

масса любого примесного атома известна, в то время как оценить связанное с наличием примеси изменение силовых постоянных весьма трудно. Отметим, однако, один из наиболее интересных примеров низколежащей резонансной моды, появляющейся в кристалле КВг при замещении одного из ионов калия ионом лития [4]. Поскольку ион лития легче иона калия, мы могли бы ожидать появления истинно локализованной моды. Появление резонанса указывает на то, что взаимодействие примесного атома с решеткой очень мало; эксперименты показывают, что константа этого взаимодействия составляет лишь 0,6% от константы основного взаимодействия в решетке. Малый ион лития легко перемещается в большой области, ранее занимаемой ионом калия. Кажется весьма правдоподобным, что во многих случаях эффекты, связанные с изменением взаимодействия, могут быть большими по сравнению с эффектами, связанными с различием масс.

§ 4. ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Очевидно, что колебания решетки должны влиять на поведение электронов в твердом теле. Например, в металлах продольные колебания ионов вызывают накопление зарядов. Соответствующим образом экранированные, эти заряды создают потенциал, зависимость которого от координат имеет такой же вид, как зависимость от координат амплитуды колебаний решетки. Этот потенциал, конечно, входит в полный гамильтониан электронов и определяет взаимодействие между колебаниями решетки и электронами. Задачу о взаимодействии электронов с фононами в принципе можно было бы решить точно и тем самым найти собственные состояния системы, состоящей из электронов и фононов. Эта задача была нами частично решена, когда мы рассматривали электронное экранирование при исследовании колебательных мод. При этом некоторая часть взаимодействия электронов с фононами была учтена точно, и мы получили в результате экранированное поле. При построении поляронов в ионных кристаллах мы столкнулись с другим случаем, когда некоторая часть взаимодействия между электронами и фононами включается в определение электронных состояний. В большинстве случаев использование таких состояний приводило бы к значительным неудобствам. Часто гораздо удобнее находить приближенные собственные состояния как электронов, так и решетки и считать остаточное взаимодействие возмущением, которое мы назовем *электрон-фононным взаимодействием*. Электрон-фононное взаимодействие определяется неоднозначно. Его вид зависит от того, в какой мере мы включили исходное взаимодействие в определение объектов, которые мы называем электронами и фононами. Однако для всех изучаемых систем процедура

построения электрон-фононного взаимодействия в достаточной мере стандартизована и обычно не возникает никаких неоднозначностей.

1. Классическая теория

Ионные кристаллы. Самым сильным и, вероятно, самым простым является электрон-фононное взаимодействие между продольными оптическими модами и электронами в ионных кристаллах. В таких кристаллах (для определенности можно рассматривать хлористый натрий) положительные и отрицательные ионы в продольных модах при больших длинах волн смещаются в противоположных направлениях. Для упрощения обозначений пренебрежем различием амплитуд колебаний положительных и отрицательных ионов, что оправдано, поскольку в окончательный ответ входит лишь разность векторов этих амплитуд. Положим

$$\delta r_i^+ = \frac{u}{\sqrt{N}} e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i^+ - \omega t)},$$

$$\delta r_i^- = -\frac{u}{\sqrt{N}} e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i^- - \omega t)}.$$

Для продольной моды векторы \mathbf{u} и \mathbf{q} параллельны. При больших длинах волн можно пренебречь разностью координат ионов, входящих в одну и ту же примитивную ячейку, и записать дипольный момент в виде

$$\frac{2Ze}{\sqrt{N}} \mathbf{u} e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i - \omega t)},$$

где Ze — заряд каждого иона. Таким образом, при больших длинах волн величина дипольного момента на единицу объема (поляризация) определяется выражением

$$\mathbf{P} = \frac{2Ze}{\Omega_c} \frac{\mathbf{u}}{\sqrt{N}} e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)},$$

где Ω_c — объем ячейки. Плотность локального заряда равна взятой со знаком «минус» дивергенции поляризации. Зная плотность заряда, можно с помощью уравнения Пуассона вычислить электростатическую потенциальную энергию. Таким образом, мы получаем выражение для электронного потенциала

$$V(\mathbf{r}) = \frac{8\pi Ze^2}{q^2 \Omega_c \sqrt{N}} i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u} e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}.$$

В данном случае потенциал $V(\mathbf{r})$ называют электрон-фононным взаимодействием. Отметим, что он обращается в бесконечность при стремлении q к нулю. Таким образом, в этом случае мы имеем

сильную связь, и обсуждавшиеся выше сильные поляронные эффекты в ионных кристаллах связаны именно с этим характером зависимости взаимодействия от q .

Подобная расходимость не появляется для поперечных оптических мод, в которых не происходит накопления зарядов. Аналогично в длинноволновых акустических модах соседние заряды движутся примерно в фазе и поэтому сильное электростатическое взаимодействие возникнуть не может. Только в пьезоэлектрических кристаллах, в которых однородные или медленно меняющиеся деформации вызывают появление электрической поляризации, возникает электростатическое взаимодействие с акустическими модами. В этом случае электрон-фононное взаимодействие можно выразить через пьезоэлектрические константы [5, 6]. Расходимость этого взаимодействия при больших длинах волн слабее, чем в случае оптической моды.

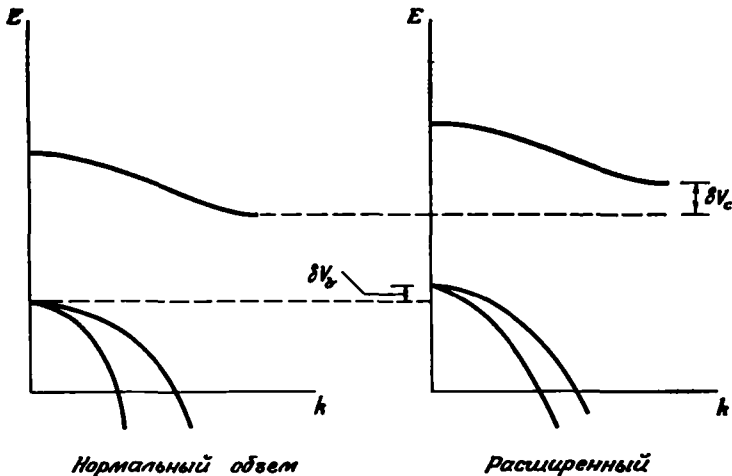
Полупроводники. В неполярных полупроводниках, таких, как германий и кремний, эффектов поляризации нет, и для установления вида электрон-фононного взаимодействия необходимо более подробное исследование. И в этом случае основную роль обычно играют длинноволновые моды колебаний. Свободные электроны и дырки преимущественно скапливаются в небольших областях пространства волновых векторов, расположенных вблизи краев зоны, и рассеяние электронов сопровождается излучением главным образом длинноволновых фононов. Рассмотрим сначала взаимодействие с продольными модами, которое обычно описывается с помощью *потенциала деформации*.

Рассмотрим энергетическую зонную структуру, в которой максимум валентной зоны и минимум зоны проводимости расположены, как показано на фиг. 124. Зоны, изображенные в левой части фигуры, были получены обычными зонными расчетами при нормальном атомном объеме. Если кристалл растянут, так что относительное изменение его объема определяется объемным расширением Δ , то зоны слегка изменяются, как это указано в правой части фиг. 124. Следует отметить, что в действительности расчеты в зонном приближении позволяют определить лишь изменение ширины *запрещенной зоны*, т. е. разность между сдвигами каждой из зон, поскольку начало отсчета энергии в зонных расчетах несколько произвольно. Однако величины самих сдвигов в принципе можно вычислить, рассматривая вместо однородного расширения пространственно-неоднородное расширение. Таким способом можно получить самосогласованное решение этой задачи. Для наших целей указанное обстоятельство несущественно, поскольку значения сдвигов зон обычно считают заданными параметрами, определяемыми из эксперимента. Энергетические сдвиги экстремумов зон зависят от объемного расширения Δ , вообще говоря, линейно, и коэффициент пропорциональности называют *константой*

потенциала деформации:

$$\delta V_c = D_c \Delta, \quad \delta V_v = D_v \Delta.$$

Таким образом, энергия электрона, находящегося, скажем, на дне зоны проводимости, сдвигается на величину, пропорциональную



Ф и г. 124. Искажение валентных зон и зоны проводимости полупроводника, вызванное однородным растяжением кристалла.

объемному расширению Δ . Предположим теперь, что и пространственно-неоднородное расширение определяет эффективный потенциал, действующий на электрон и зависящий от его положения:

$$\delta V_c(\mathbf{r}) = D_c \Delta(\mathbf{r}), \quad \delta V_v(\mathbf{r}) = D_v \Delta(\mathbf{r}).$$

Разумеется, эффективные потенциалы, действующие на электроны, находящиеся не в экстремумах зоны, несколько отличаются от указанных значений. Однако для электронов, находящихся вблизи дна зоны, мы будем пользоваться значениями констант, вычисленными в минимуме зоны.

