

но становится существенной, когда  $q \approx 2k_F$ . Однако для столь больших  $q$  истинная диэлектрическая проницаемость должна быть в любом случае близка к единице. Таким образом, включение самоогласованного поля для обмена не слишком изменяет расчет энергетических зон и вследствие неопределенности в значениях параметров типа параметров Хартри успех от введения этих поправок не очевиден.

Вместо этого можно определить диэлектрическую проницаемость через потенциал, действующий на пробный заряд, помещенный в электронный газ в присутствии слабого внешнего потенциала. Тогда мы учтем лишь прямое кулоновское взаимодействие, а не эффективный потенциал обмена и корреляции. Такая диэлектрическая константа очень заметно отличается от диэлектрической проницаемости Хартри, однако соответствующий потенциал никак не входит в расчет зонной структуры. Возможно, что именно сходство между (3.84) и диэлектрической проницаемостью Хартри как раз и делает обычные расчеты энергетических зон столь точными.

## § 5. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Мы начнем с рассмотрения оптических свойств металлов. Затем будут получены результаты, касающиеся межзонного оптического поглощения и в равной мере пригодные для полупроводников и изоляторов.

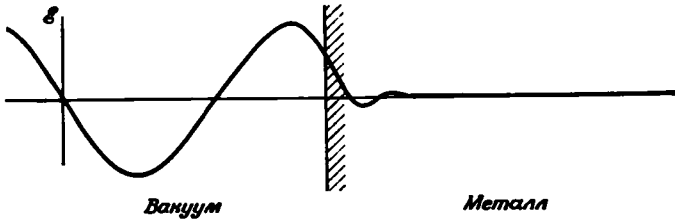
### 1. Проникновение света в металл

Вычисление отклика металла на прохождение световых волн представляет собой трудную кинетическую задачу, что связано в основном с геометрическими сложностями. Даже когда мы рассматриваем плоскополяризованную волну, отражающуюся от полубесконечного металла, распределение полей в металле не так уж просто и правильное вычисление самосогласованного отклика довольно сложно. Мы воспользуемся простой геометрией, показанной на фиг. 94, и обсудим распределение полей и токов внутри металла.

Примем, что в простом металле отклик описывается проводимостью, которая может зависеть от частоты, но не зависит от волнового вектора. Сделав это предположение, мы фактически утверждаем, что поле мало изменяется на средней длине свободного пробега электрона. В конце мы проверим наш результат и увидим, при каких условиях это действительно справедливо. В соответствии с таким предположением ток в некоторой точке можно записать как

$$j = \sigma \mathcal{E}.$$

Токи и поля меняются с частотой  $\omega$ , и проводимость  $\sigma$  может быть функцией  $\omega$ . Эту зависимость мы получим из приближенного решения кинетического уравнения. Сейчас задача состоит в решении уравнений Максвелла. Для поперечного электрического поля, рассматриваемого здесь, не происходит накопления зарядов



Фиг. 94. Схематический график пространственных изменений электрического поля в некоторый момент времени при отражении света от поверхности металла.

и поэтому уравнение Пуассона не дает нам никакой информации. Если нет накопления заряда, то

$$\nabla \mathcal{E} = 0.$$

Уравнения Максвелла приводят к уравнению для векторного потенциала  $A$ :

$$\nabla^2 A - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} A = -\frac{4\pi}{c} j.$$

Замечая, что

$$\mathcal{E} = -\left(\frac{1}{c}\right) \frac{\partial A}{\partial t},$$

находим

$$\nabla^2 \mathcal{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathcal{E} = \frac{4\pi}{c^2} \frac{\partial j}{\partial t}.$$

Если принять, что временные и пространственные изменения определяются множителем  $e^{i(q \cdot r - \omega t)}$ , и заменить  $j$  выражением через электрическое поле, следующим из кинетического уравнения, то мы получим

$$-q^2 \mathcal{E} + \frac{\omega^2}{c^2} \mathcal{E} = -\frac{4\pi i \omega}{c^2} \sigma \mathcal{E}.$$

Это уравнение не имеет таких решений, для которых  $q$  и  $\omega$  были бы действительны одновременно (за исключением случая, когда  $\sigma$  — чисто мнимая величина). Это обстоятельство есть, конечно, отражение того факта, что среда с потерями не может пропускать свет без затухания. Так как отражающийся свет имеет заданную действительную частоту, то решение существует только для комплекс-

ных волновых векторов. Разрешив это уравнение относительно  $q$ , получим

$$q = \frac{\omega}{c} \left( 1 + \frac{4\pi i \sigma}{\omega} \right)^{1/2}. \quad (3.85)$$

Так как  $q$  — величина комплексная, то мы видим, что волна экспоненциально затухает в глубь металла. Величина  $1 + 4\pi i \sigma / \omega$  есть, как уже было показано в (3.39), комплексная диэлектрическая проницаемость, но в данном случае она описывает отклик на колебания поперечного электрического поля. Квадратный корень из нее называется *комплексным показателем преломления*.

Для металла при оптических частотах проводимость  $\sigma$  много больше, чем  $\omega$ , и поэтому под корнем в уравнении (3.85) можно оставить только второе слагаемое. Таким образом, и мнимая, и действительная части  $q$  равны  $\sqrt{2\pi\omega\sigma}/c^2$ . Поле в металле затухает на расстоянии порядка обратной величины действительной части  $q$ . Эта обратная величина называется *классической глубиной скин-слоя*:

$$\delta = \frac{c}{\sqrt{2\pi\omega\sigma}}$$

Теперь мы должны вернуться к вопросу: можно ли считать предположение о медленности изменений поля на средней длине свободного пробега оправданным? В обычных металлах при комнатной температуре длина свободного пробега электронов мала по сравнению с классической глубиной скин-слоя. Таким образом, в большинстве случаев наше предположение оказывается самосогласованным, а решение — справедливым.

С другой стороны, при низких температурах длина свободного пробега может оказаться больше глубины скин-слоя. В этом случае задача становится гораздо более сложной. Попытаемся сначала ввести зависимость проводимости от волнового вектора, как мы это делали при вычислении экранирования. Полученное выражение можно аналитически продолжить в область комплексных волновых векторов и попытаться применить его непосредственно к затухающей в металле волне. Такое решение действительно возможно для электромагнитной волны в металле, однако следует сделать дополнительные предположения. Для распространяющейся плоской волны разумно предполагать, что токи и поля имеют одинаковые координатные зависимости. Для затухающей волны вблизи поверхности металла такое предположение довольно далеко от истины. Присутствие поверхности изменяет, вообще говоря, распределение токов и полей, и для решения кинетической задачи оказывается необходимым вернуться к уравнению Больцмана. Сразу же, однако, можно заметить, что поле ограничивается очень тонким слоем вблизи поверхности. Тогда лишь те электроны, которые движутся почти параллельно поверхности, дадут основной вклад в проводи-

мость. Это приведет к изменению распределения поля близ поверхности; такое явление называется *аномальным скин-эффектом*.

Пиппард [19] предложил качественное рассмотрение этой ситуации, выделив область поверхности Ферми, в которой электроны дают эффективный вклад в ток, и отбросив вклад остальных электронов. Это так называемая *концепция неэффективности*. Расчет эффекта для поверхности Ферми эллипсоидальной формы был выполнен в работе [20]. Оказывается, что отклик системы позволяет измерить кривизну эффективного участка поверхности Ферми, так как именно эта кривизна и определяет число эффективных электронов. Аномальный скин-эффект интересен сам по себе, но его анализ не является целью, которую мы преследуем.

В отсутствие аномального скин-эффекта задача об оптических свойствах делится четко на две части. Для данной частотной зависимости проводимости можно сшить волны, распространяющиеся в пространстве вне материала, с волнами, затухающими в материале. Мы получим точное выражение для коэффициента отражения через комплексную проводимость. Подобным же образом можно вычислить и коэффициент прохождения через тонкую металлическую пленку. Измерение этих двух величин позволяет нам определить как действительную, так и мнимую части проводимости. Эта сторона задачи представляет собой часть классической теории оптических свойств.

Вторая часть задачи состоит в определении комплексной проводимости, исходя из свойств реальных материалов. Этот вопрос входит в сферу физики твердого тела, и именно им мы будем заниматься в дальнейшем.

## 2. Проводимость в оптическом диапазоне частот

В общем случае поглощенная световая энергия выделяется в проводнике в виде джоулева тепла, которое равно произведению тока на электрическое поле в той же точке. Когда мы можем определить локальную проводимость, как это было сделано здесь, ток будет равен произведению проводимости  $\sigma$  на электрическое поле. Джоулево тепло зависит только от компоненты тока, находящейся в фазе с электрическим полем, и поэтому определается лишь действительной частью проводимости. Для действительной части проводимости в случае газа свободных электронов в п. 2 § 4 было получено следующее выражение:

$$\operatorname{Re}[\sigma(0, \omega)] = \frac{\sigma_0}{1 + \omega^2 \tau^2}.$$

Использование этой формулы соответствует теории оптического поглощения Друде и дает хорошее согласие с экспериментом в случае поглощения длинных волн в простых металлах.

Этот результат, конечно, применим только в случае газа свободных электронов. В реальных металлах, а также в полупроводниках и изоляторах нас интересует отклик более сложной системы и требуется более общая формулировка.

Сначала проведем вычисления для системы невзаимодействующих электронов с произвольным спектром одноэлектронных состояний. Здесь оказывается возможным компактное описание состояний системы и, что более важно, простое ее описание в присутствии поля. Введем классическое электрическое поле

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)},$$

где вектор  $\mathcal{E}_0$  постоянен и перпендикулярен  $\mathbf{q}$ , и будем искать отклик в такой же форме. Трудность в случае неоднородной системы, например периодической решетки, заключается в том, что приложенное поле определенного вида вызывает отклики с такой же временной зависимостью, но с пространственной периодичностью системы. Такие токи не дают вклада в поглощение энергии, так как усредненное по пространству произведение  $\mathcal{E} \cdot \mathbf{j}$  окажется в этом случае равным нулю. Тем не менее для взаимодействующих электронов плотность зарядов, созданная этими токами, приводит к возникновению потенциала, который вместе с приложенным полем вызывает переходы между разными электронными состояниями и тем самым приводит к поглощению. Как мы увидим в п. 4 настоящего параграфа, указанный эффект очень мал. Нужно отметить, что эту коварную тонкость очень легко упустить из виду, как это в действительности и было в течение многих лет и часто случается до сих пор. В теории твердого тела с такими деталями следует быть очень осторожным, особенно в тех случаях, когда, казалось бы, хорошая теория не согласуется с экспериментом.

Для невзаимодействующих электронов нет необходимости делать различие между приложенным и полным электрическими полями. Простейший способ учета электромагнитного поля состоит в замене оператора импульса в гамильтониане оператором

$$\mathbf{p} - (-e) \frac{\mathbf{A}}{c}.$$

где  $\mathbf{A}$  — векторный потенциал, равный

$$\mathbf{A}_0 e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$$

и

$$\mathcal{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}.$$

Как и ранее, мы обозначаем заряд электрона через  $-e$ . В интересующих нас ситуациях вектор  $\mathbf{q}$  настолько мал, что им можно всегда пренебречь. Написав часть гамильтониана, соответствующую кинетической энергии, получим, что в первом порядке по полю воздей-

ствие электромагнитной волны на систему описывается гамильтонианом

$$H_1 = -\frac{ie\hbar}{mc} \mathbf{A} \cdot \nabla = -\frac{e\hbar}{m\omega} \mathfrak{E} \cdot \nabla. \quad (3.86)$$

Для возмущения такого вида можно искать отклик системы, используя матрицу плотности, исходя, однако, из одноэлектронных волновых функций  $\psi_k$ , а не из плоских волн:

$$\rho_{k'h'}(t) = \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \psi_{k'}^*(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) \psi_k(\mathbf{r}')$$

и

$$H_{1k'h'} = -\frac{e\hbar}{m\omega} \mathfrak{E} \cdot \int d\mathbf{r} \psi_{k'}^*(\mathbf{r}) \nabla \psi_k(\mathbf{r}).$$

Матричный элемент  $H_{1k'h'}$  без множителя  $\mathfrak{E}$  называется *силой осциллятора* для перехода из  $\psi_k$  в  $\psi_{k'}$ . Использование волновой функции  $\psi_k$  в общем виде позволяет нам рассматривать как изоляторы и реальные металлы, так и газ свободных электронов. Уравнение (3.49) годится и здесь и дает поправку первого порядка к матрице плотности:

$$\rho_{1k'h'} = \frac{f_0(\epsilon_{k'}) - f_0(\epsilon_k)}{\epsilon_{k'} - \epsilon_k - \hbar\omega - i\hbar\alpha} H_{1k'h'}.$$

Здесь  $\epsilon_k$  — энергия состояния с волновой функцией  $\psi_k$ . Гамильтониан  $H_1$  теперь соответствует однородному приложенному полю, хотя сама система в нулевом порядке и неоднородна. Чтобы получить выражение для проводимости, найдем усредненную по пространству плотность тока. В низшем порядке по векторному потенциалу оператор плотности тока равен

$$-\frac{1}{\Omega} \frac{e\hbar}{im} \nabla$$

и в нулевом порядке, т. е. для невозмущенных состояний, тока нет. Поэтому, согласно (3.45), плотность тока определяется выражением

$$\begin{aligned} \langle j \rangle &= \sum_{k, k'} \rho_{k'h'} \left\langle \psi_k \left| -\frac{e\hbar}{im\Omega} \nabla \right| \psi_{k'} \right\rangle = \\ &= -\frac{ie^2\hbar^2}{m^2\omega\Omega} \sum_{k, k'} \frac{f_0(\epsilon_{k'}) - f_0(\epsilon_k)}{\epsilon_{k'} - \epsilon_k - \hbar\omega - i\hbar\alpha} \langle \psi_k | \nabla | \psi_{k'} \rangle \langle \psi_{k'} | \nabla | \psi_k \rangle \cdot \mathfrak{E}. \end{aligned}$$

Отсюда можно немедленно получить формулу для тензора проводимости  $\sigma_{ij}$ , так как

$$\langle j \rangle_i = \sigma_{ij} \mathfrak{E}_j.$$

Мы ищем действительную часть проводимости при  $\alpha \rightarrow 0$ , т. е. мнимую часть суммы, стоящей в выражении для  $\langle j \rangle$ . Вычисляя действительную часть этой суммы (для  $\omega = 0$ ), мы видим, что роль  $\alpha$  сводится к тому, что в той точке, где знаменатель обращается в нуль, интеграл следует брать в смысле главного значения [уравнение (3.53)]. Для вычисления мнимой части учтем, что благодаря энергетическому знаменателю выражение под знаком суммы ведет себя как дельта-функция. Чтобы убедиться в этом, заметим, что величина

$$\text{Im} \left[ \frac{f_0(\varepsilon_{k'}) - f_0(\varepsilon_k)}{\varepsilon_{k'} - \varepsilon_k - \hbar\omega - i\hbar\alpha} \right] = i\hbar\alpha \frac{f_0(\varepsilon_{k'}) - f_0(\varepsilon_k)}{(\varepsilon_{k'} - \varepsilon_k - \hbar\omega)^2 + \hbar^2\alpha^2}$$

