отвечает полюс. Теперь видно также, для чего нужен малый параметр ε : он сдвигает полюс с действительной оси и указывает нам на то, с какой стороны мы должны обойти этот полюс при интегрировании по энергии.

При $W = 0$ мы имеем свободный электронный газ, и полюсы функции Грина в плоскости (k, E) расположены на линии

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m},$$

которая и определяет зонную структуру свободных электронов.

Рассмотрим теперь разложение функции Грина в ряд теории возмущений. Для простоты мы опускаем индексы \pm и аргумент E , которые одинаковы для каждой функции Грина в наших выражениях. Таким образом мы пишем

$$G(k, k') = G_{\pm}(k, k'; E)$$

и обозначаем индексом «нуль» функцию Грина нулевого порядка (2.92). В этих обозначениях (2.91) примет вид

$$(E - \varepsilon_k \mp i\varepsilon) G(k, k') - \sum_{k''} \langle k | W | k'' \rangle G(k'', k') = \delta_{kk'}. \quad (2.93)$$

Ряд теории возмущений можно записать следующим образом:

$$G(k, k') = G^0(k) \delta_{kk'} + G^0(k) \langle k | W | k' \rangle G^0(k') + \\ + \sum_{k_1} G^0(k) \langle k | W | k_1 \rangle G^0(k_1) \langle k_1 | W | k' \rangle G^0(k') + \dots, \quad (2.94)$$

где в аргументе функции Грина нулевого порядка мы опустили второй волновой вектор, так как оба волновых вектора всегда одинаковы. Справедливость этого разложения можно проверить, подставляя его обратно в (2.93). Функции Грина нулевого порядка, появляющиеся в каждом члене, носят название *пропагаторов*

и дают энергетические знаменатели теории возмущений. Матричные элементы потенциала называются *вершинами*. В теории поля каждый из таких членов можно представить в виде некоторой диаграммы Фейнмана.

Замечательно, что удается систематически записать члены высших порядков в разложении функции Грина в ряд теории возмущений. При этом мы обнаруживаем, что такое разложение фактически очень напоминает простую геометрическую прогрессию, а значит, можно просуммировать весь ряд для $G(k, k)$ во всех порядках. Действительно, вводя Σ как некоторую произвольную функцию волнового вектора и энергии, получаем

$$\frac{1}{E - \varepsilon_k \mp i\epsilon - \Sigma} = \frac{1}{E - \varepsilon_k \mp i\epsilon} \left[1 + \frac{\Sigma}{E - \varepsilon_k \mp i\epsilon} + \frac{\Sigma^2}{(E - \varepsilon_k \mp i\epsilon)^2} + \dots \right] = G^0(k) \{ 1 + G^0(k) \Sigma + [G^0(k) \Sigma]^2 + \dots \}. \quad (2.95)$$

Если мы теперь положим по определению

$$\Sigma(k, E) = \langle k | W | k \rangle + \sum_{k_1 \neq k} \langle k | W | k_1 \rangle G^0(k_1) \langle k_1 | W | k \rangle + \sum_{\substack{k_1 \neq k \\ k_2 \neq k}} \langle k | W | k_1 \rangle G^0(k_1) \langle k_1 | W | k_2 \rangle G^0(k_2) \langle k_2 | W | k \rangle + \dots \quad (2.96)$$

то сразу же найдем, что выражение (2.95) есть точно диагональный элемент функции Грина (2.94). Первый член в (2.95), в котором появляется Σ , дает весь ряд для функции Грина (2.94), за исключением тех членов, в которых один или более волновых векторов промежуточных состояний равны k . Член, пропорциональный Σ^2 , дает все вклады, в которых лишь *одно* из промежуточных состояний есть $|k\rangle$ и т. д. Итак, мы нашли, что функцию Грина можно записать в виде

$$G(k, k) = \frac{1}{E - \varepsilon_k - \Sigma(k, E) \mp i\epsilon}, \quad (2.97)$$

где Σ (ее называют *собственно-энергетической частью*) определяется выражением (2.96). Мы можем таким образом просуммировать все порядки теории возмущений, но, к сожалению, конечный результат содержит величину Σ , для вычисления которой вновь требуется провести суммирование ряда во всех порядках.