Интуиция подсказывает, что величина констант потенциала деформации должна быть порядка величины ширины запрещенной зоны. Это действительно верно. Если эти константы известны, то, как и в случае полярного кристалла, можно сразу найти электрон-фононное взаимодействие. Для полярных кристаллов объемное расширение равно

$$iq \cdot \left(\frac{\mathbf{u}}{\sqrt{N}} \right) e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)},$$

но роль константы D играет выражение

$$\frac{8\pi Ze^2}{\Omega c q^2}.$$

В случае неполярных кристаллов длинноволновая расходимость не возникает. Взаимодействие, описываемое потенциалом деформации, имеет место и в полярных кристаллах. Однако обычно его учитывать не нужно, так как оно много меньше поляризационного взаимодействия.

Этот анализ можно непосредственно распространить на деформации сдвига и тем самым получить взаимодействие электронов с поперечными и оптическими модами колебаний. В общем случае деформация имеет вид

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \delta_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \delta_j}{\partial x_i} \right),$$

где $\partial \delta_i / \partial x_j$ — изменение смещения по i -й оси при изменении состояния по j -й оси. В этом случае константа потенциала деформации заменяется тензором, и мы получаем

$$\delta V(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \sum_{ij} D_{ij}(\mathbf{k}) \varepsilon_{ij}(\mathbf{r}).$$

В настоящий момент мы рассмотрим простейший случай — взаимодействие с продольными акустическими волнами.

Пользуясь тем, что акустические волны имеют низкую частоту, можно точно вычислить их вклад в рассеяние электронов. Для этого мы мысленно зафиксируем положения атомов в деформированном кристалле и вычислим рассеяние электронов, обусловленное наличием искажений, в точности таким же способом, как мы вычисляли рассеяние электронов на дефектах кристалла. (В дальнейшем будет показано, что движение решетки должным образом учитывается при квантовании ее колебаний.) Процесс рассеяния электрона, при котором он переходит из состояния с волновым вектором \mathbf{k} в состояние с волновым вектором \mathbf{k}' , определяется фурье-компонентой потенциала деформации, соответствующей волновому вектору $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$. Величина этой компоненты в свою очередь зависит лишь от колебаний решетки с волновыми векторами $\pm \mathbf{q}$, если смещения решетки записываются в виде

$$\frac{\mathbf{u}}{\sqrt{N}} e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} + \frac{\mathbf{u}^*}{\sqrt{N}} e^{-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}.$$

Частота указанных переходов пропорциональна квадрату потенциала деформации, а значит, пропорциональна квадрату объемного расширения. Энергия соответствующей моды также пропорциональна квадрату объемного расширения, а при высокой температуре она должна быть пропорциональной KT . Имеется, кроме того, зависимость частоты переходов от средней энергии электронов,

определяемая плотностью электронных состояний. Так как средняя энергия электронов также изменяется при изменении температуры, то это приводит к дополнительной температурной зависимости частоты. Вычисление подвижности электронов, проведенное в п. 3 настоящего параграфа, показывает, что она зависит от температуры как $T^{-3/2}$.

Помимо только что рассмотренного процесса рассеяния могут происходить переходы электронов между вырожденными минимумами в зоне проводимости. Такой переход называется *междолинным рассеянием*. Для исследования таких процессов можно пользоваться методом потенциала деформации, если обобщить понятие о тензоре потенциала деформации. Такое обобщение было описано в п. 1 § 6 гл. II.

При рассеянии электронов на оптических модах частотой мод, очевидно, пренебрегать нельзя. Испускание оптического фонона вызывает изменение энергии электрона на величину $\hbar\omega$, равную энергии фонона. Эта энергия по порядку величины обычно равна комнатной температуре или несколько больше. Подобные процессы начинают играть существенную роль только тогда, когда электроны приобретают достаточно большую энергию (становятся горячими). В этом случае рассеяние электронов на оптических модах становится основным механизмом потери энергии электронами, так как при рассеянии на акустических модах энергия меняется мало (в проведенных выше вычислениях мы фактически пренебрегали соответствующими изменениями энергии, зафиксировав положения атомов решетки).

Простые металлы. В металлах необходимо рассматривать взаимодействие электронов с коротковолновыми колебаниями решетки. Действительно, в этом случае представляют интерес процессы рассеяния, при которых электрон перемещается по поверхности Ферми, а это связано с очень большими изменениями волновых векторов. К счастью, для простых металлов очень ясную трактовку электрон-фононного взаимодействия можно получить, воспользовавшись методом псевдопотенциала.

Мы уже отмечали, что взаимодействие между ионами и электронами в металле можно описать с помощью псевдопотенциала, матричные элементы которого имеют вид

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

где $\langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | w | \mathbf{k} \rangle$ — формфактор, определяемый свойствами отдельного иона. Вся информация о конфигурации ионов в решетке содержится в геометрическом структурном факторе $S(\mathbf{q})$. Электрон-фононное взаимодействие можно полностью определить через дополнительные матричные элементы, возникающие за счет откло-

нения ионов от положения равновесия, а эти дополнительные члены входят лишь в структурный фактор.

Как и прежде, для упрощения задачи «заморозим» решетку, или, что то же самое, зафиксируем мгновенные положения ионов. Также для упрощения расчетов будем считать, что в примитивной ячейке кристалла содержится лишь один атом. При колебании решетки с волновым вектором \mathbf{Q} смещения ионов от положения равновесия определяются выражением

$$\delta \mathbf{r}_j = \frac{\mathbf{u}_Q}{\sqrt{N}} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j} + \frac{\mathbf{u}_Q^*}{\sqrt{N}} e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j}.$$

(Мы воспользовались прописной буквой \mathbf{Q} , чтобы отличить волновой вектор фонона от произвольного волнового вектора \mathbf{q} .) Будем считать, что векторы амплитуд не зависят от времени. Можно было бы рассматривать зависимость амплитуд от времени, но это привело бы просто к тому, что полученные в конце матричные элементы зависели бы от времени. Подставляя положения ионов $\mathbf{r}_j + \delta \mathbf{r}_j$ в выражение для структурного фактора и разлагая экспоненты по малым амплитудам u_Q , получаем

$$\begin{aligned} S(\mathbf{q}) &= \frac{1}{N} \sum_j e^{-i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{r}_j + (\mathbf{u}_Q / \sqrt{N}) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j + (\mathbf{u}_Q^* / \sqrt{N}) e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j}]} = \\ &= \frac{1}{N} \sum_j e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_j} \left(1 - \frac{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_Q}{\sqrt{N}} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j} - \frac{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_Q^*}{\sqrt{N}} e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_j} \right). \end{aligned}$$

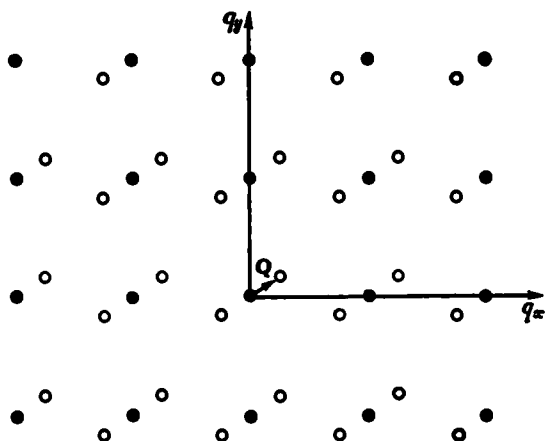
Первый член в этом выражении совпадает со структурным фактором при отсутствии искажений решетки. Для решеток с одним атомом на примитивную ячейку этот член равен единице, если \mathbf{q} совпадает с одним из векторов обратной решетки, и равен нулю для остальных значений \mathbf{q} . Члены первого порядка по u_Q определяют электрон-фононное взаимодействие. Их можно записать в виде

$$- \frac{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_Q}{\sqrt{N}} \frac{1}{N} \sum_j e^{-i(\mathbf{q}-\mathbf{Q}) \cdot \mathbf{r}_j} - \frac{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_Q^*}{\sqrt{N}} \frac{1}{N} \sum_j e^{-i(\mathbf{q}+\mathbf{Q}) \cdot \mathbf{r}_j},$$

где суммирование производится по положениям ионов в идеальной решетке. Поэтому сумма в первом члене отлична от нуля лишь в том случае, если вектор $\mathbf{q} - \mathbf{Q}$ совпадает с одним из векторов обратной решетки, при этом значение суммы равно N . (Векторы обратной решетки в дальнейшем будем обозначать символом \mathbf{q}_0 .) Аналогично вторая сумма отлична от нуля лишь для значений $\mathbf{q} + \mathbf{Q}$, совпадающих с векторами обратной решетки. Таким образом, полученные матричные элементы электрон-фононного взаимодействия отличны от нуля лишь для волновых векторов, являю-

щихся сателлитами волновых векторов решетки идеального кристалла, как это показано на фиг. 125.