имеет резкий пик при

$$\varepsilon_{k'} - \varepsilon_k - \hbar\omega = 0.$$

Кроме того,

$$\int_a^b \frac{\hbar\alpha dx}{x^2 + (\hbar\alpha)^2} = \text{arctg} \frac{x}{\hbar\alpha} \Big|_a^b \rightarrow \pi,$$

если  $b/\hbar\alpha$  велико, а  $a/\hbar\alpha$  — большая и отрицательная величина. Таким образом, когда  $\hbar\alpha$  стремится к нулю, весь вклад в интеграл по энергиям дает в основном та область, где энергетический знаменатель обращается в нуль, и этот интеграл равен  $\pi$ , умноженному на оставшиеся сомножители. Итак, мы видим, что действительная часть проводимости определяется выражением

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} \text{Re} \sigma_{ij} = \frac{\pi e^2 \hbar^2}{m^2 \omega \Omega} \sum_{k', k} [f_0(\varepsilon_{k'}) - f_0(\varepsilon_k)] \times \\ \times \langle \psi_k | \nabla_i | \psi_{k'} \rangle \langle \psi_{k'} | \nabla_j | \psi_k \rangle \delta(\varepsilon_{k'} - \varepsilon_k - \hbar\omega).$$

Этот результат можно записать в более удобном виде, используя тот факт, что

$$f_0(\varepsilon_{k'}) - f_0(\varepsilon_k) = f_0(\varepsilon_{k'}) [1 - f_0(\varepsilon_k)] - f_0(\varepsilon_k) [1 - f_0(\varepsilon_{k'})].$$

Так как сумма берется по всем  $k$  и  $k'$ , то их можно поменять местами в той сумме, где стоит первое слагаемое последнего выражения. Тогда мы получим

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} \text{Re} \sigma_{ij} = \frac{\pi e^2 \hbar^2}{m^2 \omega \Omega} \sum_{k', k} f_0(\varepsilon_k) [1 - f_0(\varepsilon_{k'})] \times \\ \times [-\langle \psi_k | \nabla_i | \psi_{k'} \rangle \langle \psi_{k'} | \nabla_j | \psi_k \rangle + \delta(\varepsilon_{k'} - \varepsilon_k - \hbar\omega) - \delta(\varepsilon_{k'} - \varepsilon_k + \hbar\omega)]. \quad (3.87)$$

Это есть так называемая *формула Кубо — Гринвуда* [21, 22] для действительной части проводимости, поскольку ее можно найти как одноэлектронное приближение точной формулы, полученной Кубо и Гринвудом.

Такая форма записи удобна для понимания физической сути. Действительная часть проводимости определяет переходы и поглощение энергии, и полученный результат можно понять, рассматривая эти процессы. Вклад в проводимость возникает от состояний  $k$  и  $k'$ , которые связаны матричным элементом возмущения (3.86), причем состояние  $k$  должно быть занятым электроном, а состояние  $k'$  — свободным. Вклад данного перехода в проводимость положителен, если

$$\varepsilon_{k'} = \varepsilon_k + \hbar\omega,$$

т. е. происходит поглощение фотона. Если же

$$\varepsilon_{k'} = \varepsilon_k - \hbar\omega,$$

т. е. происходит испускание фотона, то вклад от такого слагаемого отрицателен. (Заметим, что величина  $-\langle \psi_k | \nabla_i | \psi_{k'} \rangle \langle \psi_{k'} | \nabla_j | \psi_k \rangle$  при  $i = j$  положительна; это легко проверить, проинтегрировав любой из матричных элементов по частям.)

Формула (3.87) — весьма общее выражение для проводимости, приложимое к широкому классу систем. Она применяется даже при вычислениях поглощения света атомными системами, хотя в этом случае энергетический спектр дискретен, и для того, чтобы можно было пользоваться энергетической дельта-функцией, приходится вводить пакет по частотам света. Особый интерес представляет ее использование для различных типов твердых тел.

### 3. Простые металлы

Как хорошо известно, свободный электрон не может поглотить один фотон. Это невозможно, так как при таком поглощении не могут одновременно выполняться законы сохранения энергии и импульса. Такое утверждение в равной мере справедливо как для нерелятивистских, так и для релятивистских электронов. Этот факт отражен в уравнении (3.87), где, как легко заметить, матричный элемент  $\langle \psi_{k'} | \nabla | \psi_k \rangle$  обращается в нуль при  $k' \neq k$ , если волновые функции — плоские волны. Поглощение Друде, рассмотренное раньше, оказалось возможным благодаря рассеивающим центрам, которые могут отнимать импульс при поглощении. Подобным же образом, когда имеется периодический кристаллический потенциал, решетка может отнять импульс и разрешить поглощение. В обоих случаях, если пользоваться теорией возмущений, что обычно и делаем, дополнительный потенциал можно представить с помощью псевдопотенциала. Обратимся теперь к решению этой проблемы.

Как было показано при обсуждении экранирования псевдопотенциала, метод решения состоит в получении выражения для интересующего нас свойства (в данном случае это проводимость) через волновые функции и энергии с последующим вычислением



этих функций и энергий, основывающимся на теории псевдопотенциала. Здесь выражение для проводимости задается соотношением (3.87). Сначала мы займемся вычислением матричных элементов. Все, что будет делаться, очень похоже на вычисление экранирования. В первом порядке для псевдопотенциала (напомним, что оператор проектирования порядка  $W$ ) имеем

$$\psi_h = (1 - P) \varphi_h = |k\rangle - P|k\rangle + \sum_q \frac{|k+q\rangle \langle k+q|W|k\rangle}{\varepsilon_h - \varepsilon_{h+q}}$$

и

$$\psi_h^* = \varphi_h^* (1 - P) = \langle k'| - \langle k'|P + \sum_{q'} \frac{\langle k'+q'|W|k'\rangle^* \langle k'+q'|}{\varepsilon_{h'} - \varepsilon_{h'+q'}}.$$

Мы должны вычислить  $\langle \psi_{h'} | \nabla | \psi_h \rangle$  в первом порядке по  $W$ . Слагаемые типа  $PW$  появляются лишь во втором порядке и потому их можно опустить. Как и в случае расчета экранирования, слагаемое порядка  $P^2$  требует специального рассмотрения. Оно дается выражением

$$\langle k' | P \nabla P | k \rangle = \sum_{\alpha, \beta} \langle k' | \alpha \rangle \langle \alpha | \nabla | \beta \rangle \langle \beta | k \rangle.$$

Матричный элемент  $\langle \alpha | \nabla | \beta \rangle$  можно переписать из книги Шиффа [23] в виде

$$\langle k' | P \nabla P | k \rangle = \sum_{\alpha, \beta} -\frac{m}{\hbar} (\varepsilon_\alpha - \varepsilon_\beta) \langle \alpha | \mathbf{r} | \beta \rangle \langle k' | \alpha \rangle \langle \beta | k \rangle.$$

Если все состояния внутренних оболочек  $s$ -типа, то этот матричный элемент обращается в нуль. Если это и не так, то в пределе малого радиуса внутренних оболочек он оказывается малым, поскольку величина  $\langle \alpha | \mathbf{r} | \beta \rangle$  порядка радиуса внутренних оболочек. Таким образом, у нас имеется основание для того, чтобы пренебречь этим слагаемым как поправкой более высокого порядка. В результате остается лишь матричный элемент

$$\begin{aligned} \langle \psi_{h'} | \nabla | \psi_h \rangle &= ik' \left( \frac{\langle k' | W | k \rangle}{\varepsilon_h - \varepsilon_{h'}} - \langle k' | P | k \rangle \right) - \\ &- ik \left( \frac{\langle k | W | k' \rangle^*}{\varepsilon_h - \varepsilon_{h'}} + \langle k' | P | k \rangle \right). \end{aligned}$$

Сравнивая его с соотношением (3.71), мы видим, что выражение в первой скобке имеет вид сопряженного псевдопотенциала:

$$\frac{\langle k' | W | k \rangle}{\varepsilon_h - \varepsilon_{h'}} - \langle k' | P | k \rangle = \frac{\langle k' | W^+ | k \rangle}{\varepsilon_h - \varepsilon_{h'}}.$$

Выражение во вторых скобках можно свернуть подобным же образом, используя уравнение (3.62) для  $W$ :

$$\frac{\langle k | W | k' \rangle^*}{\epsilon_k - \epsilon_{k'}} + \langle k' | P | k \rangle = \frac{\langle k' | W | k \rangle}{\epsilon_k - \epsilon_{k'}}.$$

Наконец, отметим, что вклад в оптическую проводимость (3.87) дают лишь такие начальные и конечные состояния, для которых

$$|\epsilon_{k'} - \epsilon_k| = \hbar\omega$$

(вычисляя матричный элемент, мы пренебрегаем отличием между разностью энергий в нулевом порядке и действительной разностью энергий), так что

$$|\langle \psi_{k'} | \nabla | \psi_k \rangle| = \frac{1}{\hbar\omega} |k' \langle k' | W^+ | k \rangle - k \langle k' | W | k \rangle|. \quad (3.88)$$

Если  $W$  — простой потенциал, то в этом случае  $W$  и  $W^+$  совпадают друг с другом и выражение (3.88) можно упростить:

$$|\langle \psi_{k'} | \nabla | \psi_k \rangle| \approx \left| \frac{(k' - k)}{\hbar\omega} \langle k' | W | k \rangle \right|. \quad (3.89)$$

Этот результат получен в приближении почти свободных электронов [24]. Тем не менее точное выражение (3.88) может изменить результат вдвое [25] и улучшить согласие с экспериментом.

Уравнения (3.87) и (3.88) правильно учитывают влияние статического псевдопотенциала на оптическую проводимость. Их можно использовать и для неупорядоченных структур, где псевдопотенциал вызывает рассеяние. Расчет приводит к результату Друде. Эти уравнения можно также использовать для нахождения влияния периодического потенциала, который приводит к появлению межзонного поглощения, возникающего как в металлах, так и в полупроводниках и изоляторах.

Сначала кратко рассмотрим рассеивающий псевдопотенциал, чтобы сопоставить формулу Кубо — Гринвуда и результат решения кинетического уравнения. Для этого нужно выразить время рассеяния через параметры соотношений (3.87) и (3.88). Это легко сделать, если  $\hbar\omega$  гораздо меньше расстояния между поверхностью Ферми и как начальным, так и конечным состояниями. (Неучтенные вследствие сделанного нами допущения эффекты представляют собой поправки к приближению времени релаксации в кинетической теории.) В этом случае разницей между  $W$  и  $W^+$  можно пренебречь и становится справедливым соотношение (3.89) для матричного элемента. Разность волновых векторов входит в проводимость в квадрате, и для изотропной системы, если частота достаточно мала и можно пренебречь разницей модулей векторов  $k$  и  $k'$ , можно

написать

$$(k_x - k'_x)^2 = \frac{1}{3} |k - k'|^2 = \frac{2k^2 (1 - \cos \theta)}{3}.$$

Через  $\theta$  обозначен угол между  $k$  и  $k'$ .

Суммирование по всем  $k'$  приводит именно к той формуле, включая даже множитель  $(1 - \cos \theta)$ , которую мы получили ранее для времени релаксации, входящего в проводимость. Отличие состоит лишь в том, что дельта-функция по энергиям содержит энергию  $\hbar\omega$ , которой можно пренебречь по сравнению с энергией Ферми. Заметим, что пренебрежение разностью энергий начального и конечного состояний, сделанное нами дважды, становится совершенно верным, если устремить  $\hbar$  к нулю, и, следовательно, находится в соответствии с классическим рассмотрением, приводящим к формуле Друде.

Тем не менее мы должны удерживать эту разность энергий в функциях распределения, фигурирующих в выражении (3.87). При абсолютном нуле величина  $f_k (1 - f_{k'})$  отлична от нуля лишь в энергетическом интервале  $\hbar\omega$ . Таким образом, в сумме по  $k$  мы получим множитель  $n(E) \hbar\omega$ . Для газа свободных электронов он равен  $3N \hbar\omega / 2E_F$ . С учетом всех этих обстоятельств находим

$$\sigma(\omega) = \frac{Ne^2}{m\omega^2\tau}. \quad (3.90)$$

Напомним, что выражение Друде для проводимости имеет вид

$$\frac{Ne^2\tau}{(1 + \omega^2\tau^2)m}.$$

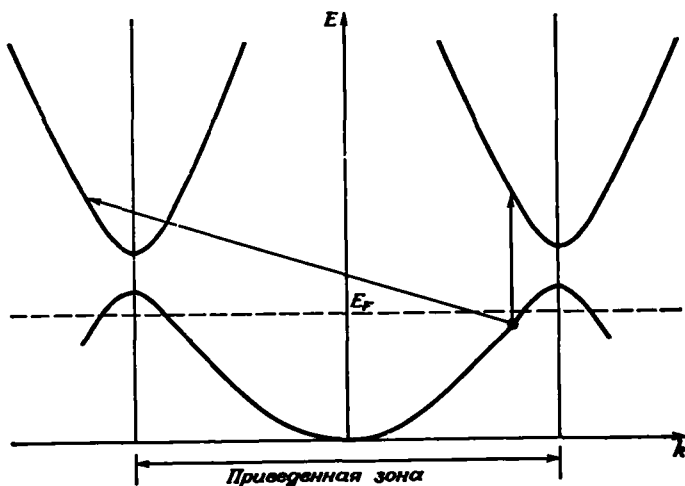
Но наши вычисления были проведены в наинизшем порядке по  $1/\tau$ , и формула Друде в том же приближении дает выражение (3.90). Путь, выбранный нами для получения результата Друде, весьма сложен, однако он показывает общую применимость уравнения (3.87), выявляет, какие пренебрежения соответствуют приближению времени рассеяния, и устанавливает соответствие между различными используемыми подходами.

#### 4. Межзонное поглощение

К возникновению поглощения может приводить и псевдопотенциал идеального кристалла. Для щелочных металлов этот факт составляет основу теории межзонного поглощения.

Если разность  $k' - k$  не равна вектору обратной решетки, матричный элемент в уравнении (3.88) в идеальном кристалле равен нулю. Следовательно, возможны переходы лишь между состояниями, отличающимися на вектор обратной решетки. Наше рассмотрение здесь основано на схеме расширенных зон, в которой

волновые векторы, нумерующие состояния, пробегают все обратное пространство. Для других систем может быть более удобным использование схемы приведенной зоны. В этом случае равенство  $k' = k$  вектору обратной решетки означает, что переходы могут происходить лишь между состояниями, обладающими одним и тем же волновым вектором *в приведенной зоне*, но отвечающими различным энергетическим зонам. Даже в щелочных металлах легче понять поглощение, используя приведенную зону, как это показано на фиг. 95. Эту фигуру можно рассматривать как одномерный аналог либо



Фиг. 95. Межзонное оптическое поглощение в щелочном металле, рассматриваемое в схеме расширенных зон как одновременное поглощение фотона и брэгговское отражение.