Тем не менее если просто вычислить Σ во втором порядке по W и снова подставить этот результат в (2.97), то можно заметить, что фактически это означает суммирование *некоторых* членов разложения функции Грина во всех порядках. На обычном языке теории поля мы бы сказали, что мы просуммировали определенный класс диаграмм во всех порядках. В данной задаче, если мы вычисляем Σ

до второго порядка по псевдопотенциалу, следует ожидать значительного улучшения результатов по сравнению с непосредственным разложением функции Грина до второго порядка по псевдопотенциалу.

В качестве частного примера можно заметить, что если в нашей системе имеется всего лишь два состояния k_a и k_b , которые связаны матричным элементом:

$$\langle k_b | W | k_a \rangle = W'; \quad \langle k_a | W' | k_b \rangle = W'^+$$

(мы положили, кроме того,

$$\langle k_b | W | k_b \rangle = \langle k_a | W | k_a \rangle = 0),$$

то Σ во втором порядке будет иметь вид

$$\Sigma(k_b, E) = \frac{WW'^+}{E - \varepsilon_a \mp i\varepsilon} \quad (2.98)$$

и вместо (2.97) получим

$$G(k_b, k_b) = \frac{E - \varepsilon_a \mp i\varepsilon}{(E - \varepsilon_b \mp i\varepsilon)(E - \varepsilon_a \mp i\varepsilon) - WW'^+}.$$

Хотя мы вычислили Σ только во втором порядке, этот результат точный. Последнее можно показать двумя способами. Во-первых, все члены высших порядков в (2.96) исчезают, так как есть только одно промежуточное состояние. Во-вторых, то, что этот результат точный, можно также видеть, найдя полюсы $G(k_b, k_b)$, т. е. значения параметров, при которых знаменатель обращается в нуль. Приравняв знаменатель нулю, мы получаем секулярное уравнение для 2×2 -матрицы гамильтониана. Мы видим при этом, что суммирование во всех порядках исправляет один дефект обычной теории возмущений, а именно расходимость, которая возникает, если перемешиваются вырожденные состояния.

В этом примере мы считали диагональные элементы равными нулю. Если мы теперь положим их равными \bar{W} , то выражение (2.98) во втором порядке примет вид

$$\Sigma(k_b, E) = \bar{W} + \frac{WW'^+}{E - \varepsilon_a \mp i\varepsilon}$$

и результат уже не будет точным. Однако в этом частном случае мы можем легко записать Σ во всех порядках по W и \bar{W} и, просуммировав геометрические прогрессии, снова получить точный результат (см. задачу 31 в настоящей главе).

Итак, мы видим, что точность результатов второго порядка зависит от нашего выбора начала отсчета энергии и оказывается наибольшей в том случае, когда мы выбрали его так, что

$$\langle k | W | k \rangle = 0.$$

Желательно поэтому при вычислениях делать именно такой выбор. Для расчета Σ во втором порядке в случае жидкого металла мы положили

$$\langle k | W | k + q \rangle \langle k + q | W | k \rangle = S^*(q) S(q) \langle k | w | k + q \rangle \langle k + q | w | k \rangle.$$

Формфакторы известны для большинства металлов, а $S^*(q) S(q)$, как указывалось в п. 1 настоящего параграфа, для жидкости можно непосредственно получить из дифракционных экспериментов. В члены более высоких порядков, которые мы не выписывали, входят комбинации типа

$$S(-q_1 - q_2) S(q_2) S(q_1) \text{ или } S(-q_1 - q_2 - q_3) S(q_3) S(q_2) S(q_1). \dots$$

Их нельзя получить из известных сейчас экспериментов по дифракции. При вычислении Σ до второго порядка используется вся доступная информация о структуре жидкости и отбрасываются лишь члены, о которых ничего не известно. Кроме того, используя второй порядок для Σ при вычислении $G(k, E)$, можно учесть информацию о структуре с максимально возможной полнотой. Таким образом, метод функций Грина дает наилучшую возможность анализа жидких металлов в рамках нашего знания их структуры.