Эти матричные элементы определяют не только рассеяние электронов, но и сдвиг энергии электронных состояний. Мы рассмотрим оба эффекта. Сначала изучим рассеяние, пользуясь зависящей от времени теорией возмущений. При использовании метода псевдопотенциала в качестве нулевого приближения для состояний



Ф и г. 125. Волновые векторы обратной решетки идеального кристалла и их сателлиты.

Светлым кружкам соответствуют дополнительные, отличные от нуля структурные факторы, возникающие при наличии колебания решетки с волновым вектором Q . Черные кружки изображают векторы обратной решетки при отсутствии искажений решетки.

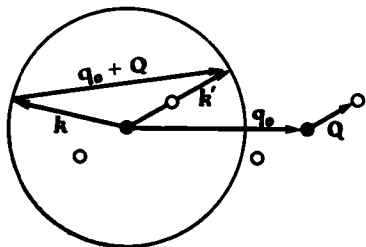
выбираются псевдоволновые функции, соответствующие плоским волнам. Введенная нами единственная мода колебаний порождает, как ясно из предыдущего, много матричных элементов и тем самым связывает любое заданное состояние нулевого приближения со многими другими.

Рассмотрим сначала волновые векторы — сателлиты нулевого вектора обратной решетки $q_0 = 0$. Матричный элемент электрон-фононного взаимодействия при $q = Q$, очевидно, равен

$$S(Q) \langle \mathbf{k} + \mathbf{Q} | w | \mathbf{k} \rangle = \frac{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{u}_Q}{\sqrt{N}} \langle \mathbf{k} + \mathbf{Q} | w | \mathbf{k} \rangle.$$

Отметим, что если моды колебаний можно разделить на чисто продольные и чисто поперечные, то отлично от нуля лишь взаимодействие с продольной модой. Формально этот результат совпадает с полученным в теории потенциала деформации, если заменить константу потенциала деформации на взятый со знаком «минус» формфактор. Первый множитель в выписанном выражении совпадает со взятым со знаком «минус» объемным расширением. В рас-

смаатриваемом случае константа потенциала деформации зависит от волнового вектора фонона. При большой длине волны фонона формфактор стремится к значению $-\frac{2}{3}E_F$. Таким образом, константа продольного потенциала деформации стремится при большой



Ф и г. 126. Рассеяние с перебросом.

Электрон переходит из состояния с волновым вектором k в состояние с волновым вектором k' , отличающимся от k на сумму $q_0 + Q$, где q_0 — вектор обратной решетки, а Q — волновой вектор колебания решетки.

длине волны к значению $\frac{2}{3}E_F$. Рассеяние электронов в металлах, связанное с волновыми векторами — сателлитами нулевого вектора обратной решетки, называется *нормальным рассеянием*.

Можно также рассмотреть рассеяние, связанное с волновыми векторами — сателлитами ненулевых векторов обратной решетки. Такие переходы называют процессами *переброса* (Umklapp). На фиг. 126 показано, как такие переходы могут вызывать перебросы электрона из одной точки поверхности Ферми в другую. В этом случае матричный элемент электрон-фононного взаимодействия имеет уже не столь простой вид, но он определяется непосредственно:

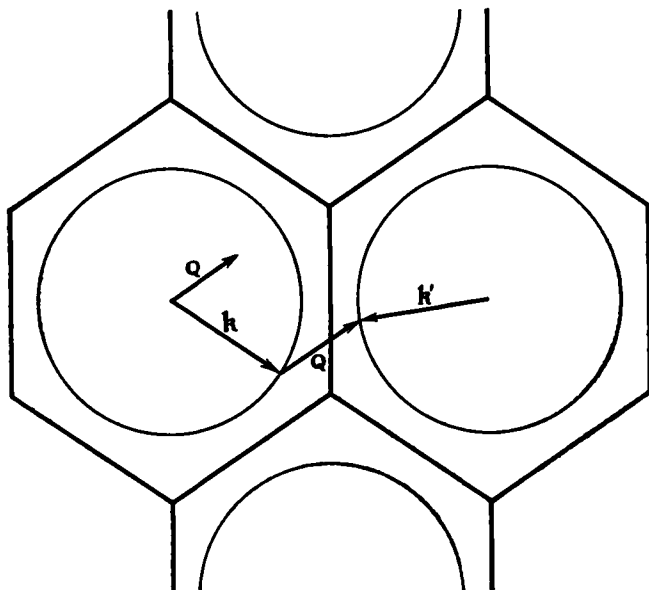
$$S(q) \langle k + q | w | k \rangle = -i (q_0 + Q) \cdot \frac{u_Q}{\sqrt{N}} \langle k + q_0 + Q | w | k \rangle.$$

В этот матричный элемент дают вклад как продольные, так и поперечные моды даже в том случае, когда они разделяются на чисто продольные и чисто поперечные. В процессе рассеяния такого типа изменение волнового вектора электрона равно сумме волнового вектора фонона Q и вектора обратной решетки. Таким образом, даже длинноволновые фононы могут рассеивать электрон на очень большие углы. По этой причине процессы переброса часто дают основной вклад в удельное сопротивление.

Такие процессы рассеяния можно представлять себе как взаимодействие с колебаниями решетки, сопровождаемое брэгговскими отражениями на периодическом потенциале решетки. Однако важно помнить, что отсюда вовсе не следует, что эти процессы идут во втором порядке теории возмущений. Амплитуда рассеяния пропорциональна только первой степени псевдопотенциала и никаких энергетических знаменателей нет.

Нормальное рассеяние и рассеяние с перебросом принципиально не отличаются друг от друга. Различие между ними становится весьма существенным лишь в длинноволновой области. При воз-

растании волнового числа фонона мы продолжаем называть рассеяние нормальным до тех пор, пока волновое число не достигнет грани зоны Бриллюэна. Электронные состояния будем задавать с помощью схемы приведенных зон, а колебания решетки — с помощью схемы периодических зон. Тогда при дальнейшем увеличении волнового числа, когда соответствующий ему вектор выходит за пределы зоны Бриллюэна, поляризация волны изменяется



Ф и г. 127. Рассеяние с перебросом в том случае, когда состояния электрона определяются в представлении периодических зон, а состояния решетки — в представлении приведенной зоны.

непрерывно. Точно так же непрерывно изменяется электрон-фоонное взаимодействие. Однако обычно принято представлять такое состояние системы с помощью приведенной зоны и вместо волнового вектора фонона Q , лежащего вне зоны Бриллюэна, принято приписывать фонону то значение сателлита вектора обратной решетки, которое при увеличении волнового числа вошло внутрь зоны Бриллюэна. С физической точки зрения никакого разрыва непрерывности не происходит. Этот разрыв возникает лишь вследствие принятого нами соглашения.

В случае одновалентных металлов иногда удобно для описания рассеяния с перебросом пользоваться схемой приведенных зон для колебаний решетки и схемой периодических зон для электронов, как это указано на фиг. 127. При этом говорят, что фонон

с волновым вектором Q (который по соглашению должен находиться внутри зоны Бриллюэна) может либо перевести электрон из одного состояния внутри первой зоны Бриллюэна в другое состояние в этой же зоне (нормальное рассеяние), либо же он может перебросить электрон из одной зоны Бриллюэна в другую (рассеяние с перебросом). Так как ферми-поверхности в различных зонах Бриллюэна определяют эквивалентные представления одних и тех же состояний, то такие процессы с перебросом можно опять выразить в терминах рассеяния внутри одной зоны Бриллюэна. Мы выясняем при этом одну важную особенность рассеяния с перебросом: оно имеет место лишь в том случае, когда волновой вектор равен или больше наименьшего расстояния между соседними поверхностями Ферми. Поэтому при достаточно низкой температуре, когда возбуждены лишь длинноволновые моды, процессы рассеяния с перебросом «вымерзают». Оказывается, однако, что, например, для натрия такое наименьшее значение волнового вектора равно лишь примерно 20% радиуса зоны Бриллюэна и рассеяние с перебросом доминирует даже при гелиевых температурах.

2. Вторичное квантование

В предыдущем разделе при обсуждении электрон-фононного взаимодействия мы задавали смещения атомов решетки и затем вычисляли возникающий потенциал, действующий на электроны. Это составляет основу классического рассмотрения колебаний решетки. Когда мы вычисляли вклад колебаний решетки в удельную теплоемкость, оказалось, что удобно и даже необходимо проквантовать гамильтониан, полученный в рамках классического подхода. Также удобно, а иногда и необходимо провести аналогичное квантовомеханическое рассмотрение электрон-фононного взаимодействия. В частности, это необходимо для построения микроскопической теории сверхпроводимости. Поэтому мы сейчас проведем последовательное квантовомеханическое описание электронных и колебательных состояний системы, включая электрон-фононное взаимодействие.