В приведенной зоне этот процесс можно рассматривать как вертикальный переход между зонами.

как диаграмму энергетических зон вдоль линии, перпендикулярной ближайшей грани зоны Бриллюэна щелочного металла. Изменение волнового вектора на вектор обратной решетки в схеме расширенных зон отвечает «вертикальному» переходу в приведенной зоне.

В щелочных металлах поверхность Ферми лежит, как это показано на фигуре, в первой зоне, так что существует минимальная энергия фотона, с которой начинается поглощение. Она называется *краем поглощения*. Заметим, что вблизи края поглощения энергетическая зона близка к зоне свободных электронов. Искажения, возникающие из-за конечного значения псевдопотенциалов, ограничиваются в основном областью вблизи граней зоны Бриллюэна. Таким образом, в уравнении (3.87) для проводимости можно воспользоваться энергией свободного электрона. Этот факт подтвер-

ждается экспериментально. Края межзонного поглощения близки к порогам, предсказываемым теорией свободных электронов. Эти процессы проявляются как дополнительное поглощение при энергиях порядка нескольких электронвольт, т. е. в той области, где поглощение Друде становится малым.

Интенсивность поглощения можно вычислить, воспользовавшись формулой Кубо — Гринвуда (3.87). Учет грани зоны Бриллюэна, соответствующий вектору обратной решетки  $\mathbf{q}$ , дает дополнительный вклад в проводимость, связывая занятое состояние  $\psi_{\mathbf{k}}$  с незанятым состоянием  $\psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}$ .

Суммирование по состояниям сложно, и мы для упрощения воспользуемся приближением (3.89) для силы осциллятора. Тем не менее следует отметить, что, используя (3.89) вместо точного выражения (3.88), можно ошибиться в 2 раза, а то и больше [25]. Взяв систему координат с осью  $z$ , расположенной вдоль вектора электрического поля световой волны, мы увидим, что в поглощение входит лишь одна компонента тензора проводимости  $\sigma_{33}$ . Из соотношений (3.87) и (3.89) следует

$$\operatorname{Re} \sigma_{33} = \sum_{\mathbf{q}} \frac{\pi e^2 q^2 \cos^2 \varphi}{m^2 \omega^3 \Omega} \sum_{\mathbf{k}} f_0(\varepsilon_{\mathbf{k}}) [1 - f_0(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})] \times \\ \times |\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \mathcal{W} | \mathbf{k} \rangle|^2 [\delta(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \hbar\omega) - \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}} + \hbar\omega)],$$

где  $\varphi$  — угол между  $\mathbf{q}$  и вектором электрического поля. Таким образом, мы выразили проводимость в виде суммы по всем векторам обратной решетки.

Сосредоточим теперь внимание на каком-нибудь одном из них. При нулевой температуре функция  $f_0(\varepsilon_{\mathbf{k}})$  не равна нулю лишь при  $\mathbf{k} < \mathbf{k}_F$ , и в щелочных металлах энергии  $\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}$  всех конечных состояний, в которые совершается переход, лежат выше энергии Ферми, т. е.

$$[1 - f_0(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})] = 1.$$

Кроме того, при  $\omega > 0$  только первая  $\delta$ -функция дает вклад в сумму. И наконец, мы возьмем локальное приближение псевдопотенциала, т. е. будем считать, что  $\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \mathcal{W} | \mathbf{k} \rangle$  не зависит от  $\mathbf{k}$ . Такое предположение согласуется с использованием выражения (3.89) для матричных элементов, однако результат будет верен лишь полуколичественно. Итак, имеем

$$\operatorname{Re} \sigma_{33} = \sum_{\mathbf{q}} \frac{\pi e^2 q^2 \cos^2 \varphi}{m^2 \omega^3 \Omega} |\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \mathcal{W} | \mathbf{k} \rangle|^2 \sum_{\mathbf{k} < \mathbf{k}_F} \delta(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \hbar\omega).$$

Теперь легко провести суммирование по  $\mathbf{k}$ . Используя в выражении для дельта-функции энергии нулевого приближения, что, как мы видели, справедливо для щелочных одновалентных металлов,

получаем

$$\begin{aligned} \Sigma &\equiv \sum_{k < k_F} \delta(\epsilon_{k+q} - \epsilon_k - \hbar\omega) = \\ &= \frac{2\Omega}{(2\pi)^3} \int 2\pi\delta \left[ \frac{\hbar^2}{2m} (2kq \cos\theta + q^2) - \hbar\omega \right] \sin\theta d\theta k^2 dk, \end{aligned}$$

где  $\theta$  — угол между  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{q}$ . Интегрирование проводится по занятым состояниям и его результат не равен нулю, лишь если

$$\hbar\omega \geq \frac{\hbar^2}{2m} (q^2 - 2k_F q), \quad (3.91)$$

так как в противном случае дельта-функция лежит вне области интегрирования. Это и дает край поглощения, который можно было получить и из рассмотрения фиг. 95.

Сначала проведем интегрирование по углам. Результат этого интегрирования при заданном  $k$  будет отличен от нуля, если область интегрирования включает точку, где аргумент дельта-функции обращается в нуль, т. е.

$$k > \frac{q}{2} - \frac{m\omega}{\hbar q} \quad (3.92)$$

и

$$k > -\frac{q}{2} + \frac{m\omega}{\hbar q}. \quad (3.93)$$

Неравенство (3.93) может быть удовлетворено лишь для фотонов высоких энергий, так что вблизи края поглощения это условие выполняется. Неравенство же (3.92) ограничивает область, дающую вклад в интеграл по  $k$ , энергиями, лежащими вблизи края поглощения. Таким образом, после выполнения интегрирования по углам получаем

$$\Sigma = \frac{\Omega m}{2\pi^2 \hbar^2 q} \int_{q/2 - m\omega/\hbar q}^{k_F} k dk = \frac{\Omega m}{4\pi^2 \hbar^2 q} \left[ k_F^2 - \left( \frac{q}{2} - \frac{m\omega}{\hbar q} \right)^2 \right], \quad (3.94)$$

если выполнено соотношение (3.91), т. е. если правая часть соотношения (3.94) положительна. Это приводит нас к следующему выражению для проводимости:

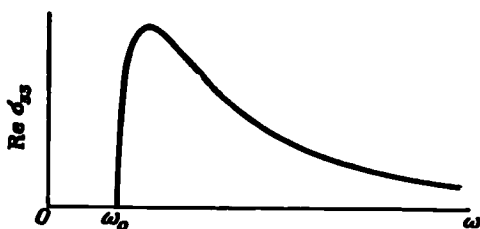
$$\operatorname{Re} \sigma_{33} = \sum_{[q]} \frac{e^2 q}{4\pi m \hbar^2 \omega^3} |\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle|^2 \cos^2 \varphi \left[ k_F^2 - \left( \frac{q}{2} - \frac{m\omega}{\hbar q} \right)^2 \right], \quad (3.95)$$

где суммирование ведется по всем значениям  $\mathbf{q}$ , удовлетворяющим условию (3.91). Вклад от одного вектора обратной решетки показан на фиг. 96, и его надлежит добавить к выражению для проводимости Друде.

Наш результат можно считать лишь полуколичественным из-за приближенного рассмотрения псевдопотенциала. Кроме того, мы допускали ошибку, так как основывались на формуле для невзаимодействующих электронов. Хопфилд [26] указал на то, что в слабом решеточном потенциале эффекты электрон-электронного взаимодействия можно учесть, сделав простое изменение выражения (3.95). Безусловно, мы включили бы часть вклада

Ф и г. 96. График действительной части оптической проводимости, возникающей из-за межзонного поглощения около грани зоны в щелочном металле.

Вклады от каждой грани зоны следует добавить к выражению для проводимости Друде и тем самым получить полную оптическую проводимость.  $\omega_0$  — частота, отвечающая краю поглощения.



от электрон-электронного взаимодействия, если бы воспользовались экранированным псевдопотенциалом. Для локального псевдопотенциала можно записать матричный элемент в уравнении (3.95) через незэкранированный псевдопотенциал  $W^0$ , воспользовавшись статической диэлектрической проницаемостью:

$$|\langle k+q | W | k \rangle|^2 \rightarrow \frac{|\langle k+q | W^0 | k \rangle|^2}{|\epsilon(q, 0)|^2}. \quad (3.96)$$

Хопфилд показал, что точный учет электрон-электронного взаимодействия приводит к выражению (3.95), в котором, однако, нужно совершить замену

$$|\langle k+q | W | k \rangle|^2 \rightarrow \frac{|\langle k+q | W^0 | k \rangle|^2}{|\epsilon(q, \omega)|^2},$$

а не ту, которая определяется соотношением (3.96). Экранирование псевдопотенциала в этом случае дает тот же результат, как если бы псевдопотенциал осциллировал во времени с частотой света. Эта поправка к межзонному поглощению мала, так как диэлектрическая проницаемость в любом случае при интересующих нас  $q$  близка к единице (обычно в пределах 25%).

Уравнение (3.95) дает качественную картину вблизи края межзонного поглощения в щелочных металлах с ошибкой приблизительно в 4 раза. Использование нелокального псевдопотенциала уменьшает расхождение до 2 раз. Напомним, что ошибка может возникать из-за произвольности в выборе псевдопотенциала или из-за той неточности, которая возникает вследствие вычисления  $\sigma_{33}$  в наименьшем порядке по псевдопотенциалу. Как было показано в п. 1 § 5 гл. II, эти два источника ошибок эквивалентны.

Выражение (3.95) непосредственно применимо и к жидким металлам [25]. Сумму по всем векторам обратной решетки следует

заменить интегралом по всем волновым векторам  $q$ , а вместо  $|\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle|^2$  нужно подставить

$$S^*(q) S(q) |\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | w | \mathbf{k} \rangle|^2.$$

Аналог межзонного поглощения в твердом теле возникает здесь из-за характерных для жидкости пиков в  $S^*(q) S(q)$ . Кроме того, вычисление автоматически приводит и к выражению для проводимости Друде с временем рассеяния, обусловленным свойственным жидкости беспорядком.

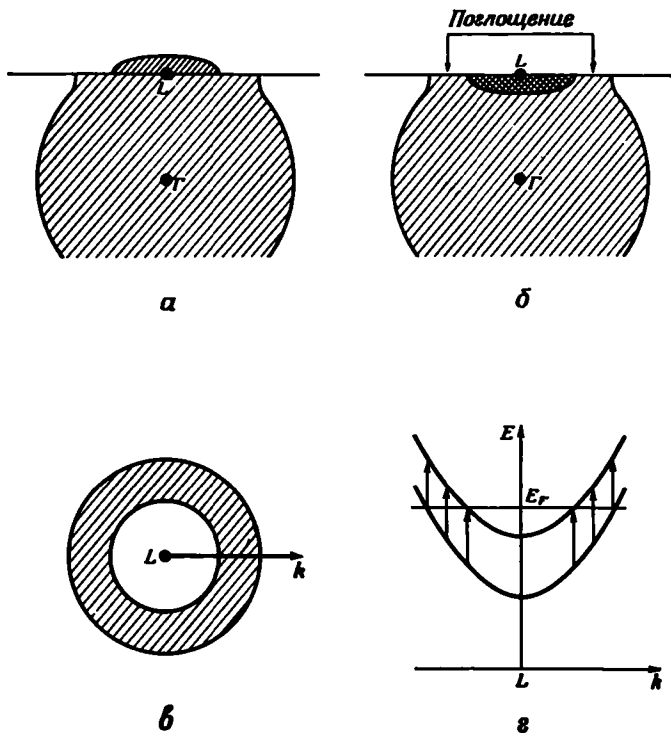
В случае поливалентных металлов межзонное поглощение имеет совершенно другой вид. Переходы, идущие с тех граней зоны Бриллюэна, которые не пересекаются поверхностью Ферми, по-прежнему описываются соотношением (3.95). Для тех же переходов, которые происходят с граней зоны Бриллюэна, пересекаемых поверхностью Ферми, требуется специальное рассмотрение.

В этом случае поглощения в симметричных точках, как правило, не возникает. Анализ несколько усложняется из-за геометрии. Можно рассмотреть простейший случай, когда поверхность Ферми, найденная в приближении слабой связи, частично перекрывает грани зоны Бриллюэна, как это показано на фиг. 97. На фиг. 97, *a* изображена поверхность Ферми в схеме расширенных зон, а на фиг. 97, *б* — в схеме приведенной зоны Бриллюэна. Межзонное поглощение идет лишь тогда, когда в нижней зоне состояния заняты, а в верхней — свободны. Если в точке  $L$  обе зоны заняты, то поглощения в этой точке не происходит. Оно, однако, может возникнуть на грани зоны, в области, отмеченной на фиг. 97, *б*. Если смотреть прямо на грань зоны, то видно, что эта область имеет форму круговой ленты, лежащей на грани зоны. Поглощение может иметь место и дальше в зоне Бриллюэна. Однако здесь энергетические зоны быстро расходятся, и поэтому край поглощения определяется величиной запрещенной зоны при волновых векторах, лежащих в области этой ленты. Изучая зонную структуру простых металлов, мы видели, что запрещенная зона в этой области равна просто удвоенному значению соответствующего  $OPW$  формфактора (для простых металлов с одним атомом на элементарную ячейку). Поэтому край поглощения будет находиться при энергии, равной удвоенному формфактору для граней зоны Бриллюэна, пересекаемых поверхностью Ферми. Легко получить зависимость проводимости от частоты вблизи края поглощения [27]. Она имеет вид

$$\text{Im } \sigma_{33} = \frac{A}{(\hbar\omega - 2|\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle|)^{1/2}} \quad \text{для } \hbar\omega > 2|\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | W | \mathbf{k} \rangle|,$$

где  $A$  — константа. В противоположность одновалентным металлам в данном случае положение края поглощения чувствительно к величине самого псевдопотенциала и поэтому вычисления менее надежны.





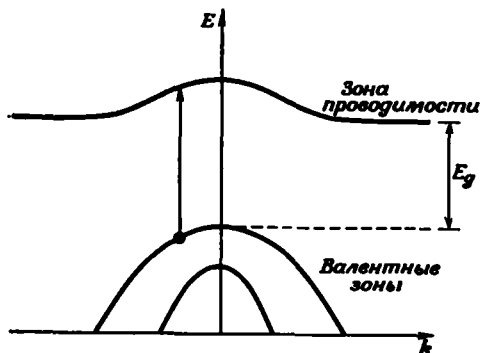
Фиг. 97. *a* — занятые состояния в поливалентном металле, где поверхность Ферми пересекает брэгговскую плоскость.  
*б* — поверхность Ферми в схеме приведенной зоны.  
 Меззонное оптическое поглощение связано с электронным переходом между состояниями с одним и тем же волновым вектором в приведенной зоне и может происходить только в областях, где состояния в одной зоне заняты, а в другой пусты.  
*в* — пересечение поверхности Ферми с брэгговской плоскостью, определяющее область минимума энергии поглощения.  
*г* — энергетические зоны в разрезе и разрешенные переходы.