Величина Σ во втором порядке имеет вид

$$\Sigma(k, E) = \sum_q \frac{S^*(q) S(q) \langle k | w | k + q \rangle \langle k + q | w | k \rangle}{E - \varepsilon_{k+q} \mp i\varepsilon}, \quad (2.99)$$

где

$$\varepsilon_{k+q} = \frac{\hbar^2 (k+q)^2}{2m}.$$

Заменим сумму интегралом и вычислим его как функцию E и k . В результате с помощью (2.97) находим диагональную часть функции Грина. При устремлении ε к нулю полюсы стремятся к кривой

$$E = \varepsilon_k + \Sigma(k, E). \quad (2.100)$$

В случае простых жидких металлов расположение полюсов не слишком заметно отличается от дисперсионной кривой, которую мы получили с помощью обычной теории возмущений, так что наш выигрыш не так уж велик. Основной нашей целью было ввести одночастичную функцию Грина и проследить, каким образом она обычно используется в современной теории твердого тела.

Мы показали хорошо определенную процедуру для расчета функции Грина, которая состоит в разложении собственно-энергетической части Σ в ряд теории возмущений. Такие расчеты очень похожи на обычные расчеты по теории возмущений, которые были описаны в параграфе, посвященном простым металлам; это можно видеть и из формул (2.99) и (2.100). Однако мы можем непосред-

ственно использовать функцию Грина для расчета свойств. Выше мы показали, как с помощью функции Грина получают плотность состояний. Зная функции Грина, можно также непосредственно найти и другие свойства, например, пользуясь так называемым *формализмом Кубо* [58], легко вычислить проводимость.

Приложение к теории функций Грина. Мы вкратце опишем классическую функцию Грина и установим ее связь с функциями Грина, используемыми в квантовой механике. (Мы будем следовать здесь Мэтьюзу и Уолкеру [59].)

Рассмотрим некоторый эрмитов дифференциальный оператор L , который входит в неоднородное дифференциальное уравнение

$$Lu(x) - \lambda u(x) = f(x), \quad (2.101)$$

где λ — заданная константа, $f(x)$ — заданная функция, а на $u(x)$ наложены определенные граничные условия. Однородное уравнение может, например, описывать динамику упругих колебаний, тогда $f(x)$ будет приложенной силой или источником.

Определим функцию Грина однородного уравнения следующим образом:

$$LG(x, x') - \lambda G(x, x') = \delta(x - x'), \quad (2.102)$$

где L действует на x , но не на x' , и потребуем выполнения тех же граничных условий, что и раньше.

Подстановкой можно проверить, что

$$G(x, x') = \sum_n \frac{u_n(x) u_n^*(x')}{\lambda_n - \lambda},$$

где u_n — собственные функции:

$$Lu_n(x) = \lambda_n u_n(x).$$

Заметим, что

$$G(x, x') = G^*(x', x).$$

Вычислим функцию Грина, например, для упругих колебаний; для этого нужно решить уравнение (2.101). Умножим обе части его на G и проинтегрируем по x :

$$\int [G(x', x) Lu(x) - \lambda G(x', x) u(x)] dx = \int G(x', x) f(x) dx.$$

Оператор L эрмитов и может действовать налево, приводя, согласно (2.102), к δ -функции. Таким образом,

$$u(x') = \int G(x', x) f(x) dx. \quad (2.103)$$

Итак, зная G , мы можем непосредственно найти решение для любой функции источника. Заметим, что функция Грина зависит как от дифференциального оператора, так и от граничных условий.

В квантовой механике член источника является однородным членом, например возмущающим потенциалом V . Тогда в (2.101) $f(x)$ заменяется на $V(x) u(x)$. Функция Грина остается той же, а выражение (2.103) превращается в интегральное уравнение для $u(x)$:

$$u(x') = \int G(x', x) V(x) u(x) dx.$$

При обычных расчетах рассеяния граничные условия сводятся к требованиям, налагаемым на входящую или выходящую волну. Для каждого случая получается своя функция Грина.

В нашем расчете переменная x включает в себя также время, и мы используем две системы граничных условий: одну, требующую, чтобы решение затухало при $t \rightarrow +\infty$, и другую, требующую, чтобы решение затухало при $t \rightarrow -\infty$.

4. Сопротивление жидких металлов

Обратимся опять к энергетическим уровням системы. Можно было бы в качестве альтернативы описывать эти состояния в рамках теории рассеяния электронов. Это, конечно, можно сделать с помощью функций Грина; в таком случае мы нашли бы, что вероятность рассеяния пропорциональна мнимой части собственной энергии электрона. Будет, однако, проще опять вернуться к зависящей от времени теории возмущений, которую мы использовали при рассмотрении рассеяния электронов на примесях.