Основу квантовомеханического описания составляет построение волновой функции системы, зависящей от координат ионов и электронов. В качестве координат ионов мы, конечно, используем амплитуды колебаний, или нормальные координаты. При отсутствии электрон-фононного взаимодействия гамильтониан состоит из двух членов

$$\mathcal{H}_e + \mathcal{H}_\phi.$$

Первый член зависит лишь от координат электронов, а второй — лишь от нормальных координат решетки. В этом случае волновую функцию системы можно представить в виде произведения элек-

тронных волновых функций и волновых функций колебаний решетки. Мы сначала построим такие волновые функции, а затем включим электрон-фононное взаимодействие $\mathcal{H}_{e\Phi}$, которое зависит как от координат электронов, так и от координат колебаний решетки и, таким образом, связывает различные невозмущенные состояния.

Электронные состояния. В нерелятивистской квантовой механике использование для электронных состояний представления вторичного квантования сводится к простому изменению обозначений. Мы начнем с описания состояний в одноэлектронном приближении. В этом случае нам известны все одноэлектронные состояния, которые определим заданием значений волнового вектора $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots$. Эти состояния можно получить, решая уравнения Хартри-Фока (2.14), описанные в п. 2 § 3 гл. II. В каждом состоянии может находиться один электрон, спин которого направлен вверх, и один электрон со спином, направленным вниз. Договоримся, что индекс \mathbf{k}_i задает не только значение волнового вектора рассматриваемого электрона, но и его спиновое состояние. Если N электронов занимают состояния $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots, \mathbf{k}_N$, то, как показано в п. 2 § 3 гл. II, многоэлектронную волновую функцию можно записать в виде детерминанта Слэтера

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{k_1}(\mathbf{r}_1) & \psi_{k_1}(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_{k_1}(\mathbf{r}_N) \\ \psi_{k_2}(\mathbf{r}_1) & \psi_{k_2}(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_{k_2}(\mathbf{r}_N) \\ \psi_{k_3}(\mathbf{r}_1) & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{k_N}(\mathbf{r}_1) & \dots & \dots & \psi_{k_N}(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}.$$

Это выражение очень громоздко, но всю содержащуюся в нем информацию можно задать, просто перечисляя индексы занятых состояний $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \dots, \mathbf{k}_N$ и соблюдая правильный порядок их следования. Поэтому для этого состояния можно употребить сокращенное обозначение. Обычно его записывают в виде

$$\Psi = c_{k_N}^+ c_{k_{N-1}}^+ \dots c_{k_1}^+ c_{k_1}^+ |0\rangle. \quad (4.23)$$

Здесь символ $|0\rangle$ обозначает вакуумное состояние, а оператор $c_{k_i}^+$, который добавляет одну частицу в состояние \mathbf{k}_i , называется *оператором рождения*. Поскольку это выражение включает всю информацию о состоянии, содержащуюся в детерминанте Слэтера, зная одно представление, можно получить другое.

Свойства операторов рождения можно изучить, используя известные свойства детерминанта Слэтера. Например, известно, что при перестановке любых двух строк в детерминанте знак волновой функции меняется. Отсюда немедленно вытекают *коммутацион-*

ные соотношения между операторами рождения, выражающие антисимметрию волновой функции:

$$c_{k_1}^+ c_{k_2}^+ + c_{k_2}^+ c_{k_1}^+ = 0. \quad (4.24)$$

Отсюда следует, что если какое-либо состояние встречается в выражении (4.23) для волновой функции более одного раза, то волновая функция равна нулю. Это очевидно, если одинаковые операторы рождения расположены рядом, в противном случае их можно поставить рядом, последовательно переставляя один из операторов с помощью соотношения (4.24). Такой факт, разумеется, вытекает и из представления волновой функции в виде детерминанта Слэтера и является прямым следствием принципа Паули.

Кроме того, мы знаем, что детерминант Слэтера определяет нормированную волновую функцию. Для нормировки состояний в представлении вторичного квантования достаточно ввести комплексно сопряженную волновую функцию

$$\Psi^* = \langle 0 | c_{k_1} c_{k_2} c_{k_3} \dots c_{k_N}$$

и потребовать, чтобы выполнялись условия

$$\begin{aligned} c_{k_1} c_{k_2} + c_{k_2} c_{k_1} &= 0, \\ c_{k_1}^+ c_{k_2} + c_{k_2}^+ c_{k_1}^+ &= \delta_{k_1 k_2}, \\ c_k | 0 \rangle &= 0, \\ \langle 0 | c_k^+ &= 0, \\ \langle 0 | 0 \rangle &= 1. \end{aligned}$$

Тем самым мы ввели операторы уничтожения c_{k_i} . Отметим, что порядок следования индексов в комплексно сопряженной волновой функции заменен на обратный.

С помощью выписанных коммутационных соотношений можно легко проверить, что построенные многочастичные состояния ортонормированы. Нормировочный интеграл можно записать в виде

$$(\Psi, \Psi) = \langle 0 | c_{k_1} c_{k_2} \dots c_{k_N} c_{k_N}^+ c_{k_{N-1}}^+ \dots c_{k_2}^+ c_{k_1}^+ | 0 \rangle.$$

Заметим, что из-за обратного порядка следования операторов в сопряженной волновой функции операторы рождения и уничтожения состояния k_N стоят рядом. Переставляя их, получаем член

$$1 - c_{k_N}^+ c_{k_N}.$$

Члену с единицей соответствует нормировочный интеграл для состояния, в котором число электронов на единицу меньше (т. е. действие оператора c_{k_N} свелось к уничтожению электрона в состоянии k_N .) Переставляя оператор c_{k_N} направо до тех пор, пока он не достигнет вакуумного состояния $| 0 \rangle$, можно показать,

что второй член, содержащий $c_{k_N}^{\dagger} c_{k_N}$, равен нулю. Продолжая эту процедуру «свертывания» операторов рождения и уничтожения, мы в конце концов получим условие нормировки

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \langle 0 | 0 \rangle = 1.$$

Если в правой (или в левой) волновой функции имеется состояние, не содержащееся в левой (или в правой) волновой функции, то, переставляя соответствующий оператор влево (или вправо), пока он не достигнет вакуума, и утя, что

$$\langle 0 | c_{k_i}^{\dagger} = c_{k_i} | 0 \rangle = 0,$$

мы убедимся, что такие состояния ортогональны.

Пока мы определили лишь способ записи многоэлектронных состояний. Покажем теперь, каким образом в этом представлении выражаются квантовомеханические операторы. Можно убедиться, что каждое из вводимых ниже определений и соотношений совершенно эквивалентно соответствующим определениям и соотношениям, выраженным на языке детерминантов Слэтера. Для установления этой эквивалентности достаточно просто аккуратно провести все выкладки с детерминантами. Здесь мы ограничимся тем, что сформулируем необходимые правила обращения со вторично квантованными операторами.

Состояния, обозначенные индексом k_i , являются собственными состояниями электронного гамильтониана \mathcal{H}_e , отвечающими значению энергии ϵ_{k_i} . Вторично квантованное выражение для гамильтониана имеет вид

$$\mathcal{H}_e = \sum_k \epsilon_k c_k^{\dagger} c_k. \quad (4.25)$$

Нетрудно найти средние значения этого гамильтониана по многочастичным собственным состояниям. Пользуясь коммутационными соотношениями, как это делалось при вычислении нормировочного интеграла, легко показать, что среднее значение гамильтониана равно просто сумме значений энергий ϵ_k всех занятых состояний.

Если возникает необходимость в учете потенциала $V(r)$, действующего на каждый электрон, то его можно представить во вторично квантованном виде

$$V(r) = \sum_{k, k'} \langle k' | V | k \rangle c_k^{\dagger} c_k \quad (4.26)$$

и добавить к \mathcal{H}_e . Здесь числа $\langle k' | V | k \rangle$ — это матричные элементы потенциала между одноэлектронными состояниями

$$\langle k' | V | k \rangle = \int \psi_{k'}^*(r) V(r) \psi_k(r) d^3r. \quad (4.27)$$

Диагональные члены, соответствующие $k' = k$, можно просто добавить к невозмущенным значениям энергии ϵ_k . Недиагональные

матричные элементы связывают многоэлектронные состояния, отличающиеся лишь состоянием одного из электронов. Знак интеграла в (4.27) указывает не только на интегрирование по пространственным координатам, но и на суммирование по спиновым координатам. Однако, поскольку потенциал $V(\mathbf{r})$ не зависит от спинов, матричный элемент отличен от нуля лишь для состояний \mathbf{k} и \mathbf{k}' с одинаковыми значениями спинов, т. е. связываются лишь состояния с одинаковыми спинами.