Межзонное поглощение такого типа должно обычно иметь место в поливалентных металлах и давать метод прямых экспериментальных измерений ОРВ формфакторов. Похоже, что эта картина подтверждается оптическими свойствами алюминия, однако интерпретация оптического поглощения в других простых металлах еще не закончена <sup>1)</sup>.

В полупроводнике с малым числом носителей (или в изоляторе) любая зона либо заполнена, либо пуста, и в этом случае возможно лишь межзонное поглощение. Представления, использованные нами при анализе межзонного поглощения в металлах, а также формула Кубо — Гринвуда остаются справедливыми и здесь.

<sup>1)</sup> См. в связи с этим работу [48]. — *Прим. ред.*

В этом случае энергетические зоны естественно описывать в схеме приведенных зон, причем из соображений симметрии следует, что переходы должны быть вертикальными, как это показано на фиг. 98. Тем не менее вычисления здесь оказываются гораздо



Ф и г. 98. Схематическое изображение энергетических зон в полупроводнике, поясняющее вертикальный переход.

Заметим, что все вертикальные переходы требуют энергии, большей, чем энергетическая щель  $E_g$  между этими зонами.

более сложными. Во-первых, мы теперь не имеем простой аналитической формы для зон, а во-вторых, не так-то просто вычислить силу осциллятора

$$\langle \psi_k^{(n)} | \nabla | \psi_k^{(m)} \rangle$$

для переходов между состояниями двух зон с номерами  $n$  и  $m$ . Хотя детальные вычисления и сложные, качественное поведение проводимости легко понять.

Если разность энергий между вершиной валентной зоны и дном зоны проводимости равна  $E_g$ , то никакого поглощения не может быть, пока частоты меньше  $\omega_g = E_g/\hbar$ . В этой области частот кристалл прозрачен. Если вычислить полную диэлектрическую проницаемость (а не мнимую ее часть, пропорциональную действительной части проводимости), то соответствующие виртуальные переходы приведут к действительной диэлектрической проницаемости, отличной от единицы, поэтому отличным от единицы окажется и коэффициент преломления. Мы обнаружим, что при таких низких частотах свет преломляется, но не поглощается.

Пусть теперь частоты превышают  $\omega_g$ . Рассмотрим полупроводник, в котором минимум зоны проводимости и максимум валентной зоны находятся в различных точках зоны Бриллюэна. Этот случай показан на фиг. 98 и имеет место в германии и кремнии. При значениях  $\hbar\omega$ , лишь слегка превышающих  $E_g$ , мы по-прежнему не получим никакого оптического поглощения, обусловленного вертикальными переходами. Позднее мы вернемся к возможным механизмам неvertикальных переходов.

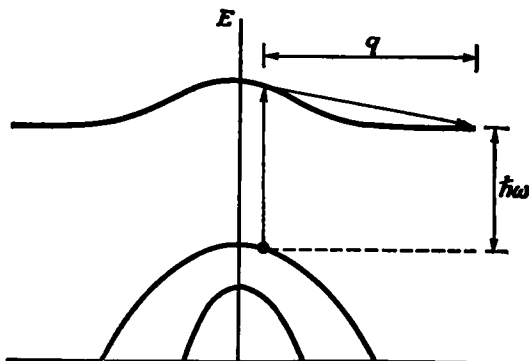
При еще более высоких частотах станут возможны прямые переходы, что приведет к поглощению с ярко выраженной структу-

рой. Можно, например, рассмотреть поглощение из-за вертикальных переходов в центре зоны. Заметим, что матричный элемент, фигурирующий в соотношении (3.87), т. е. сила осциллятора, имеет тот же вид, что и матричные элементы, входящие в теорию  $k \cdot p$  возмущений. Зная симметрию волновых функций различных зон в точке  $\Gamma$ , можно определить, является ли соответствующий переход разрешенным или запрещенным. Если переход разрешен, можно ожидать, что при соответствующей энергии находится либо край поглощения, либо в поглощении возникает особенность какого-нибудь другого типа. Если, например, энергетическая щель уменьшается при удалении от точки  $\Gamma$ , то следует ожидать резкого падения поглощения при энергии, соответствующей ширине запрещенной зоны в точке  $\Gamma$ . Во всяком случае, следует ожидать особенностей в оптической проводимости, связанных с наличием запрещенной зоны в симметричных точках, так что изучение оптических свойств представляется идеальным методом исследования зонной структуры полупроводников. К сожалению, во многих случаях структура поглощения обусловлена не энергетическими зонами вблизи симметричных точек (см., например, [28]), а большими областями обратного пространства, где зоны почти параллельны. Так же обстояло дело в обсуждавшемся нами случае межзонного поглощения в поливалентных металлах, и тенденция к параллельности зон в полупроводниках, возможно, в конечном счете имеет ту же причину. Экспериментальное изучение оптического поглощения в полупроводниках, несомненно, дает информацию об энергетических зонах, но интерпретация этих результатов трудна и часто неоднозначна.

Обсуждая межзонное поглощение, мы считали переходы вертикальными, как того требует трансляционная симметрия. Это предположение следует отбросить, если электрон в процессе перехода вызывает колебания решетки. Такой переход называется *непрямым*, и его можно рассматривать как процесс второго порядка, в котором электрон совершает виртуальный вертикальный переход и затем испускает фотон (квант колебаний решетки) и переходит в конечное состояние. Этот процесс показан на фиг. 99. Энергия фонона обычно меньше 0,1 эВ, т. е. мала по сравнению с энергией фотона, так что основная роль фонона заключается в передаче импульса. Непрямые переходы разрешены при всех энергиях, превышающих величину щели  $E_g$ . Ввиду того что матричный элемент для процесса испускания (или поглощения) фонона зависит от температуры, интенсивность непрямого поглощения у края зависит от температуры и при низких температурах может стать очень малой.

Статические дефекты также могут забирать импульс и отчасти снимать требование вертикальности перехода. Действительно, именно такие переходы фактически учитываются в формуле Кубо — Гринвуда, когда мы выводим из нее выражение для проводимости

Друде (однако в этом случае речь шла о неvertикальных *внутризонных* переходах). Следует также отметить, что оптическое поглощение часто происходит вблизи поверхности кристалла, поэтому естественно ожидать, что и поверхность может забирать импульс



Ф и г. 99. Непрямой переход, показанный как виртуальный вертикальный переход с последующим излучением фонона.

$\hbar\omega$  — энергия поглощенного фотона (если мы пренебрегаем малой энергией фонона) и  $q$  — волновой вектор испущенного фонона.

в процессе перехода. Возможны также случаи, когда неvertикальные переходы происходят из-за электрон-электронных взаимодействий, что находится за пределами используемого нами одноэлектронного приближения. В любом из этих случаев, которые не включают колебания решетки, переходы называются *неvertикальными*. Несмотря на эти возможности, во многих случаях оказывается, что наблюдаемое межзонное оптическое поглощение хорошо согласуется с предположением о вертикальности переходов.

Межзонное поглощение возникает также в переходных и благородных металлах и обусловлено наличием в них *d*-зон. Во многих случаях эти зоны совершенно плоские и могут давать резкое поглощение. Из-за этого экспериментальные спектры можно с одинаковым успехом интерпретировать как на основе представлений о вертикальных, так и неvertикальных переходах. В благородных металлах имеется сильное поглощение, которое, как полагают, вызвано переходами из *d*-зоны в зону проводимости. Это поглощение в голубой части спектра ответственно за красноватый цвет как меди, так и золота.

### 5. Фотоэлектрическая эмиссия

Интерпретация спектров оптического поглощения представляется очень трудной задачей ввиду того, что не существует способа, который помог бы определить, какая часть зонного спектра ответственна за наблюдаемый край поглощения, если не считать тех случаев, когда зонная структура очень проста или известна полностью и с большой точностью. Изучение фотоэлектрической эмиссии сильно сужает круг различных возможностей <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> См., например, статьи [29, 30].

Если энергия возбужденного электрона превышает энергию электрона, покоящегося в вакууме вне образца, то имеется конечная вероятность того, что этот электрон вылетит из образца. Этот эффект и называется фотоэлектрической эмиссией. Измеряя энергию такого электрона, кроме энергии перехода

$$\hbar\omega = \varepsilon_{k'} - \varepsilon_k$$

можно найти и энергию конечного состояния  $\varepsilon_{k'}$ . Это помогает связать край поглощения со специфическими чертами зонной структуры и, давая нам в руки вторую переменную  $\varepsilon_{k'}$ , позволяет получить гораздо более детальную информацию, чем та, которую нам дают одни лишь оптические свойства.

При анализе данных о фотоэмиссии возникает дополнительная неопределенность, связанная с необходимостью знать зависимость вероятности излучения возбужденного электрона от  $k$  и номера зоны. Даже если пренебречь этим осложнением, интерпретировать данные по электронной эмиссии без упрощающих предположений трудно. Наиболее сильное упрощение состоит в предположении о том, что сила осциллятора  $\langle \psi_{k'} | \nabla | \psi_k \rangle$  совершенно не зависит от  $k$  и  $k'$ . Это предположение среди прочих является основным для неперпендикулярных переходов. Если это предположение сделано, то уравнение (3.87) для проводимости принимает вид

$$\operatorname{Re} \sigma = \frac{A}{\omega} \sum_{k, k'} \delta(\varepsilon_{k'} - \varepsilon_k - \hbar\omega),$$

где  $A$  — константа. В связи с соотношением (3.87) уже говорилось, что процесс проводимости можно представлять себе как суперпозицию переходов или процессов поглощения. Поэтому мы можем определить парциальную проводимость  $\sigma(\varepsilon', \omega)$  так, что  $\sigma(\varepsilon', \omega) d\varepsilon'$  представляет собой вклад в проводимость (при заданной частоте  $\omega$ ) от возбуждения электронов в интервал энергий  $d\varepsilon'$ . Ясно, что

$$\sigma(\varepsilon', \omega) = \frac{A}{\omega} n(\varepsilon') \sum_k \delta(\varepsilon_{k'} - \varepsilon_k - \hbar\omega),$$

где  $n(\varepsilon')$  — плотность состояний на единицу энергии в твердом теле. Но

$$\sum_k \delta(\varepsilon_{k'} - \varepsilon_k - \hbar\omega) = \int n(\varepsilon) \delta(\varepsilon - \varepsilon' + \hbar\omega) d\varepsilon = n(\varepsilon' - \hbar\omega).$$

Тогда

$$\sigma(\varepsilon', \omega) = \frac{A}{\omega} n(\varepsilon') n(\varepsilon' - \hbar\omega).$$

Для этого очень грубого приближения парциальная проводимость  $\sigma(\varepsilon', \omega)$ , которая пропорциональна числу электронов с энергией  $\varepsilon'$ , эмиттированных светом частоты  $\omega$ , пропорциональна

произведению начальной и конечной плотностей состояний, т. е.  $n(\epsilon')$   $n(\epsilon' - \hbar\omega)$ . Экспериментально найденную вероятность эмиссии, представляющую собой функцию  $\epsilon'$  и  $\omega$ , можно использовать для раздельного определения как плотности занятых электронами состояний  $[n(\epsilon' - \hbar\omega)]$ , так и плотности незанятых состояний  $[n(\epsilon')]$ .

Однако предположение о том, что сила осциллятора — константа, настолько произвольно и маловероятно, что величину  $n(\epsilon)$ , определенную таким образом, обычно называют *оптической плотностью состояний*, как бы напоминая, что эта величина может иметь очень малое отношение к истинной плотности состояний.

## 6. Центры окраски и принцип Франка — Кондона

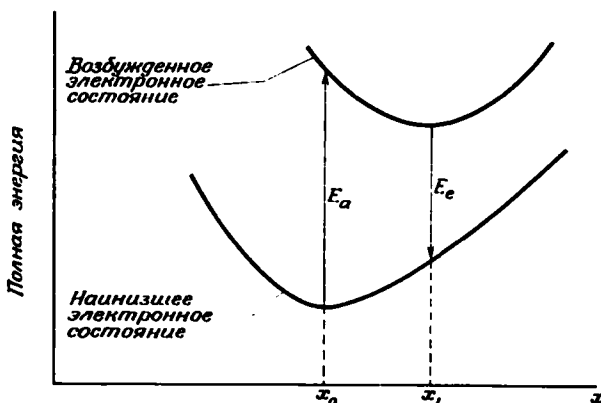
Наше обсуждение было в основном посвящено поглощению в идеальных кристаллах. В металлах эффекты, связанные с электронами проводимости, а в некоторых случаях и с электронами  $d$ -зоны, смазывают те эффекты, которые связаны с дефектами или примесями. В изоляторах же, которые прозрачны в определенных интервалах длин волн, присутствие примесей и дефектов становится весьма ощутимым.

Элементарная теория поглощения примесями в изоляторах очень проста. Электронные состояния, связанные с этими примесями, очень похожи на состояния свободных атомов, хотя здесь могут возникать их расщепления и сдвиги, обусловленные кристаллическим полем. Поэтому поглощение электронами в примесных состояниях следует рассматривать как соответствующее поглощение свободными атомами. Такие примеси, как золото в кристаллах, прозрачных в его отсутствие, приводят к резким линиям поглощения и яркой их окраске. Мы еще вернемся к рассмотрению примесных состояний, когда будем говорить о лазерах.

Оптическое поглощение, связанное с дефектами, такими, как вакансии в изоляторах, изучается весьма широко. Оно дало нам один из самых первых способов изучения кристаллических дефектов. Наиболее известными из таких дефектов являются  $F$ -центры в щелочно-галогидных кристаллах. Этот центр представляет собой вакансию в узле, который должен занимать атом галоида. Отсутствие отрицательного иона создает положительный потенциал, достаточный, чтобы связать электрон. Такая вакансия вместе со связанным электроном и образует  $F$ -центр. Первое возбужденное состояние  $F$ -центра находится на 1—2 эВ выше основного состояния и вызывает легко наблюдаемую полосу поглощения при этой энергии. Подобным образом дивакансии и другие дефекты вызывают возникновение полос характеристического поглощения. Изучение этих дефектов с помощью оптических измерений и других

методов представляет собой самостоятельную задачу<sup>1)</sup>, но это не то, что нас будет интересовать в дальнейшем.