Как и раньше, мы рассчитаем рассеяние, рассмотрев псевдопотенциал как возмущение и использовав псевдоволновые функции нулевого порядка (плоские волны.) Теперь мы не можем, как это делали в случае рассеяния на примесях, выделить в матричных элементах члены, ответственные за зонную структуру, и члены, отвечающие наличию дефектов. Такого четкого разделения больше нет, и мы вынуждены писать полный матричный элемент. Это можно сделать таким же образом, как и при вычислении энергии жидких металлов, представляя матричный элемент в виде произведения структурного фактора и формфактора. Результат вполне аналогичен полученному в п. 6 § 8 во втором порядке теории возмущений:

$$P_{k, k'} = \frac{2\pi}{\hbar} S^*(q) S(q) |\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \omega | \mathbf{k} \rangle|^2 \delta(E_{k'} - E_k).$$

Снова все величины, входящие в выражение для вероятности рассеяния, известны. Абсолютные значения квадрата структурного фактора можно прямо получить из эксперимента; они будут примерно такими же, какие даны на фиг. 67. Формфакторы для большинства металлов протабулированы и их можно непосредственно использовать. Интегрирование, выполняемое точно так же, как и в случае рассеяния на примесях, дает полное время рассеяния или время релаксации по импульсу τ . Последнее легко найти:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{mk_F \Omega_0}{4\pi \hbar^3} \int_0^2 NS^*(q) S(q) |\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \omega | \mathbf{k} \rangle|^2 \left(\frac{q}{k_F}\right)^3 d\left(\frac{q}{k_F}\right).$$

Очень интересно, что удалось столь прямо и просто обобщить наши расчеты на случай жидких металлов. Те же физические причины, которые были ответственны за возникновение зонной струк-

туры в идеальном кристалле, вызывают и рассеяние в жидкости. Физически вполне естественно, что этот же структурный фактор должен входить в расчет сопротивления. Он получен в конечном счете из экспериментов по рассеянию нейтронов или рентгеновских лучей в той же системе, которой мы интересуемся при рассеянии электронов.

Может показаться удивительным, что сопротивление жидкого металла оказывается ненамного больше, чем сопротивление идеального кристалла вблизи температуры плавления. Кривая, характеризующая изменение структурного фактора (см. фиг. 67), имеет первый максимум вблизи волнового вектора $2k_F$, отвечающего верхнему пределу интегрирования при расчете вероятности рассеяния. Однако формфактор в этой же области проходит через нуль, так что подынтегральное выражение остается достаточно малым.

К сожалению, расчет сопротивления оказывается весьма чувствительным к точной форме кривой структурного фактора и к положению нуля формфактора. Из-за этого во многих случаях не удалось надежно предсказать наблюдаемое сопротивление жидких металлов¹⁾. С другой стороны, ясно, что нет противоречия между измеряемым сопротивлением и тем, которое получается, если принять, что описанная здесь картина верна. А поэтому нет ничего загадочного и в том, что сопротивление жидких металлов имеет довольно небольшую величину.

ЗАДАЧИ

1. Рассмотрите одномерный кристалл с шестью одинаковыми элементарными ячейками, каждая длиной a , и найдите его зону Бриллюэна. (Используйте периодические граничные условия.)

Предположите теперь, что кристаллический потенциал достаточно мал, так что энергию каждого состояния можно приближенно считать чисто кинетической. Нарисуйте зависимость энергии от волнового вектора в зоне Бриллюэна для первых 12 состояний. Какова блоховская функция u_k для каждого из этих состояний?

Пусть теперь каждая ячейка содержит один атом, который может двигаться только в одном направлении. Предположив, что частоты нормальных мод выражаются в виде произведения волнового вектора на скорость звука (дебаевское приближение), изобразите частоты всех мод как функции волнового вектора в зоне Бриллюэна.

2. Постройте примитивную решетку и зону Бриллюэна для двумерной структуры, образованной правильными шестигульниками, как показано

¹⁾ Сравнение с экспериментом и обсуждение расчета можно найти в работе [21]. Расчет для меди, в котором используется формфактор, следующий из теории псевдопотенциалов для переходных металлов (см. фиг. 65), приводится в работе [49].