Если возникает необходимость в учете взаимодействия между электронами, определяемого потенциалами $\frac{1}{2} \sum V(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$, то к гамильтониану нулевого приближения надлежит добавить вторично квантованное представление для этого взаимодействия:

$$V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2} \sum_{k_1 k_2 k_3 k_4} \langle \mathbf{k}_4, \mathbf{k}_3 | V | \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_1 \rangle c_{k_4}^+ c_{k_3}^+ c_{k_2} c_{k_1}. \quad (4.28)$$

Здесь

$$\langle \mathbf{k}_4, \mathbf{k}_3 | V | \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_1 \rangle = \int d^3 r_1 d^3 r_2 \psi_{k_4}^*(\mathbf{r}_1) \psi_{k_3}^*(\mathbf{r}_2) V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \psi_{k_2}(\mathbf{r}_2) \psi_{k_1}(\mathbf{r}_1). \quad (4.29)$$

И в этом случае знак интеграла указывает не только на интегрирование по пространственным координатам, но и на интегрирование по спиновым координатам. Матричные элементы отличны от нуля лишь в том случае, если одинаковы спины состояний \mathbf{k}_3 и \mathbf{k}_2 и одинаковы спины состояний \mathbf{k}_4 и \mathbf{k}_1 . В этих обозначениях удобно находить приближения теории возмущений (см. задачу 5 настоящей главы). Эти обозначения позволяют существенно упростить выкладки.

Интересно посмотреть, как в этом представлении выглядят обменные силы. Среднее значение оператора $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ по состоянию $c_{k_2}^+ c_{k_1}^+ | 0 \rangle$ представляется в виде суммы двух членов разного типа (к каждому из них нужно добавить еще по одному члену того же типа):

$$\begin{aligned} & \langle 0 | c_{k_1} c_{k_2} (\langle \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 | V | \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 \rangle c_{k_1}^+ c_{k_2}^+ c_{k_1} c_{k_2} + \\ & + \langle \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_1 | V | \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 \rangle c_{k_2}^+ c_{k_1}^+ c_{k_1} c_{k_2}) c_{k_2}^+ c_{k_1}^+ | 0 \rangle. \end{aligned} \quad (4.30)$$

Вид матричного элемента $\langle \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 | V | \mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 \rangle$ подсказывает, что первый член в выражении (4.30) описывает взаимодействие, которое мы назвали ранее обменным. Этот член отличен от нуля только в том случае, когда спины состояний \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 одинаковы. Обменное взаимодействие возможно лишь между состояниями с параллельными спинами. Как видно, действие операторов $c_{k_1}^+ c_{k_2}^+ c_{k_1} c_{k_2}$ на правое состояние свелось к перестановке состояний \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 (или, что то же самое, к перестановке двух строк в детерминанте Слэтера). Соответствующее изменение знака волновой функции мы уже обсу-

ждали ранее в п. 2 § 3 гл. II, когда впервые встретились с обменным взаимодействием. В данной связи термин «обменное взаимодействие» представляется совершенно естественным. Второй член в выражении (4.30) описывает обычное взаимодействие, которое получается уже в приближении Хартри. Это взаимодействие связывает состояния как с параллельными, так и с антипараллельными спинами.

Полезно заметить, что суммирование по одному из импульсов в выражении (4.28) можно исключить, воспользовавшись сохранением импульса в процессе столкновения двух свободных электронов. Поэтому многие из матричных элементов (4.29) тождественно равны нулю. Это можно проверить непосредственным вычислением, подставив в выражение (4.29) состояния плоских волн:

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{k}_4, \mathbf{k}_3 | V | \mathbf{k}_2, \mathbf{k}_1 \rangle &= \frac{1}{\Omega^2} \int d^3r_1 d^3r_2 e^{i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_4) \cdot \mathbf{r}_1} V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) e^{i(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_3) \cdot \mathbf{r}_2} = \\ &= \frac{1}{\Omega^2} \int d^3r_1 d^3r_2 [e^{i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_4) \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)} V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)] e^{i(\mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_4) \cdot \mathbf{r}_2}. \end{aligned}$$

Заменим в этом выражении интегрирование по \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 на интегрирование по $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ и \mathbf{r}_2 и возьмем интеграл по \mathbf{r}_2 при фиксированном значении $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$. Интеграл будет отличен от нуля лишь при условии

$$\mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_2 = -(\mathbf{k}_4 - \mathbf{k}_1),$$

при этом его значение равно Ω . Таким образом, вводя вектор

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_4 - \mathbf{k}_1,$$

пропорциональный переданному импульсу, мы можем переписать электрон-электронное взаимодействие (4.28) в виде

$$V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \mathbf{q}} V_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}_1 + \mathbf{q}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}_2 - \mathbf{q}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}_2} c_{\mathbf{k}_1},$$

где

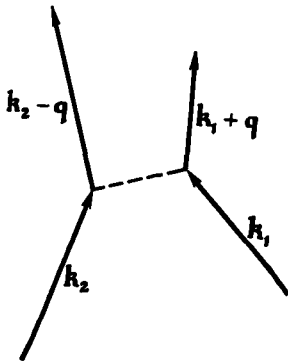
$$V_{\mathbf{q}} = \frac{1}{\Omega} \int d^3r e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} V(\mathbf{r}).$$

Это упрощенное представление совершенно эквивалентно выражению (4.28) при условии, что в процессах рассеяния электронов сохраняется импульс. Обычно взаимодействие электронов записывают именно в последней форме. Рассматриваемый член гамильтониана описывает «процесс», в котором электрон в состоянии $|\mathbf{k}_1\rangle$ взаимодействует с электроном в состоянии $|\mathbf{k}_2\rangle$ и обменивается с ним импульсом $\hbar\mathbf{q}$. Этот процесс можно представить диаграммой на фиг. 128.

Когда мы рассматривали туннелирование электронов, мы обсуждали переходы, при которых электрон покидает одну часть системы

и появляется в другой части. В гамильтониане такому переходу, очевидно, соответствует член, содержащий произведение надлежащих операторов рождения и уничтожения.

При использовании формализма вторичного квантования мы почти всегда будем употреблять построенные выше операторы рождения и уничтожения, основанные на состояниях Хартри — Фока. Однако вторичное квантование можно сформулировать



Ф и г. 128. Диаграммное представление электрон-фоонного взаимодействия

$$V_q c_{k_1+q}^+ c_{k_2-q}^- c_{k_2} c_{k_1}.$$

Пунктирная линия изображает взаимодействие между двумя электронами, а стрелки изображают волновые векторы их начальных и конечных состояний в соответствующем процессе рассеяния.

в более общем виде, и в действительности таким более общим формализмом можно воспользоваться для построения самого приближения Хартри — Фока. Эта общая формулировка позволяет лучше уяснить метод самосогласованного поля, и она понадобится нам при рассмотрении сверхпроводимости. Поэтому мы сейчас ее приведем.

Как было показано выше, состояние, определяемое некоторым детерминантом Слэтера, можно представить в виде

$$\prod_k c_k^+ | 0 \rangle,$$

где индексы k относятся к занятым одноэлектронным состояниям. Наиболее общую антисимметричную многоэлектронную волновую функцию можно записать в виде линейной комбинации детерминантов Слэтера, т. е. в виде

$$\Psi = \sum_n A_n \prod_{\{k\}_n} c_k^+ | 0 \rangle, \quad (4.31)$$

где произведения берутся по различным наборам индексов $\{k\}_n$. Например, двухэлектронное состояние можно представить в форме

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} c_1^+ c_2^+ | 0 \rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} c_2^+ c_1^+ | 0 \rangle.$$

Это состояние, очевидно, антисимметрично и нормировано. Индексы k теперь относятся к любой полной ортонормированной системе

функций, зависящих от координат отдельного электрона. В качестве таких функций можно взять собственные состояния гамильтониана Хартри — Фока, но, вообще говоря, использовать одноэлектронное приближение не обязательно. Выражение (4.31) задает многоэлектронное состояние в самом общем виде.

Конкретный вид функций, по которым производится разложение состояний, не играет существенной роли. Более того, их можно вообще исключить из рассмотрения, если ввести операторы электронного поля

$$\begin{aligned}\psi(\mathbf{r}) &= \sum_k \psi_k(\mathbf{r}) c_k, \\ \psi^+(\mathbf{r}) &= \sum_k \psi_k^*(\mathbf{r}) c_k^*.\end{aligned}\quad (4.32)$$

Коммутационные соотношения для полевых операторов вытекают из коммутационных соотношений для операторов рождения и уничтожения. Они имеют вид

$$\begin{aligned}\psi(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}') + \psi(\mathbf{r}')\psi(\mathbf{r}) &= 0, \\ \psi^+(\mathbf{r})\psi^+(\mathbf{r}') + \psi^+(\mathbf{r}')\psi^+(\mathbf{r}) &= 0, \\ \psi^+(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}') + \psi(\mathbf{r}')\psi^+(\mathbf{r}) &= \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}').\end{aligned}\quad (4.33)$$

Последнее соотношение следует из определения дельта-функции

$$f(\mathbf{r}) = \int f(\mathbf{r}') \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') d^3r'.$$

Чтобы показать, что

$$\sum_k \psi_k(\mathbf{r}) \psi_k^*(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'),$$

достаточно вычислить интеграл

$$\int \sum_k \psi_k(\mathbf{r}) \psi_k^*(\mathbf{r}') f(\mathbf{r}') d^3r' = \sum_k \left(\int \psi_k^*(\mathbf{r}') f(\mathbf{r}') d^3r' \right) \psi_k(\mathbf{r}).$$

Интеграл в правой части этого равенства, очевидно, равен k -му коэффициенту в разложении функции $f(\mathbf{r})$ по полной ортонормированной системе функций ψ_k .