$F$ -центры, однако, прекрасно иллюстрируют детали электрон-решеточного взаимодействия, столь важные для физики твердого тела, что нам следует их обсудить. Хотя поглощение  $F$ -центрами происходит при частотах около 2 эВ, частота последующего излучения отвечает уже только 1 эВ. Переизлучение при более низкой энергии называется *флюоресценцией*, а сдвиг частоты — *стоксовским*



Ф и г. 100. Зависимость полной энергии  $F$ -центра от локального искажения решетки  $x$ .

Если решетка релаксирует после поглощения энергии  $E_a$ , то энергия излучения  $E_e$  будет меньше  $E_a$ .

*сдвигом*. Этот эффект становится понятным, если учесть искажения решетки около центра. Сначала мы дадим качественное его рассмотрение, а затем изучим ситуацию более детально.

Будем характеризовать искажение решетки единственным параметром  $x$ , который может быть величиной радиального смещения. Некоторое время будем считать эту величину классической переменной. Можно полагать вычисленное значение энергии наиболее низколежащего состояния функцией параметра решеточного искажения  $x$ . Мы получим полную энергию (включая упругую энергию искажения) как функцию  $x$  в виде, показанном на фиг. 100. Основное состояние системы соответствует наиболее низколежащему электронному состоянию, причем величина  $x$  равна значению  $x_0$ , при котором полная энергия имеет минимум. Подобным образом можно построить первое возбужденное электронное состояние, энергия которого также есть функция  $x$ . Из-за взаимодействия между электроном и окружением следует ожидать, что минимум энергии возбужденного состояния будет иметь место при другом значении  $x = x_1$ , что также показано на фиг. 100.

<sup>1)</sup> См., например, [31].

Поместим систему в основное состояние с  $x = x_0$  и включим поле излучения. Суть принципа Франка — Кондона заключается в том, что электронные переходы, изображенные на фиг. 100, происходят вертикально. Основная причина этого следующая: электрон такой легкий и быстрый, что переход происходит до того, как ионы могут сдвинуться или изменить свою скорость. Таким образом, для перехода требуется энергия фотона  $E_a$ , показанная на фиг. 100. Однако, если возбужденное состояние является достаточно долгоживущим, можно ожидать, что решетка сдвинется так, что  $x$  станет равным  $x_1$  до того, как произойдет излучение. Испускание снова будет вертикальным, и испущенный фотон будет обладать энергией  $E_s$ , которая, как легко видеть, всегда меньше  $E_a$ .

Это хорошо объясняет стоксовский сдвиг. Однако, как бы мы ни полагались на принцип Франка — Кондона и ни пытались защищать его, обязательно встает вопрос: *Насколько быстро происходит переход?* Этот же вопрос появляется в эффекте Мессбауэра, в туннелировании через поляризующуюся среду и во многих других явлениях. Однако поставленный вопрос не имеет смысла даже в принципе, до тех пор пока нет хорошо определенного экспериментального ответа. Он может быть хорошо определен с помощью эксперимента, и, конечно, таковым может служить оптическое поглощение. Таким образом, на вопрос о том, насколько быстро происходит переход, можно ответить, только решив сначала всю задачу.

Мы сделаем это, описав квантовомеханически электрон и решетку, когда вычислим вероятность перехода. Выберем простой, насколько это возможно, гамильтониан, который тем не менее содержит существенную для нашей задачи физику. Этот гамильтониан включает в себя  $H_{e1}$  — кинетическую энергию электронов и их потенциальную энергию в невозмущенной решетке ( $x = 0$ ). Кроме того, он включает решеточный гамильтониан  $H_{lat}$ , состоящий из упругой энергии, пропорциональной  $x^2$ , и кинетической энергии решетки, пропорциональной  $\dot{x}^2$ .  $H_{lat}$  есть просто гамильтониан гармонического осциллятора с координатой  $x$ .

Теперь мы должны ввести связь между электроном и искажением, так как именно она является причиной стоксовского сдвига. Эта связь должна зависеть от  $x$  и от энергии (или состояния) электрона. Простейшим слагаемым такого типа служит  $-\mu H_{e1}x$ , где  $\mu$  — константа. Такой выбор является довольно произвольным, но, как будет видно в дальнейшем, ведет к кривым типа показанных на фиг. 100.

Наконец, введем гамильтониан  $H_g$ , связанный с электрическим полем возбуждающего света и зависящий от электронных координат (или импульсов), однако пренебрежем взаимодействием света с искажением решетки. (Действительно, такого взаимодействия



не будет, если рассматриваемое искажение имеет инверсионную симметрию.) Чтобы рассматривать задачу о скорости перехода корректно, мы должны ввести пакет по световым частотам, чтобы уничтожить фигурирующую в выражении для вероятности перехода дельта-функцию. Однако мы будем искать только поправочные множители и поэтому не должны беспокоиться об этом.

Постулированный таким образом гамильтониан есть

$$H = H_{el} + H_{lat} - \mu H_{el} x + H_g.$$

Сначала рассмотрим задачу без электрического поля, чтобы найти невозмущенные состояния, а затем введем  $H_g$ , как возмущение, чтобы вычислить вероятность переходов между уровнями. На первом этапе мы покажем, что невозмущенные уровни без электрического поля отвечают фиг. 100.

Волновые функции системы суть функции положения электрона  $r$  и параметра искажения  $x$ . Однако для простого гамильтониана их можно разделить:

$$\Psi(r, x) = \psi(r) \phi(x), \quad (3.97)$$

так что, действуя на (3.97) гамильтонианом

$$H' = H - H_g,$$

получаем

$$H' \Psi(r, x) = E_{el} \psi(r) \phi(x) + \psi(r) H_{lat} \phi(x) - \mu E_{el} \psi(r) x \phi(x), \quad (3.98)$$

где  $E_{el}$  — собственное значение энергии электрона, т. е.

$$H_{el} \psi(r) = E_{el} \psi(r).$$

В правой части уравнения (3.98) можно написать

$$(E_{el} + E_{lat}) \psi(r) \phi(x),$$

если

$$(H_{lat} - \mu E_{el} x) \phi(x) = E_{lat} \phi(x). \quad (3.99)$$

Уравнение (3.99), которое уже не содержит электронной координаты, решается просто. Гамильтониан  $H_{lat}$  — гамильтониан гармонического осциллятора, включающий потенциальную энергию, которую можно записать в виде  $\kappa x^2/2$ . Добавочное слагаемое  $-\mu E_{el} x$  просто сдвигает начало координат в выражении для потенциальной энергии:

$$\frac{\kappa x^2}{2} - \mu E_{el} x = \frac{\kappa (x - \mu E_{el}/\kappa)^2}{2} - \frac{(\mu E_{el})^2}{2\kappa}. \quad (3.100)$$

Таким образом, собственные функции уравнения (3.99) представляют собой волновые функции гармонического осциллятора, центрированного около точки  $x = \mu E_{el}/\kappa$ , а собственные значения суть

$$\hbar \omega_{lat} \left( n + \frac{1}{2} \right) - \frac{(\mu E_{el})^2}{2\kappa},$$

где  $\omega_{\text{lat}}$  — классическая частота гармонического осциллятора и  $n$  — квантовое число. Итак, мы нашли собственные состояния гамильтониана  $H'$ :

$$\begin{aligned} H' \psi(r) \varphi_n \left( x - \frac{\mu E_{e1}}{\kappa} \right) &= \\ &= \left[ E_{e1} - \frac{(\mu E_{e1})^2}{2\kappa} + \hbar \omega_{\text{lat}} \left( n + \frac{1}{2} \right) \right] \psi(r) \varphi_n \left( x - \frac{\mu E_{e1}}{\kappa} \right). \end{aligned}$$

Теперь можно привести наши результаты в соответствие с фиг. 100. Пусть два наименьших собственных значения  $E_{e1}$  суть  $E_0$  и  $E_1$ . Из потенциала, который нам дает выражение (3.100), видно, что минимальные полные энергии для этих состояний находятся соответственно при  $x_0 = \mu E_0 / \kappa$  и  $x_1 = \mu E_1 / \kappa$ . В квантовомеханическом рассмотрении мы вместо классической координаты  $x$  будем рассматривать зависящую от  $x$  волновую функцию. Система осталась той же самой, изменился лишь метод ее описания.

За оптическое поглощение ответственны переходы, в результате которых электрон из состояния  $\psi_0$  попадает в состояние  $\psi_1$ . Возьмем основное состояние системы  $\psi_0(r) \varphi_0(x - x_0)$  в качестве начального и рассмотрим переходы во все возбужденные состояния  $\psi_1(r) \varphi_n(x - x_1)$ . Полезно провести сначала выкладки для случая, когда постоянная электрон-решеточной связи  $\mu$  равна нулю. Тогда  $x_0 = x_1$  и полные энергии равны

$$E_{e1} + \hbar \omega_{\text{lat}} \left( n + \frac{1}{2} \right).$$

Матричный элемент перехода есть

$$\langle \psi_1(r) \varphi_n(x) | H_{\mathcal{G}} | \psi_0(r) \varphi_0(x) \rangle.$$

Так как  $H_{\mathcal{G}}$  действует только на электронные координаты, мы можем выполнить интегрирование по  $x$  непосредственно, и так как из-за ортонормированности волновых функций гармонического осциллятора

$$\langle \varphi_n(x) | \varphi_0(x) \rangle = \delta_{n0},$$

переходы идут лишь в те состояния, в которых решетка находится в основном состоянии. Конечно, все будет совсем не так, если  $H_{\mathcal{G}}$  зависит от  $x$ . Тогда станет возможным поглощение света непосредственно самой решеткой. Однако, так как мы не интересуемся в настоящий момент вкладом решетки в поглощение, соответствующее слагаемое в гамильтониане можно опустить. Таким образом, остается матричный элемент

$$\langle \psi_1(r) | H_{\mathcal{G}} | \psi_0(r) \rangle,$$

как раз такой, который определял бы поглощение, если бы искажения решетки были бы невозможны. Кроме того, энергетическая

дельта-функция принимает вид

$$\delta(E_1 - E_0 - \hbar\omega).$$

Этот результат был получен в отсутствие связи. Теперь мы займемся изменениями, вносимыми взаимодействием электрона с деформацией.

Снова в качестве начального состояния выберем основное состояние, волновая функция которого имеет вид

$$\psi_0(\mathbf{r}) \varphi_0(x - x_0),$$

а в качестве волновой функции конечного состояния возьмем

$$\psi_1(\mathbf{r}) \varphi_n(x - x_1).$$

Мы можем снова вычислить матричный элемент, проделав сначала интегрирование по  $x$ :

$$\begin{aligned} & \langle \psi_1(\mathbf{r}) \varphi_n(x - x_1) | H_{\mathcal{G}} | \psi_0(\mathbf{r}) \varphi_0(x - x_0) \rangle = \\ & = \langle \psi_1(\mathbf{r}) | H_{\mathcal{G}} | \psi_0(\mathbf{r}) \rangle \langle \varphi_n(x - x_1) | \varphi_0(x - x_0) \rangle. \end{aligned}$$

Первый сомножитель тот же, что и раньше, но теперь интегрирование по  $x$  не приводит к  $\delta_{n0}$ . Переходы возможны в такие конечные состояния, в которых решетка находится на любом колебательном уровне. Энергетическая дельта-функция принимает вид

$$\delta(E'_1 - E'_0 - \hbar\omega + \hbar\omega_{\text{lat}}n),$$

где  $E'_0$  и  $E'_1$  — электронные энергии, сдвинутые на величину, подобную сдвигу энергии полярона:

$$E'_i = E_i - \frac{(\mu E_i)^2}{2\kappa}.$$

Если мы вычислим поглощение как функцию частоты приложенного электрического поля, то увидим, что пики поглощения имеются как при «бесфононной» энергии

$$\hbar\omega = E'_1 - E'_0,$$

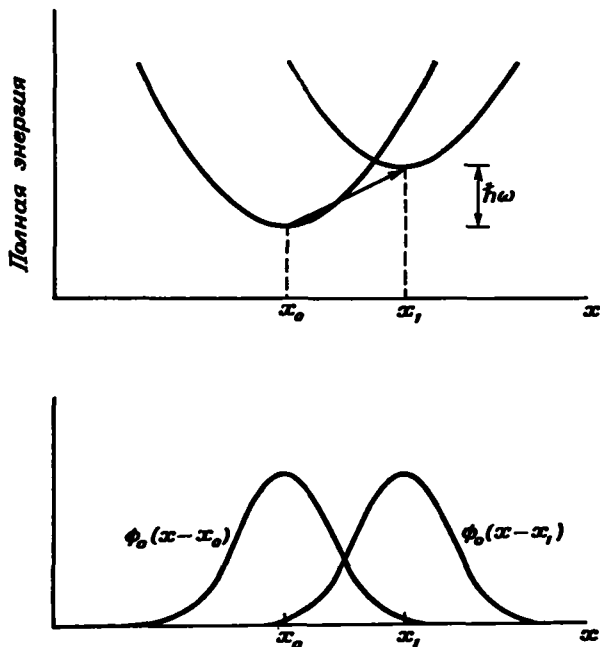
так и при энергиях, больших этой на  $n\hbar\omega_{\text{lat}}$ . Относительная амплитуда каждого пика дается величиной

$$|\langle \varphi_n(x - x_1) | \varphi_0(x - x_0) \rangle|^2.$$

Чтобы провести связь с данной раньше качественной картиной, мы должны рассмотреть эти относительные амплитуды.

Рассмотрим сначала переход с  $n = 0$ . Это переход из основного состояния в наименьшее возбужденное состояние, и он соответствует

классической картине перехода, отмеченного стрелкой на фиг. 101. Такой переход, который мы исключали раньше, теперь разрешен, но его вероятность уменьшена на множитель, равный квадрату интеграла перекрытия сдвинутых волновых функций гармонического осциллятора. Физическая интерпретация этого уменьшения



Ф и г. 101. Зависимость классической энергии от искажения решетки показана на верхней части фигуры вместе со схематическим представлением перехода с  $n = 0$ .

Соответствующие волновые функции гармонического осциллятора показаны на нижней части фигуры.

Для выбранных здесь параметров квадрат интеграла перекрытия равен

$$|\langle \Phi_0(x-x_0) | \Phi_0(x-x_1) \rangle|^2 = 0,2,$$

так что искажение уменьшает вероятность соответствующего перехода в 5 раз.

совершенно ясна. Протяженность волновой функции гармонического осциллятора порядка амплитуды нулевых колебаний решетки. Переход может произойти, только если эти нулевые колебания обеспечат деформацию, необходимую, чтобы создать конечное состояние с характерным для него искажением решетки. Если это искажение мало или велика амплитуда нулевых колебаний, вероятность перехода будет близка к той, которая имеется в системе без вызванного электроном искажения решетки. Соответственно вероятность перехода в состояние с  $n \neq 0$  будет мала из-за того, что волновые функции соответствующих осцилляторных состояний

почти ортогональны. В терминах медленных и быстрых переходов, обсуждавшихся ранее, нам следует сказать, что этот переход медленный.