Полевые операторы очень удобны для записи гамильтониана и других операторов, представляющих наблюдаемые величины, хотя даже при использовании этого формализма для записи состояний могут понадобиться операторы c_k и c_k^* . Например, оператор электронной плотности можно представить в виде

$$\rho(\mathbf{r}) = \psi^+(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}).$$

Действительно, воспользовавшись определениями (4.32), нетрудно проверить, что среднее значение этого оператора по любому много-

электронному состоянию вида (4.31) равно среднему значению электронной плотности в точке g . Пользуясь этим определением электронной плотности, можно также убедиться, что оператор $\psi^+(g)$ порождает электрон в точке g . Для этого достаточно подействовать оператором $\psi^+(g)$ на вакуум. Подействовав на получившееся в результате состояние оператором плотности и воспользовавшись соотношениями (4.33), легко проверить, что при этом получается произведение $\delta(g)$ на исходное состояние. Обычно мы не будем использовать такие состояния, как $\psi^+(g)|0\rangle$. Одна из причин этого состоит в том, что разложение такого состояния по состояниям с определенной энергией содержит компоненты, отвечающие всем возможным значениям энергии. Таким образом, несмотря на удобство использования полевых операторов для записи операторов, соответствующих наблюдаемым величинам, для задания состояний мы обычно будем пользоваться операторами рождения и уничтожения.

Оператор потенциальной энергии можно представить в виде

$$\psi^+(g) V(g) \psi(g).$$

И в этом случае можно проверить, что среднее значение этого оператора по любому многоэлектронному состоянию равно среднему значению потенциальной энергии электронов в точке g . Чтобы найти величину полной потенциальной энергии электронов, это выражение нужно проинтегрировать по g . В более общем случае, когда гамильтониан включает кинетическую энергию электронов и одноэлектронный потенциал $V(g)$, оператор гамильтониана можно записать в виде

$$\mathcal{H}_0 = \int d^3r \psi^+(r) \left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(r) \right] \psi(r). \quad (4.34)$$

Чтобы включить взаимодействие между электронами, достаточно добавить к этому выражению член

$$V_{\text{el-el}} = \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' \psi^+(r) \psi^+(r') \frac{e^2}{|r-r'|} \psi(r') \psi(r). \quad (4.35)$$

Гамильтониан, выраженный через полевые операторы, обычно не используют в шредингеровском представлении, но нетрудно убедиться в том, что это вполне возможно. Собственные состояния одноэлектронного гамильтониана (4.34) можно представить в форме (4.31), причем сумма содержит лишь члены, соответствующие единственному значению n , а индексы k обозначают собственные состояния одного электрона. Можно проверить, что функция $\mathcal{H}_0 \Psi$ равна функции Ψ , умноженной на константу, равную сумме энергий всех занятых состояний. Если включить взаимодействие между электронами (4.35), то собственные состояния гамильтониана будут определяться выражением (4.31) с бесконечным числом членов

в сумме. Можно показать, хотя это и не столь просто, что действие оператора $\mathcal{H}_0 + V_{\text{el}}$ на собственное состояние Ψ гамильтониана, включающего взаимодействие между электронами, равно произведению собственного значения полной энергии на то же самое состояние Ψ .

При записи взаимодействия между электронами в форме (4.35) введение приближения самосогласованного поля сводится к замене члена с четырьмя полевыми операторами на член с двумя полевыми операторами. Для этого вместо двух других операторов в выражении (4.35) берется их среднее значение. Например, среднее значение $\langle \psi^+(r') \psi(r') \rangle$ произведения операторов $\psi^+(r') \psi(r')$ по многоэлектронному состоянию отлично от нуля, и в действительности оно равно среднему значению электронной плотности в точке r' . Напомним, что среднее значение получается посредством исключения операторов рождения и уничтожения после разложения операторов ψ^+ и ψ по формулам (4.32). Это среднее значение, конечно, зависит от координат. Таким образом, в гамильтониан самосогласованного поля включается член вида

$$\frac{e^2}{2} \int d^3r \psi^+(r) \left[\int d^3r' \frac{\langle \psi^+(r') \psi(r') \rangle}{|r-r'|} \right] \psi(r),$$

причем выражение в квадратных скобках является некоторой достаточно простой функцией r . Такое же выражение получается при замене средним значением произведения операторов $\psi^+(r) \psi(r)$. Складывая оба члена, получаем потенциал Хартри, описывающий взаимодействие между электронами; этот потенциал можно добавить к потенциалу $V(r)$ в гамильтониане (4.34).

Аналогично среднее значение произведения операторов $\psi^+(r) \psi(r')$ есть некоторая функция r и r' . Переставляя в выражении (4.35) два первых полевых оператора (что приводит к изменению знака), получаем следующий вклад в гамильтониан самосогласованного поля:

$$-\frac{e^2}{2} \int d^3r d^3r' \psi^+(r') \frac{\langle \psi^+(r) \psi(r') \rangle}{|r-r'|} \psi(r).$$

Сумма этого члена и эквивалентного ему члена, зависящего от среднего значения произведения операторов $\psi^+(r') \psi(r)$, определяет обменную энергию в приближении Хартри — Фока.

Естественно предположить, что других комбинаций двух полевых операторов, имеющих отличные от нуля средние значения, не существует. Например, произведение полевых операторов $\psi(r') \psi(r)$ при действии на многоэлектронное состояние Ψ уменьшает число электронов на 2, так что получающееся состояние ортогонально состоянию Ψ и среднее значение оказывается равным нулю. Для проведения этого доказательства требуется, однако, чтобы в состоянии Ψ число частиц было определено. Если в линей-

ной комбинации (4.31) содержатся члены с различными значениями числа частиц, то среднее значение оператора $\psi(\mathbf{r}')\psi(\mathbf{r})$ может и не обращаться в нуль. При обсуждении сверхпроводимости мы увидим, что в сверхпроводящем основном состоянии число частиц обычно не определено и поэтому среднее значение рассматриваемого произведения операторов по этому состоянию не равно нулю. Таким образом, при использовании приближения самосогласованного поля в теории сверхпроводимости появляется дополнительный микроскопический параметр $\langle \psi(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}) \rangle$, который играет примерно такую же роль, какую играет электронная плотность в приближении Хартри. В нормальных (т. е. не сверхпроводящих) твердых телах в приближении самосогласованного поля имеются лишь прямые и обменные члены, полученные выше.

В данном формализме переход к приближению самосогласованного поля свелся к замене членов взаимодействия, содержащих четыре полевых оператора, на некоторые усредненные члены, содержащие лишь два оператора. Такая замена существенна для определения и вычисления энергетических зон, а также для описания кооперативных явлений.

В данный момент мы не станем пользоваться полевыми операторами, а будем задавать одноэлектронные состояния с помощью операторов рождения и уничтожения. Одноэлектронные операторы мы также выразим через операторы рождения и уничтожения.

Фононные состояния. Построим теперь аналогичный формализм для описания фононов и электрон-фононного взаимодействия. Чтобы получить фононы логически последовательным способом, мы сначала найдем классический гамильтониан колеблющейся решетки. Использование амплитуд колебаний эквивалентно переходу к нормальным координатам. Нормировочный множитель удобно включить в определение нормальных координат. Итак, разложим смещения отдельных ионов по нормальным координатам u_q :

$$\delta r_i = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q u_q e^{iq \cdot r_i}.$$

Мы рассматриваем решетку с одним ионом на примитивную ячейку. Величины δr_i и u_q в действительности являются векторами и каждому значению q в зоне Бриллюэна соответствуют три нормальные координаты. Это обстоятельство приводит лишь к несущественному усложнению обозначений, и мы опустим дополнительные индексы, как если бы мы имели дело с одномерной системой. Смещения зависят от времени, поэтому нормальные координаты также зависят от времени. Хотя нормальные координаты комплексны, смещения

всегда вещественны, так как

$$u_{-q} = u_q^*.$$

Найдем выражение для полной энергии в любой момент времени через нормальные координаты. Полная энергия определяется выражением

$$E_{\text{tot}} = \sum_j \frac{M}{2} (\dot{\delta r}_j)^2 + \sum_{i,j} \frac{1}{2} \delta r_i \frac{\partial^2 W}{\partial r_i \partial r_j} \delta r_j. \quad (4.36)$$

Второй член можно выразить через нормальные координаты следующим образом:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2N} \sum_{q, q'} u_q u_{q'} \sum_{i,j} e^{iq \cdot r_i} \frac{\partial^2 W}{\partial r_i \partial r_j} e^{iq' \cdot r_j} = \\ & = \frac{1}{2N} \sum_{q, q'} u_q u_{q'} \sum_{i,j} \left(e^{iq \cdot (r_i - r_j)} \frac{\partial^2 W}{\partial r_i \partial r_j} \right) e^{i(q' + q) \cdot r_j}. \end{aligned}$$