Интересно отметить, что в самом общем случае сумма квадратов сил осциллятора по всем конечным состояниям не изменяется при изменении формы конечных состояний, так как они вместе с начальным состоянием образуют полную систему. Это легко показать, просуммировав квадрат силы осциллятора по всем возможным конечным состояниям  $\Psi_f$ , отличным от начального состояния  $\Psi_0$ :

$$\sum_f' \langle \Psi_0 | H_{\mathcal{G}} | \Psi_f \rangle \langle \Psi_f | H_{\mathcal{G}} | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | H_{\mathcal{G}} H_{\mathcal{G}} | \Psi_0 \rangle - \\ - \langle \Psi_0 | H_{\mathcal{G}} | \Psi_0 \rangle \langle \Psi_0 | H_{\mathcal{G}} | \Psi_0 \rangle.$$

Здесь мы воспользовались соотношением полноты

$$\sum_f | \Psi_f \rangle \langle \Psi_f | = 1.$$

В нашем случае

$$\langle \Psi_0 | H_{\mathcal{G}} | \Psi_0 \rangle = 0$$

и

$$\langle \Psi_0 | H_{\mathcal{G}}^2 | \Psi_0 \rangle$$

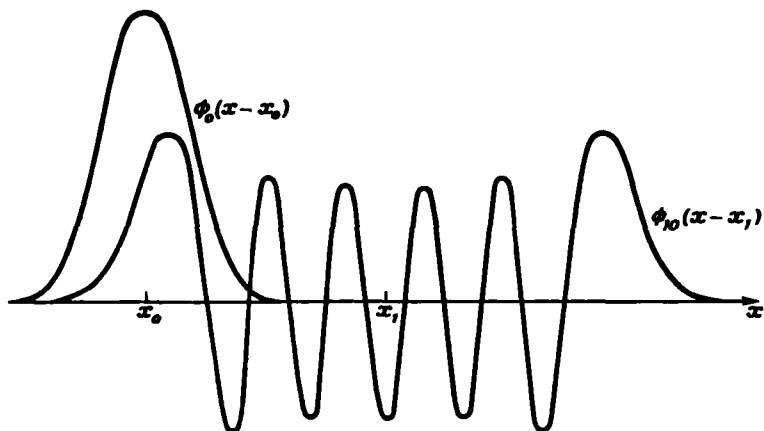
не зависит от константы связи. Это правило сумм может оказаться очень полезным и содержательным. Сразу видно, что если вероятность перехода с  $n = 0$  очень близка к той, которая была бы в отсутствие связи, то правило сумм «исчерпывается» слагаемым с  $n = 0$ , и на долю переходов с  $n \neq 0$  остаются очень малые силы осциллятора.

Можно рассмотреть также другой предельный случай, когда разница в искажении  $x_1 - x_0$  так велика, что необходимая для этого амплитуда нулевых колебаний оказывается крайне маловероятной. Такая ситуация имеет большее отношение к задаче о  $F$ -центрах. Переход с  $n = 0$  становится совсем маловероятным и правило сумм требует, чтобы шли переходы с  $n \neq 0$ . Если величина  $x_1 - x_0$  велика, то ясно, что интеграл перекрытия

$$\langle \varphi_n(x - x_1) | \varphi_0(x - x_0) \rangle$$

мал не только при  $n = 0$ , но и вообще для малых  $n$ . Следовательно, должны идти переходы с большими  $n$ . Это наводит на мысль, что здесь мы получим указанный ранее классический предел, т. е. электронные переходы будут «быстрыми» по сравнению с движением решетки. Можно подробно убедиться в этом, рассматривая интегралы перекрытия. Для больших  $n$  огибающая волновых функций гармонического осциллятора задается квадратным корнем из классического распределения вероятности для осциллятора с данной энергией. Мы видим, что перекрытие окажется большим только

для  $n$ , соответствующих классической амплитуде, равной  $x_1 - x_0$ . Это показано на фиг. 102. Такие состояния имеют энергию, соответствующую вертикальному переходу  $E_a$  на фиг. 100. Как и следовало ожидать, мы вернулись к классической картине, представленной на фиг. 100, и к переходам, которые, говоря об оптическом поглощении, можно считать быстрыми. Критерием этого



Ф и г. 102. Волновые функции гармонического осциллятора, которые дают заметный интеграл перекрытия, когда разность равновесных искажений становится большой по сравнению с амплитудой нулевых колебаний.

Соответствующий электронный переход возбудит в решетке 10 колебательных квантов

служит малость амплитуды нулевых колебаний по сравнению с требуемыми искажениями. Говоря физически, переход происходит до того, как ионы могут начать двигаться, и они остаются неподвижными и после перехода.

Альтернативную формулировку критерия быстрых или медленных переходов можно дать на языке энергий или времен. Мы получили классический результат, т. е. быстрые переходы для конечных состояний с большими  $n$ , причем  $n\hbar\omega_{\text{lat}}$  было равно упругой энергии

$$\Delta = \frac{x(x_1 - x_0)^2}{2}.$$

Таким образом, критерием для быстрых переходов служит утверждение, что  $\Delta$  много больше, чем квант энергии колебаний  $\hbar\omega_{\text{lat}}$ . Если мы назовем  $1/\omega_{\text{lat}}$  временем движения иона, то утверждение, что переход быстрый, означает малость характерного времени  $\hbar/\Delta$  по сравнению с временем движения иона. С другой стороны, критерий для медленного перехода, заключавшийся в том, что амплитуда нулевых колебаний велика по сравнению с разностью равновесных

смещений, есть условие того, что характерное время  $\hbar/\Delta$  велико по сравнению с временем движения иона. Таким образом, если мы должны определить время перехода на основе поляризационных экспериментов, то обнаружим, что время перехода есть  $\hbar/\Delta$ . Тот же результат получается, конечно, и для излучения. Интересно, что «время, требуемое для того, чтобы совершился переход», не имеет ничего общего со скоростью перехода (которая пропорциональна  $\sigma(\omega)$  и квадрату электрического поля).

Если рассматривать поляризующую среду как средство измерения времен перехода, мы обнаружим, что результат непосредственно зависит от измеряющего прибора. В случае  $F$ -центра переходы быстрые и применим принцип Франка — Кондона.

## 7. Рентгеновская спектроскопия

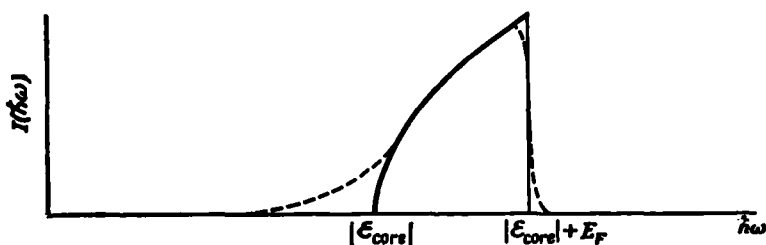
Наше обсуждение межзонных переходов было ограничено электронными переходами между валентной зоной и зоной проводимости твердых тел. Конечно, возможны также переходы между этими зонами и глубоколежащими уровнями, отвечающими внутренним оболочкам, которые либо можно, либо нельзя описывать как энергетические зоны. Из-за того, что эти уровни лежат очень глубоко, часто на 100 эВ ниже валентных зон, «свет», поглощенный в таком переходе, представляет собой рентгеновское излучение. Это мягкое рентгеновское излучение имеет, однако, длину волны порядка 100 Å, так что предположение о том, что длина волны велика в атомном масштабе, по-прежнему остается в силе, и мы можем снова пользоваться выражением (3.87) для оптической проводимости.

В случае рентгеновского излучения выражение для оптической проводимости можно упростить, воспользовавшись тем, что мы знаем волновые функции внутренних оболочек. Рассмотрим отдельное состояние внутренних оболочек с известной волновой функцией  $\psi_{core}$ , которая совпадает с волновой функцией свободного атома. (Можно было бы, например, написать линейную комбинацию таких волновых функций, отвечающую приближению сильной связи, но это не повлияет на результаты, и, вероятно, проще рассуждать на языке собственных состояний внутренних оболочек, локализованных на отдельном атоме.) Мы занялись изучением рентгеновского излучения потому, что оно дает информацию о занятых валентных состояниях, а часто с его помощью можно получить и еще более интересные сведения. Так, можно представить себе ситуацию, в которой в начальном состоянии системы внутренние оболочки пусты (например, из-за предварительного облучения рентгеновским излучением), и рассмотреть последующее излучение. Следовательно, конечным одноэлектронным состоянием будет  $\psi_{core}$ ,

и мы должны просуммировать по всем занятым начальным состояниям, которые опустошаются в процессе перехода. Интенсивность испущенного рентгеновского излучения пропорциональна соответствующей оптической проводимости, и мы можем переписать соотношение (3.87), выразив через него эту интенсивность:

$$I(\hbar\omega) = A \sum_k |\langle \Psi_{\text{core}} | \nabla | \Psi_k \rangle|^2 \delta(\epsilon_{\text{core}} + \hbar\omega - \epsilon_k). \quad (3.101)$$

Здесь  $A$  — медленно меняющаяся функция  $\omega$ , и если мы будем интересоваться областью частот всего лишь в несколько электрон-вольт, в то время как сама частота  $\omega$  порядка 100 эВ, ее можно считать константой. Выражение (3.101) вполне применимо как к полупроводникам и изоляторам, так и к металлам. Мы используем его только для детального обсуждения случая простых металлов,



Ф и г. 103. Интенсивность рентгеновского излучения в простом металле. Силы осцилляторов считаются равными константе. Пунктирная линия схематически представляет соответствующую экспериментально измеренную полосу испускания.

где вычисления просты, однако после этого можно легко сделать качественные выводы относительно испускания мягкого рентгеновского излучения и неметаллами.

Рассмотрим сначала распределение интенсивности, которое можно ожидать из уравнения (3.101), если воспользоваться очень грубым приближением, состоящим в том, что сила осциллятора — константа. Это предположение мы уже обсуждали в связи с фотоэлектрической эмиссией. Тогда интенсивность при данной энергии  $\hbar\omega$  просто равна плотности занятых состояний при энергии  $\hbar\omega$ , превышающей  $\epsilon_{\text{core}}$ . Получаемая таким образом зависимость интенсивности от частоты показана на фиг. 103. Если имеется более чем одно состояние внутренних оболочек, то от каждого из этих состояний возникнут подобные полосы. В реальных экспериментах частотные зависимости интенсивности на обоих краях смазываются. В частности, имеется ярко выраженный низкочастотный хвост полосы поглощения, возникающий из-за процессов, в которых при переходе электрона проводимости в состояние внутренних оболочек возбуждается второй электрон. Эти хвосты



называются *хвостами Оже*, а сам механизм есть аналог процессов Оже в атомах.

Следует также добавить, что имеются важные изменения формы полосы излучения из-за частотной зависимости силы осциллятора. Легко увидеть природу этих искажений в рамках теории псевдопотенциала, если последовательно учесть его влияние во все более высоких порядках.

В нулевом порядке псевдоволновые функции суть просто плоские волны, но волновая функция, входящая в матричный элемент из (3.101), есть, конечно, не просто плоская, а ортогонализованная плоская волна. В рамках нашего обсуждения межзонных оптических переходов это эффект первого порядка, и мы включаем его в первое приближение. Можно переписать интересующий нас матричный элемент в виде

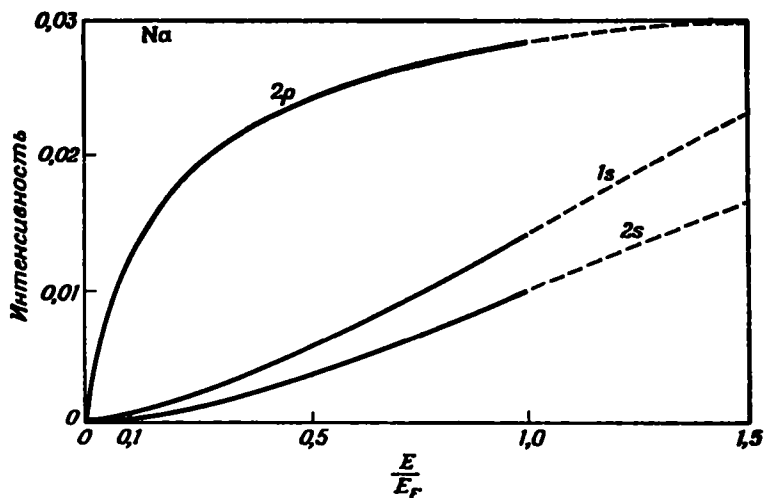
$$\begin{aligned} \langle \psi_{\text{core}} | \nabla | (1-P) | k \rangle &= \langle \psi_{\text{core}} | \nabla | k \rangle - \sum_{i,j} \langle \psi_{\text{core}} | \nabla | i, j \rangle \langle i, j | k \rangle = \\ &= ik \langle \psi_{\text{core}} | k \rangle - \sum_i \langle \psi_{\text{core}} | \nabla | i \rangle \langle i | k \rangle. \end{aligned} \quad (3.102)$$

В последнем выражении мы пренебрегли перекрытием волновых функций внутренних оболочек различных атомов.

Сейчас полезно остановиться на различии в вероятности излучения при переходе в *s*- и *p*-состояния внутренних оболочек. Для *s*-состояний матричный элемент  $\langle \psi_{\text{core}} | k \rangle$  очень слабо зависит от *k*. Кроме того, легко видеть, что второе слагаемое в (3.102) изменяется как нечетная степень *k*. Таким образом, сила осциллятора в этом случае, так же как плотность состояний на единицу энергии, пропорциональна *k*. Поэтому интенсивность, задаваемая выражением (3.101), изменяется как  $k^3$  или  $E^{3/2}$ , а не как  $E^{1/2}$ , что показано на фиг. 103. (Здесь  $E = \hbar^2 k^2 / 2m = \hbar \omega - | \epsilon_{\text{core}} |$ .) Этот результат был получен уже ранее, когда волновые функции валентной зоны были представлены в виде блоховских функций с периодическим множителем, не зависящим от *k*. Детальные численные расчеты, основывающиеся на соотношении (3.102), дают следующий результат: хотя показатель степени и меньше  $3/2$ , но отличается от этой величины незначительно. Такие кривые для натрия, вычисленные с помощью соответствующего суммирования по состояниям, показаны на фиг. 104.

Если речь идет о состоянии внутренней оболочки *p*-типа, то величина  $\langle \psi_{\text{core}} | k \rangle$  пропорциональна *k*, и первое слагаемое в силе осциллятора изменяется как  $k^3$ . Если мы пренебрежем слагаемым, возникшим из-за ортогонализации, то получим, что интенсивность изменяется как энергия в степени  $5/2$ . Однако если внутренние оболочки содержат *p*-состояние, в которое могут попасть электроны, эти оболочки всегда имеют и *s*-состояние. Поэтому соответствующий ему вклад во второе слагаемое (3.102) окажется не зависящим от *k*.