В последнем выражении первая экспонента и матрица взаимодействия зависят только от разностей координат $r_i - r_j$. Поэтому можно выполнить суммирование по r_j , считая разность $r_i - r_j$ фиксированной. Сумма будет равна N при $q' = -q$, а в остальных случаях равна нулю. Таким образом этот член можно представить в виде

$$\frac{1}{2} \sum_q u_q u_{-q} \lambda_q, \quad (4.37)$$

где для определения динамической матрицы λ_q нужно провести суммирование по $r_i - r_j$:

$$\lambda_q = \sum_j e^{iq \cdot (r_i - r_j)} \frac{\partial^2 W}{\partial r_i \partial r_j}.$$

Динамическая матрица свелась к одномерной по той причине, что мы определяем каждую моду заданием единственного параметра u_q . Если бы мы учли все три компонента моды, мы получили бы матрицу третьего порядка. Аналогичным образом вычисляется член кинетической энергии в выражении (4.36):

$$E_{\text{tot}} = \sum_q \left(\frac{M}{2} \dot{u}_q \dot{u}_{-q} + \frac{\lambda_q}{2} u_q u_{-q} \right).$$

Тем самым мы выразили энергию через координаты u_q и соответствующие скорости \dot{u}_q . Определяя лагранжиан, получаем выражения для обобщенных импульсов, соответствующих координа-

там u_q :

$$\begin{aligned}
 L &= \sum_q \left(\frac{M}{2} \dot{u}_q \dot{u}_{-q} - \frac{\lambda_q}{2} u_q u_{-q} \right), \\
 P_q &= \frac{\partial L}{\partial \dot{u}_q} = M \dot{u}_{-q}, \\
 P_{-q} &= \frac{\partial L}{\partial \dot{u}_{-q}} = M \dot{u}_q.
 \end{aligned} \tag{4.38}$$

Заметим, что в каждую производную дают вклад два члена из суммы (с индексом q и с индексом $-q$). Через нормальные координаты и соответствующие им обобщенные импульсы гамильтониан выражается следующим образом:

$$\mathcal{H}_\Phi = \sum_q \left(\frac{1}{2M} P_q P_{-q} + \frac{1}{2} \lambda_q u_q u_{-q} \right). \tag{4.39}$$

Получив классический гамильтониан, мы можем перейти теперь к квантовой механике. Для этого будем считать P_q и u_q операторами, удовлетворяющими коммутационному соотношению

$$P_q u_q - u_q P_q = \frac{\hbar}{i}.$$

(В шредингеровском представлении $P_q = (\hbar/i) \partial/\partial u_q$. Однако здесь нам понадобятся лишь коммутационные соотношения.)

Удобно перейти от операторов P_q и u_q к двум новым операторам, которые будут интерпретированы как операторы уничтожения и рождения фононов. Этот переход соответствует каноническому преобразованию операторов

$$\begin{aligned}
 a_q^\dagger &= \left(\frac{M}{2\hbar\omega_q} \right)^{1/2} \left(\omega_q u_{-q} - \frac{i}{M} P_q \right), \\
 a_q &= \left(\frac{M}{2\hbar\omega_q} \right)^{1/2} \left(\omega_q u_q + \frac{i}{M} P_{-q} \right).
 \end{aligned} \tag{4.40}$$

Здесь ω_q обозначает классическую частоту моды, т. е.

$$\omega_q^2 = \frac{\lambda_q}{M}.$$

Постоянные множители при операторах подобраны таким образом, чтобы коммутационные соотношения для операторов a_q и a_q^\dagger , вытекающие из (4.38) и (4.39), приобрели простой вид

$$a_q a_q^\dagger - a_q^\dagger a_q = \delta_{qq'}.$$

Таким коммутационным соотношениям подчиняются операторы уничтожения и рождения бозонов.

Чтобы выразить гамильтониан через эти операторы, запишем произведение $a_q^\dagger a_q$ с помощью определений (4.40). В результате найдем соотношение

$$\frac{1}{2M} P_{-q} P_q + \frac{1}{2} \lambda_q u_{-q} u_q = \hbar \omega_q \left[a_q^\dagger a_q + \frac{i}{2\hbar} (P_q u_q - u_{-q} P_{-q}) \right].$$

Суммирование этого выражения по всем значениям q дает гамильтониан. Объединив в последнем члене справа слагаемые, соответствующие значениям q и $-q$, и воспользовавшись коммутационными соотношениями для P_q и u_q , получим

$$\mathcal{H}_\Phi = \sum_q \hbar \omega_q \left(a_q^\dagger a_q + \frac{1}{2} \right). \quad (4.41)$$

Сравнение этого гамильтониана с хорошо известным выражением для энергии гармонического осциллятора позволяет заключить, что $a_q^\dagger a_q$ есть число фононов, принадлежащих q -й моде.

Теперь нетрудно показать, что действие оператора a_q^\dagger сводится к рождению одного фонона. В этом можно убедиться, взяв состояние $|n\rangle$ с n фононами в q -й моде. (Индекс q опустили.) Нетрудно найти результат действия оператора числа частиц на состояние $a^\dagger |n\rangle$:

$$(a^\dagger a) a^\dagger |n\rangle = a^\dagger (a a^\dagger) |n\rangle = a^\dagger (a^\dagger a + 1) |n\rangle = (n+1) a^\dagger |n\rangle.$$

Отсюда следует, что состояние $a^\dagger |n\rangle$ является собственным состоянием оператора числа частиц, соответствующим собственному значению $n+1$. Аналогично можно показать, что $a |n\rangle$ есть собственное состояние оператора числа фононов, отвечающее собственному значению $n-1$.

Теперь позаботимся о нормировке. Если состояние $|n\rangle$ нормировано, то состояние $a^\dagger |n\rangle$ не нормировано. Нормировочный интеграл этого состояния равен

$$\langle n | a a^\dagger |n\rangle = \langle n | a^\dagger a + 1 |n\rangle = (n+1) \langle n |n\rangle.$$

Поэтому нормированные состояния имеют вид

$$\begin{aligned} |n+1\rangle &= \frac{a^\dagger}{\sqrt{n+1}} |n\rangle, \\ |n-1\rangle &= \frac{a}{\sqrt{n}} |n\rangle, \end{aligned} \quad (4.42)$$

что соответствует введенным выше обозначениям. Отсюда также следует

$$|n\rangle = \frac{(a^\dagger)^n |0\rangle}{(n!)^{1/2}}.$$

Теперь мы можем написать выражения для собственных состояний фононного гамильтониана (4.41). Состояние, в котором фононов нет, вакуумное состояние, обозначим символом $|0\rangle$, а число фононов q -й моды обозначим n_q . Тогда состояние решетки определяется выражением

$$\Phi = \prod_q \frac{(a_q^\dagger)^{n_q}}{(n_q!)^{1/2}} |0\rangle. \quad (4.43)$$

Если электрон-фононное взаимодействие выключено, собственные состояния гамильтониана $\mathcal{H}_{el} + \mathcal{H}_\phi$ имеют вид $\Phi\Psi_N$, где Φ и Ψ_N определяются соответственно выражениями (4.23) и (4.43).

Фазовая когерентность и недиагональный дальний порядок. Прежде чем перейти к дальнейшему изучению фононов и взаимодействий между ними, мы остановимся на более глубоком обсуждении смысла полученных только что результатов.

Чтобы выразить гамильтониан через операторы уничтожения и рождения фононов, мы выполнили ряд преобразований, позволивших нам исключить фононные амплитуды u_q . Пользуясь соотношениями (4.40), можно выразить через операторы уничтожения и рождения и сами амплитуды u_q :

$$u_q = \left(\frac{\hbar}{2M\omega_q} \right)^{1/2} (a_q + a_{-q}^\dagger). \quad (4.44)$$

Следует отметить характерную особенность этого результата, с которой мы встретимся снова при изучении сверхпроводимости, но которую, может быть, проще разъяснить сейчас. Если система находится в состоянии с определенным числом фононов, то среднее значение амплитуды смещений u_q равно нулю. Из этого утверждения вовсе не следует, что смещения в разных направлениях встречаются в среднем одинаково часто. Амплитуда u_q комплексна, и поэтому точный смысл этого утверждения состоит в том, что ее фаза не имеет определенного значения. Мы покажем, что фаза амплитуды является канонически сопряженной величиной с числом фононов. Из соотношения неопределенностей поэтому следует, что при заданном числе фононов фаза не имеет определенного значения, и наоборот.

Этот вывод имеет весьма общую природу. Он применим также и к электромагнитному излучению. Фаза электрического поля канонически сопряжена с числом фотонов. При классической трактовке излучения антенны, когда непосредственно вычисляется величина электромагнитного поля, мы имеем дело с состоянием системы, в котором число фотонов не имеет определенного значения. При расчете процесса испускания фотона отдельным атомом мы имеем дело с состоянием, в котором не имеет определенного значения фаза электромагнитного поля.