Таким образом, при малых волновых векторах (в этом смысле и фермиевский волновой вектор в простых металлах мал) интенсивность, согласно соотношению (3.101), растет в основном как  $E^{1/2}$ , что и показано на фиг. 103. Результат более точных вычислений

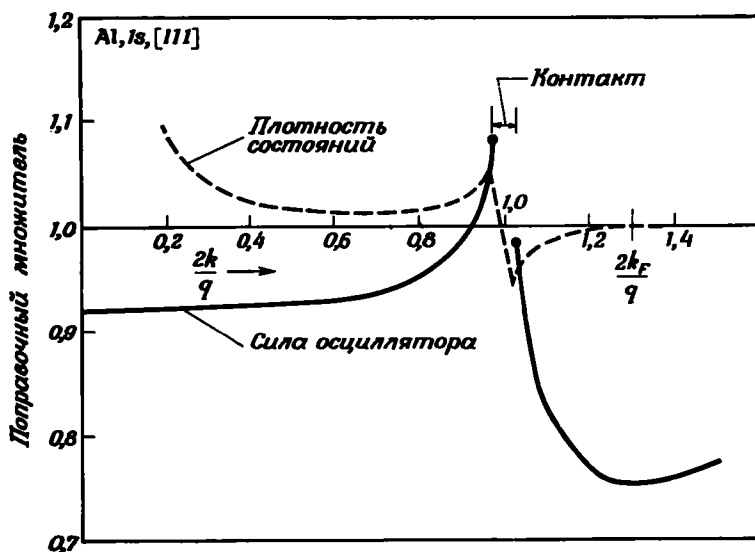


Фиг. 104. Вычисленная для натрия интенсивность рентгеновского излучения (в произвольных единицах) при условии, что состояния зоны проводимости описываются единственной ортогонализованной плоской волной.  $E$  измеряется от края излучения для каждого типа переходов, хотя энергия фотона на краю для разных переходов различна. Кривые для энергий  $E$ , превышающих  $E_F$ , наблюдаются только при поглощении рентгеновских лучей.

для натрия показан на фиг. 104. Если бы мы попытались интерпретировать результаты измерений мягкого рентгеновского излучения в модели, где сила осциллятора — константа, то из измерений интенсивностей, отвечающих переходам в  $s$ - и  $p$ -состояния, мы получили бы отличающиеся друг от друга плотности состояний.

Займемся теперь поправками первого порядка к интенсивности (3.101), возникающими из-за использования вместо плоских волн псевдоволновых функций первого порядка. При их оценке можно опять, как и при вычислении оптических свойств, использовать псевдоволновую функцию непосредственно для вычисления матричных элементов. В соответствии с теорией возмущений следует просуммировать вклады от каждой грани зоны Бриллюэна. Каждую из этих поправок можно вычислить с помощью соответствующего усреднения по углам. Получающиеся поправочные множители имеют расходимость, возникающую вследствие обращения в нуль энергетических знаменателей. Поэтому такие поправки имеют смысл лишь вдали от особенностей. На фиг. 105 показан результат

вычислений для плоскостей зоны Бриллюэна [111] в алюминии в предположении, что псевдопотенциальный формфактор не зависит от  $k$ . Поправки для каждой грани зоны Бриллюэна оказались достаточно малыми (около 3% для каждой плоскости), и использование теории возмущений можно считать оправданным. Однако,



Ф и г. 105. Поправочные множители первого и второго порядков к интенсивности  $I_s$ -поглощения в алюминии, возникающие из-за восьми [111] граней зоны Бриллюэна.

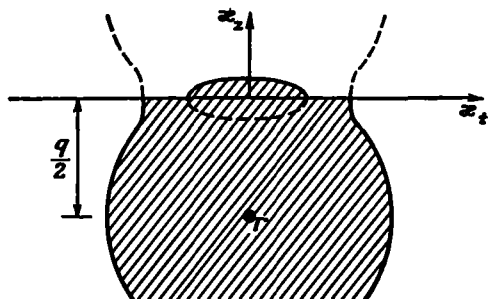
Сплошная кривая — поправка первого порядка, ее можно приписать изменениям силы осциллятора. Пунктирная кривая — поправка второго порядка, она может быть связана с изменениями плотности состояний. Энергия  $\hbar^2 k^2 / 2m$ , отсчитанная от минимума зоны, возрастает направо:  $q$  — вектор обратной решетки в направлении [111].

когда учитываются эффекты для всех восьми плоскостей, они становятся довольно заметными.

Имеется и зависящая от энергии поправка первого порядка к плотности состояний, обязанная своим появлением поправке первого порядка к энергии  $\langle k | \psi | k \rangle$ . Она, однако, довольно мала и не приводит к возникновению характерной структуры линии. Таким образом, в первом порядке по псевдопотенциалу характерная структура возникает только благодаря изменению силы осциллятора.

Характерная структура в плотности состояний появляется только во втором порядке теории возмущений по псевдопотенциалу. Мы опять можем сложить изменения плотности состояний, возникающие из-за каждой плоскости зоны Бриллюэна. Это следует делать, используя соотношение (2.31), выражающее компоненту

волнового вектора  $\kappa_t$ , перпендикулярную вектору обратной решетки, через компоненту  $\kappa_z$ , параллельную вектору обратной решетки



Фиг. 106. Система координат, используемая при изучении поверхностей постоянной энергии около грани зоны Бриллюэна.

Сплошные кривые представляют поверхности, которые используются при вычислении объема.

при данной энергии (фиг. 106). Это выражение, в котором были использованы атомные единицы, можно переписать в форме

$$\kappa_t^2 = 2E - \left(\frac{q}{2}\right)^2 - \kappa_z^2 \mp \sqrt{(q\kappa_z)^2 + 4w^2}. \quad (3.103)$$

Знаки «минус» или «плюс» соответствуют двум решениям для одних и тех же  $\kappa_z$ . Полный объем, ограниченный поверхностью постоянной энергии при заданном  $E$ , равен интегралу

$$\Omega(E) = \pi \int d\kappa_z \kappa_t^2. \quad (3.104)$$

Этот интеграл довольно громоздкий, но его производная по  $E$  весьма проста.

Рассмотрим сначала интеграл (3.104) для достаточно малых энергий, таких, при которых поверхность Ферми не достигает границы зоны. Тогда всей области энергий отвечает знак «плюс» в выражении (3.103). Нижний и верхний пределы по  $\kappa_z$  в (3.104) обозначены соответственно как  $\kappa_z^-$  и  $\kappa_z^+$  и получены из выражения (3.103) согласно условию  $\kappa_t = 0$ . Дифференцируя выражение для  $\Omega(E)$  по энергии, мы получаем производные пределов по энергии, но так как подынтегральное выражение на обоих пределах обращается в нуль, они вклада не дают. Кроме того, необходимо продифференцировать по энергии подынтегральное выражение, причем вклад даст только первое слагаемое выражения (3.103). Таким образом,

$$\frac{d\Omega(E)}{dE} = 2\pi (\kappa_z^+ - \kappa_z^-).$$

Этот простой результат получается также, когда изоэнергетическая поверхность уже касается, но еще не перекрывает грани зоны. Тогда верхний предел становится равным  $q/2$  и совершенно не зависит от энергии. Наконец, следует рассмотреть случай перекрытия изоэнергетической поверхностью грани зоны Бриллюэна.

Здесь нужно быть внимательными при вычислении пределов и правильно выбрать знак в выражении (3.103) (см. фиг. 106). Используя точные выражения для  $\chi^2$  (для одной брэгговской плоскости и псевдопотенциала, не зависящего от энергии), мы избегаем расходимости вблизи грани зоны и можем построить всю кривую  $\Omega(E)$ , что и показано на фиг. 105. Как и можно было ожидать, характерная структура оказывается выраженной несколько слабее, чем та, которая возникает из-за поправок к силе осцилляторов, поскольку появляется она в более высоком порядке теории возмущений. Конечно, особенности в интенсивности как функции от энергии, возникающие из-за поправок к плотности состояний, реально существуют. Обстоятельство, которое мы хотели здесь подчеркнуть, заключается в том, что соответствующие эффекты, возникающие из-за поправки к силе осциллятора, больше.

Имеется второе важное отличие между поправками первого и второго порядка. Матричный элемент псевдопотенциала, соответствующий отдельной грани зоны Бриллюэна, может быть как положительным, так и отрицательным в зависимости от того, оказывается ли наименьшее по энергии состояние на грани зоны Бриллюэна четным или нечетным. Вильсон [2], имея в виду матричные элементы истинного потенциала, естественно полагал, что  $s$ -состояние лежит всегда ниже, и рассматривал только отрицательные матричные элементы. В наиболее простых металлах матричные элементы псевдопотенциала оказались на самом деле положительными. Поправки к силе осциллятора, будучи пропорциональными матричным элементам псевдопотенциала, меняют знак с изменением знака псевдопотенциала. Напротив, поправки к плотности состояний, будучи пропорциональными квадратам матричных элементов псевдопотенциала, не зависят от знака самих матричных элементов.

Эти результаты для простых металлов усиливают опасение, что мы могли ошибиться, считая силу осциллятора константой и интерпретируя эксперименты на языке плотности состояний. Кроме того, оказывается, что тонкая структура спектра вполне может возникнуть благодаря чисто многочастичным эффектам (см. п. 8 настоящего параграфа), так что при попытках сделать выводы об электронной структуре, исходя из экспериментальных данных, требуется особая осторожность.

Несмотря на трудности в интерпретации рентгеновских спектров, так же как и любых других оптических свойств, они представляют собой важный инструмент для изучения электронной структуры: во-первых, из-за того, что они дают информацию о состояниях, далеких от энергии Ферми, и, во-вторых, потому, что они применимы к сплавам, в которых малая средняя длина свободного пробега мешает использованию других методов изучения поверхности Ферми.

В сплавах мягкое рентгеновское излучение возникает в результате переходов электронов в состояния внутренних оболочек обеих компонент. Можно весьма далеко продвинуться в теоретическом анализе разбавленных сплавов, если воспользоваться представлениями, развитыми нами в связи с рассмотрением примесных состояний<sup>1)</sup>. Удивительно, что эксперименты в большинстве случаев дают результаты, очень похожие на те, которые получились бы для системы из двух чистых компонент. Такой результат можно было бы понять в случае благородных и переходных металлов, но трудно объяснить для простых металлов. Возможно, это следствие того факта, что эксперименты неизбежно ведутся с концентрированными сплавами.

### 8. Многочастичные эффекты

Данный нами анализ оптических свойств с самого начала базировался на приближении самосогласованного поля. Мы заметили, однако, что прямое использование формулы Кубо — Гринвуда с моделью невзаимодействующих электронов ведет к ошибке (даже если включить статическое экранирование псевдопотенциала). Если вычислять вместо этого отклик системы в присутствии трех возмущений (света, неэкранированного псевдопотенциала и электрон-электронного взаимодействия), то мы придем к замене статической диэлектрической проницаемости диэлектрической проницаемостью, зависящей от частоты. Если говорить на языке процессов, происходящих во время поглощения (или на языке теории возмущений), то более точные вычисления соответствуют учету вкладов от процессов, в которых, например, электрон поглощает фотон, сталкивается со вторым электроном, рассеивается решеткой и снова сталкивается со вторым электроном. Обескураживает, что этот более сложный процесс, который соответствует высшему порядку теории возмущений, ведет тем не менее к поправкам псевдопотенциала того же порядка, что и для невзаимодействующих электронов. В этом случае эффект оказывается малым, но нельзя быть уверенным, что дело будет обстоять так же и для всех других возможных процессов. Эта проблема была недавно частично решена, по крайней мере для мягких рентгеновских спектров, работами Нозьера и др. [33, 34]. Хотя они основаны на технике теории многих тел, которую мы здесь не обсуждаем, центральные результаты можно понять и на основе развитых в этой книге представлений. Более обширная дискуссия с точки зрения, подобной нашей, была дана Фриделем [36].

Одна ошибка, повлекшая за собой пренебрежение электрон-электронным взаимодействием при рассмотрении поглощения мягких рентгеновских лучей, была описана много лет назад Фриделем

<sup>1)</sup> Этому вопросу посвящен обзор [32].

[37] на языке проекций на ферми-газ. При вычислении поглощения с помощью формулы (3.87) мы использовали матричный элемент от  $\nabla$  между одноэлектронными состояниями. В действительности, конечно, даже в приближении самосогласованного поля следовало бы использовать многоэлектронные состояния, представляющие собой произведения волновых функций или детерминанты Слэтера. Предположение, позволяющее исходить из одноэлектронного выражения (3.87), заключается в том, что все остальные занятые состояния (кроме состояний зоны проводимости, которые в процессе перехода опустошаются, и состояний внутренних оболочек, которые при этом заполняются) одни и те же как до, так и после перехода, и интеграл перекрытия между этими состояниями (проекция на ферми-газ) равен просто единице.

Так как вследствие перехода локализованное внутреннее состояние заполняется, возникают некоторые изменения и в остальных состояниях. В частности, присутствие дырки во внутренней оболочке приводит к существованию ненулевой фазы в волновых функциях зоны проводимости, в то время как после перехода эта фаза равна нулю. Если не возникает связанного состояния, то можно показать, что перекрытие волновых функций каждого состояния зоны проводимости до и после перехода отличается от единицы на величину порядка обратной величины числа атомов  $1/N$ . Однако в интеграл перекрытия входит произведение  $N$  таких отдельных интегралов перекрытий и не ясно, окажется ли результат близким к единице или нет. Фридель предположил, что реализуется последняя возможность, однако не смог точно вычислить интеграл перекрытия. Совсем недавно Андерсон [38] в связи с другой задачей нашел, что полный интеграл перекрытия дается приближенно следующим выражением <sup>1)</sup>:

$$\frac{1}{N^{\pi-2} \sum_l (2l+1) \delta_l^2}.$$

Величины  $\delta_l$  представляют собой фазы для различных квантовых чисел момента.

Это очень интересный результат. Ясно, что показатель степени положителен и отличен от нуля. Таким образом, проекция на ферми-газ порядка единицы, деленной на число имеющихся в ненулевой степени атомов. В пределе большого числа частиц, который мы обычно и рассматриваем в физике твердого тела, это выражение стремится к нулю. Следовательно, можно сделать вывод, что эти интегралы перекрытия сильно видоизменяют вероятность пере-

<sup>1)</sup> Anderson P. W., частное сообщение. Выражение, приведенное в работе [38], ошибочное. Заметьте, что в правильном выражении множитель  $N^{-1/2}$  вводится для каждого образованного связанного состояния (фаза равна  $\pi$ ), т. е. мы имеем  $(N^{-1/2})^{2(2l+1)}$ .

ходов. Конечно, результат полных вычислений интенсивности для больших систем не зависит от размера системы. Все, что говорилось выше, просто отражает неприменимость одноэлектронного приближения.

Интересно отметить аналогию между проекциями на ферми-газ и влиянием деформаций решетки на электронные переходы, которые мы обсуждали в п. 6 настоящего параграфа. В обоих случаях одноэлектронный матричный элемент уменьшается из-за множителя, связанного с перекрытием начальной и конечной волновых функций остальной части системы. Здесь, как и в случае искажения решетки, справедливо правило сумм для сил осциллятора, которое требует, чтобы любое запрещение прямого перехода компенсировалось матричными элементами перехода в другие возбужденные состояния системы. Здесь речь идет об электронных возбужденных состояниях. Поэтому существует много возможностей для оптических переходов, в которых дополнительные электроны возбуждаются из своих невозмущенных состояний. Это именно те дополнительные возбуждения (Фридель назвал их *встряхируемыми* электронами), которые приводят к хвосту Оже в низкоэнергетическом крае спектра излучения, и недавние работы продемонстрировали, что такие возбуждения могут вызывать важные изменения вблизи порогов как спектров испускания, так и поглощения, т. е. при энергиях рентгеновских лучей, близких к  $|\epsilon_{\text{core}}| + E_F$  (см. фиг. 103).

Вероятность отдельных возбуждений типа встряхивания можно в принципе вычислить точно так же, как и в п. 6 настоящего параграфа мы вычисляли вероятность колебательных возбуждений. Рассмотрим состояния с данным моментом количества движения. Как только электрон с волновым вектором  $k_0$  попадает в состояние внутренних оболочек, электроны всех других занятых состояний  $k_i$  могут перейти в соответствующие состояния  $k'_i$ . (Состояния со штрихом имеют то же число узлов, что и состояния без штриха с тем же индексом, однако последние сдвинуты по фазе по отношению к первым.) Как уже говорилось выше, интенсивность уменьшается из-за интегралов перекрытия на множитель, который схематически мы обозначаем как  $\prod_i \langle k_i | k'_i \rangle^2$ . Одно из занятых состояний  $k_1$  может в результате перехода стать незанятым, а другое состояние  $k'_2$  может оказаться занятым. Вероятность того, что это произойдет, мала и примерно в  $\langle k_1 | k'_2 \rangle^2 \sim N^{-1}$  раз меньше вероятности процесса без встряхивания электрона; здесь снова  $N$  — большое число, стремящееся к бесконечности, когда система становится бесконечной (но для данного момента количества движения  $N$  пропорционально кубическому корню из числа атомов). Однако для вычисления вероятности перехода, в котором опустошается данное состояние и испускается рентгеновский квант с данной



энергией, мы должны просуммировать по всем возможным встряхиваниям от  $k_1$  до  $k'_2$  с одним и тем же изменением энергии, что и компенсирует множитель  $1/N$ . К тому же интеграл перекрытия  $\langle k_1 | k'_2 \rangle$  расходится как  $(k_1 - k_2)^{-1}$ , когда  $k_2$  приближается к  $k_1$ , что приводит к особенностям в кривой интенсивности у порога. Нозьер нашел, что интенсивность как функция от энергии  $\varepsilon$ , измеряемой от пороговой точки, ведет себя как  $\varepsilon^\beta$ , где показатель  $\beta$  зависит от фазы и может быть любого знака. Таким образом, рассматриваемые эффекты могут либо уменьшать интенсивность у порога, либо приводить к возникновению пиков.

Эти вычисления относятся лишь к непосредственной окрестности порога и не дают правильных количественных результатов для реальных систем. Тем не менее представляется вероятным, что именно такие эффекты ответственны за большинство наблюдаемых структур в спектрах мягких рентгеновских лучей в металлах, которые раньше интерпретировались на языке плотности состояний. Можно ожидать дальнейших исследований в этом направлении в будущем.

## 9. Лазеры

Переходы между примесными уровнями в изоляторах приобрели в последнее время особое значение в связи с созданием лазеров. Возможность менять как основной материал, так и примесные атомы обуславливает большое разнообразие твердотельных лазеров. Теория их в основном та же, как и газовых лазеров и мазеров. Однако это столь важная твердотельная система, что мы уделим некоторое время ее описанию.

Для получения лазерного эффекта мы должны организовать систему электронных уровней и внешнего излучения таким образом, чтобы для некоторой пары уровней уровень с высшей энергией имел большую вероятность заполнения, чем уровень с меньшей энергией. Представим себе, что такую систему можно создать, растворив редкоземельный атом в изоляторе. Основное состояние примеси будет включать электроны в  $f$ -состояниях ( $l = 3$ ). Обозначим основное состояние  $F_0$ . Существуют и возбужденные состояния, которые включают в себя снова  $f$ -состояния, но с другим главным квантовым числом. Обозначим два из этих возбужденных состояний  $F_1$  и  $F_2$  (в порядке возрастания энергии). Наконец, существуют также возбужденные конфигурации, соответствующие, например, электрону, перешедшему из  $f$ -состояния в  $d$ -состояние. Мы обозначим такие состояния  $D$  и будем считать, что их энергия больше, чем у  $F_2$ . Имея эти четыре уровня, мы сможем понять действие лазера.

При любой заданной температуре заселение четырех перечисленных уровней определяется равновесной функцией распределения.

Например, вероятность того, что состояние  $D$  любой примеси занято, равна

$$f_D \approx e^{-E_D/KT},$$

где  $E_D$  — энергия состояния  $D$ , отсчитанная от основного состояния. Введем теперь внешнее излучение с частотой  $\hbar\omega_p = E_D$ . В соответствии с полуклассическим выражением (3.87) переходы будут происходить с  $F_0$  на  $D$  с вероятностью, пропорциональной интенсивности света и множителю  $f(F_0)[1 - f(D)]$ . Подобным образом любой атом из состояния  $D$  будет стремиться перейти в состояние  $F_0$  с вероятностью, пропорциональной

$$f(D)[1 - f(F_0)].$$

Этих выражений достаточно для обсуждения как поглощения, так и испускания света нашей системой, коль скоро велики квантовые числа поля излучения и возможно его классическое описание. Тем не менее они дали бы неправильные ответы, если бы их применили к тепловому излучению, где квантовые числа малы. Поэтому имеет смысл сразу же перейти к выражениям, основанным на квантовании поля. Тогда, конечно, интенсивность света заменяется числом фотонов  $n_p$  с энергией  $\hbar\omega_p$ ; вероятность поглощения фотона оказывается пропорциональной  $n_p$ , а вероятность излучения — пропорциональной  $n_p + 1$ . (Добавленная к  $n_p$  единица обуславливает спонтанное излучение.) Поэтому полная вероятность переходов в единицу времени из  $F_0$  в  $D$  дается выражением

$$\begin{aligned} R_{F_0D} &\sim f(F_0)[1 - f(D)]n_p - f(D)[1 - f(F_0)](n_p + 1) = \\ &= [f_1(F_0) - f(D)]n_p - f(D)[1 - f(F_0)]. \end{aligned}$$

Если  $n_p$  соответствует тепловому излучению, то

$$n_p = [e^{\hbar\omega_p/KT} - 1]^{-1}$$

и система будет находиться в равновесии. Подставляя это  $n_p$  и распределение Ферми для  $f$ , получаем, что

$$R_{F_0D} = 0.$$

Если же  $n_p$  задано извне, то можно найти стационарное состояние, полагая  $R_{F_0D} = 0$  и решая это уравнение относительно  $f(D)$ . Мы получим

$$f(D) = \frac{n_p f(F_0)}{1 - f(F_0) + n_p}.$$

Таким образом, как можно было ожидать, при достаточно больших интенсивностях ( $n_p$  достаточно велико) вероятности заселения этих двух состояний почти сравниваются. Про поглощение на этой частоте говорят, что оно отвечает *насыщению*. Это условие было

получено только из требования, чтобы

$$R_{F_0D} = 0,$$

и оно остается в силе, даже если в системе имеют место и другие переходы. Заметим, что использование полуклассических выражений соответствует бесконечным  $n_p$  и, следовательно, полному насыщению.

Учтем теперь возможность переходов между  $D$  и  $F_2$ . Эти переходы могут быть как чисто излучательными, так и связанными с поглощением и испусканием фононов — колебательных квантов. В любом случае, если мы не ввели квантов извне, соответствующая плотность квантов будет определяться температурой решетки. Решая так же, как и выше, стационарные уравнения для этих переходов, мы найдем, что  $f(F_2)$  и  $f(D)$  связаны условием равновесия при данной температуре решетки:

$$f(F_2) = \frac{f_0(F_2)f(D)}{f_0(D)},$$

где  $f_0$  — равновесные функции распределения. Вероятность заполнения состояния  $F_2$  больше, чем  $D$ , так как состояние  $F_2$  обладает меньшей энергией. Подобным образом, если ввести переходы между  $F_0$  и  $F_1$ , мы найдем, что  $f(F_1) < f(F_0)$ , так как состояние  $F_1$  обладает большей энергией.

Облучение такой системы светом с частотой  $\omega_p$  создает *инверсную заселенность* уровня  $F_2$  по отношению к  $F_1$ :

$$f(F_2) > f(D) \approx f(F_0) > f(F_1).$$

Заселенность  $F_2$  выше  $F_1$ , хотя энергия этого уровня и больше. Свет *накачал* электроны из  $F_1$  в  $F_2$ . Инверсная заселенность и составляет основу действия лазера.

Конечно, переходы возможны между любыми парами состояний, и не только для выбранных здесь отдельных пар. Однако если рассмотренные переходы обладают наибольшей вероятностью, то возникнет инверсная заселенность.

Теперь разрешим слабый излучательный переход между  $F_2$  и  $F_1$  — он должен быть достаточно слабым, чтобы не разрушить инверсную заселенность. Если в этом случае фотон с энергией

$$\hbar\omega_l = E_{F_2} - E_{F_1}$$

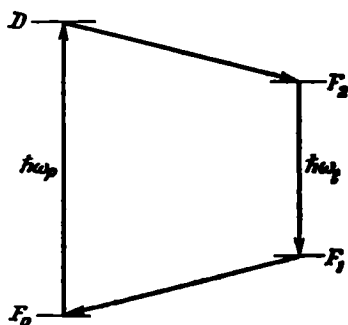
попадает в систему, он поглощается с вероятностью, пропорциональной

$$f(F_1) [1 - f(F_2)],$$

но он одновременно будет стимулировать излучение другого фотона с вероятностью, пропорциональной

$$f(F_2) [1 - f(F_1)].$$

Так как  $f(F_2) > f(F_1)$ , то излучение более вероятно. Свет частоты  $\omega_1$  такой средой будет усиливаться, а не поглощаться. Это усиление переведет, конечно, электроны из  $F_2$  в  $F_1$ , но тогда они вернуться в основное состояние и будут снова накачаны в  $D$ , а затем в  $F_2$ .



Ф и г. 107. Диаграмма уровней для четырехуровневого лазера.

Электроны накачиваются внешним источником света из основного состояния  $F_0$  в возбужденное состояние  $D$ . Затем они переходят на метастабильный уровень  $F_2$ , излучают фотоны с энергией  $h\omega_1$  и возвращаются в основное состояние через  $F_1$ .

Такая перекачка электронов по кругу показана на диаграмме энергетических уровней на фиг. 107. Этот прибор просто превращает энергию излучения накачки частоты  $\omega_p$  в энергию света с частотой лазера  $\omega_1$ .

Важным свойством лазера является то, что стимулированное излучение отвечает точно той же моде, что и излучение стимулирующее. Таким образом, инверсные заселенности дают большие квантовые числа в очень малом числе мод, что соответствует очень интенсивному *когерентному* свету. В противоположность этому, если большое число примесей спонтанно излучает фотоны, то свет будет распространяться во всех направлениях и его спектр будет захватывать конечную область частот. Усиление света за счет стимулированного испускания излучения (light amplification by stimulated emission of radiation) представляет собой основу действия лазера.

Торцы лазера изготавливают в виде параллельных отражающих поверхностей, которые «настраивают» его на желаемую моду. Лазер испускает очень интенсивный параллельный пучок света через одно частично пропускающее зеркало. Лазер, описанный выше, работает в непрерывном режиме. Во многих случаях накачка излучения производится импульсами и тогда импульсами же лазер испускает свет с частотой, меньшей частоты накачки. Ясно, что для того, чтобы прибор мог работать, необходимо должным образом подобрать скорость переходов и другие параметры. Ясно также, что имеется значительная свобода для изменения системы. Можно, например, заменить уровни  $F_0$  и  $F_1$  одним, сделав тем самым трехуровневый лазер. Наиболее изученная лазерная система предста-

влетает собой кристалл  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с примесью хрома — рубиновый лазер. Во многих случаях в качестве примесей используют редкоземельные элементы; это мы и рассматривали в обсуждавшемся выше примере.

## § 6. ТЕОРИЯ ФЕРМИ-ЖИДКОСТИ ЛАНДАУ [39]

Прежде чем оставить вопрос о роли электрон-электронного взаимодействия, следует кратко остановиться на теории ферми-жидкости Ландау, позволившей глубоко заглянуть в суть проблемы. Следует заметить, что эта теория была построена для объяснения свойств жидкого гелия-три. В равной мере она применима и к электронному газу. Теория демонстрирует всю мощь феноменологии. В противоположность микроскопической теории, такой, как многочастичная теория возмущений, в ней фигурируют параметры системы, которые следует постулировать и которые нельзя определить в ее рамках. В этом случае, однако, оказалось, что микроскопическая теория не в состоянии дать достоверные значения таких параметров, и поэтому для их определения в конечном счете требуется провести эксперимент.

Мы будем говорить о газе электронов на однородном положительном заряженном фоне и пренебрегать эффектами, связанными с электронным спином. Теория основана на трех предположениях, которые Ландау считал самоочевидными. Мы начнем с их перечисления.

1. Имеется взаимно однозначное соответствие между состояниями системы с взаимодействием и системы без взаимодействия. Волновые функции, отвечающие состояниям последней, представляют собой, конечно, плоские волны, о чем уже шла речь в связи с приближением самосогласованного поля. Системе с взаимодействием отвечают так называемые *квазичастичные состояния*. Существует, в частности, низколежащее квазичастичное состояние, соответствующее каждому из низколежащих возбуждений идеального ферми-газа.

2. Состояние системы полностью описывается зависящей от импульса  $p$  и координаты  $x$  функцией распределения  $n(p, x)$ , такой, что величина

$$n(p, x) \frac{d^3 p d^3 x}{h^3}$$

равна числу квазичастиц в бесконечно малом объеме пространства импульсов и координат. Мы использовали обозначение Ландау. Эта функция  $n(p, x)$  соответствует функции распределения  $f$ , которая использовалась в наших вычислениях кинетических свойств. Заметим, что такой подход отвергает квазиклассическому приближению. Однако для очень широкого круга проблем он слу-