Для более точной формулировки высказанных соображений попытаемся построить состояние, в котором амплитуда смещений имеет определенное значение. Для этого, очевидно, необходимо взять некоторую линейную комбинацию состояний с различными числами фононов. Рассмотрим какую-либо определенную моду с волновым вектором q . Опуская индекс q , представим искомое состояние в виде

$$\Phi = \sum_n A_n |n\rangle. \quad (4.45)$$

Число фононов в этом состоянии не определено, а среднее значение числа фононов равно

$$\langle n \rangle = \sum_n A_n^* A_n n.$$

Пользуясь соотношением (4.44), найдем среднее значение амплитуды u :

$$\langle u \rangle = \left(\frac{\hbar}{2M\omega} \right)^{1/2} \sum_{n, m} A_m^* A_n \langle m | a | n \rangle = \left(\frac{\hbar}{2M\omega} \right)^{1/2} \sum_n A_{n-1}^* A_n \sqrt{n}. \quad (4.46)$$

(Аналогично можно получить среднее значение амплитуды для моды с волновым вектором $-q$, но оно нам не понадобится.)

Если фазы комплексных чисел A_n изменяются при изменении n случайным образом, то фазы большого числа членов в сумме (4.46) распределены случайно и среднее значение должно быть очень малым. Значение $\langle u \rangle$ будет максимальным, если фазы всех чисел A_n одинаковы. В действительности для этого достаточно, чтобы фаза коэффициента A_{n-1} отличалась от фазы коэффициента A_n на одну и ту же величину φ при любом n . Таким образом, величина $\langle u \rangle$ имеет максимальное значение при

$$A_n = |A_n| e^{in\varphi}. \quad (4.47)$$

Нетрудно убедиться, что это условие фазовой когерентности определяет возможность классического описания поведения системы. Пусть коэффициенты $|A_n|$ плавно изменяются при изменении n , но отличны от нуля лишь при $n \approx \langle n \rangle$. Тогда в выражении (4.46) множитель \sqrt{n} можно вынести за знак суммы. Учитывая, что

$$A_{n-1}^* A_n \approx |A_n|^2 e^{i\varphi},$$

закключаем, что остающаяся сумма $\sum |A_n|^2$ совпадает с квадратом нормы состояния Φ и, следовательно, равна единице. Таким образом,

$$\langle u \rangle = \left(\frac{\hbar \langle n \rangle}{2M\omega} \right)^{1/2} e^{i\varphi}.$$

Возводя обе части этого равенства в квадрат, получаем

$$\frac{1}{2} M \omega^2 \langle u \rangle^2 = \frac{\langle n \rangle \hbar \omega}{4}$$

Левая часть равна кинетической энергии рассматриваемой моды. Добавляя к ней потенциальную энергию моды, численно совпадающую с кинетической энергией, получаем полную энергию моды. Добавив еще энергию моды с волновым вектором $-\mathbf{q}$, получим в конце концов энергию $\hbar \omega (n)$, что совпадает с энергией моды в предельном случае большого числа квантов (классический предел). Таким образом, энергия всех квантов равна энергии когерентной моды, фаза и амплитуда которой имеют определенные значения.

Покажем теперь, что переменные n и φ канонически сопряжены друг с другом. Чтобы строго доказать это утверждение, дадим более точное и более общее определение фазы φ . Подставив когерентное выражение (4.47) для A_n в определение (4.45) волновой функции Φ , получим

$$\frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \Phi = \hbar \sum_n n A_n |n\rangle.$$

Таким образом, оператор $(\hbar/i) \partial/\partial \varphi$ равен произведению \hbar на оператор числа частиц, а именно такому соотношению (с точностью до множителя \hbar) удовлетворяет в квантовой механике любая пара канонически сопряженных переменных. Эти соображения можно, конечно, существенно развить, но для нашей цели это не нужно.

Представление о том, что при наличии фазовой когерентности возникают состояния с определенным значением амплитуды, играет чрезвычайно важную роль в физике твердого тела. Выше мы убедились, что использование фазовой когерентности принципиально необходимо для установления связи между классическим и квантовым описаниями колебаний решетки. Понятие о фазовой когерентности играет также главную роль при описании кооперативных явлений, что можно уяснить уже на примере колебаний решетки.

Представим себе, что решетка нестабильна по отношению к колебаниям некоторой конкретной моды, т. е. энергия системы, искаженной колебаниями этой моды, меньше, чем энергия идеально периодической решетки. Пользуясь классическими представлениями, предположим, что такие колебания возникают спонтанно и что в результате устанавливается некоторая равновесная амплитуда отклонений от невозмущенного состояния. Описывая систему с помощью вектора состояния (4.45), можно сказать, что при этом устанавливаются определенные значения коэффициентов A_n , причем фазы A_n и A_{n-1} когерентны. Подобные переходы связывают с *недиагональным дальним порядком* (ODLRO)¹⁾. Происхождение

¹⁾ Сокращение от слов «off-diagonal long-range order». — Прим. ред.

этого термина можно пояснить, если для описания состояний системы использовать матрицу плотности, которую в данном случае можно представить как

$$\rho_{nm} = A_n^* A_m.$$

Таким образом, сущность описанного явления сводится к тому, что фаза недиагональных матричных элементов $\rho_{n-1,n}$ имеет определенное значение. Эту фазу можно включить в число термодинамических параметров системы. Ее называют *параметром порядка*, описывающим дальний порядок в системе.

Покажем, что переход в сверхпроводящее состояние можно описать аналогичным образом. В этом случае произведение операторов электронного поля $\psi_{\uparrow}(\mathbf{r})\psi_{\downarrow}(\mathbf{r})$ (где одному полю соответствует направление спина вверх, а другому — направление вниз) играет такую же роль, как амплитуда u_q в случае фононной системы. Переходу в сверхпроводящее состояние соответствует установление макроскопического среднего значения для этого произведения, что определяет в этой системе ODLRO и в соответствии с этим число электронов в системе не имеет определенного значения. С установлением ODLRO связана также сверхтекучесть жидкого гелия. Аналогично эффектами установления дальнего порядка объясняются ферромагнетизм и антиферромагнетизм. Более полное обсуждение ODLRO, и особенно эффектов ODLRO в жидком гелии, можно найти в обзоре Андерсона [7].

Взаимодействие. При рассмотрении удельной теплоемкости описанный формализм практически не нужен, достаточно знать лишь результаты, выраженные формулами (4.25) и (4.41). Использование всего формализма становится необходимым только в том случае, когда нас интересуют состояния системы, которые необходимы, например, для получения электрон-фононного взаимодействия.

Для простоты изложения будем описывать электрон-фононное взаимодействие с помощью константы потенциала деформации. Тогда значение действующего на электрон потенциала в точке \mathbf{r} определяется мгновенными значениями смещений атомов решетки, соответствующих мгновенным значениям амплитуды u_q (мы временно восстанавливаем векторное обозначение для амплитуды):

$$V(\mathbf{r}) = D \sum_q \frac{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_q}{\sqrt{N}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}. \quad (4.48)$$

В рамках метода псевдопотенциала параметр D заменяется псевдопотенциальным формфактором, а выражение $i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_q/\sqrt{N}$ заменяется надлежащим структурным фактором. Так как мы изучаем здесь лишь взаимодействие с продольной модой, мы можем записать

выражение $i\mathbf{q} \cdot \mathbf{u}_q$ в виде $i\mathbf{q}u_q$. Мы также возьмем в качестве одноэлектронных состояний нормированные плоские волны. Это простейшее приближение используется весьма часто. При переходе к более общему случаю, когда учитываются эффекты зонной структуры, никаких принципиальных затруднений не возникает. В то же время используемая нами простая модель позволяет получить большинство физических результатов.

Матричные элементы взаимодействия (4.48) между двумя электронными состояниями вычисляются непосредственно, но для получения матричных элементов между фононными состояниями необходимо сначала выразить амплитуды u_q через операторы рождения и уничтожения a_q^+ и a_q . Воспользовавшись выражением (4.44), получаем

$$V(\mathbf{r}) = D \sum_q \left(\frac{\hbar}{2NM\omega_q} \right)^{1/2} i\mathbf{q} (a_q + a_{-q}^+) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}.$$

Матричные элементы операторов a_q и a_q^+ между фононными состояниями легко вычислить с помощью выражений (4.42). Из соотношения (4.26) следует, кроме того, что матричные элементы экспоненты $e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}$ между электронными состояниями можно получать, заменив $e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}$ на $\sum_k c_{k+q}^+ c_k$ (для этого достаточно воспользоваться принятым нами предположением, что одноэлектронные состояния описываются нормированными плоскими волнами). Таким образом, вторично квантованное представление для оператора электрон-фононного взаимодействия имеет вид

$$\mathcal{H}_{e\text{ф}} = \sum_{q, k} \frac{V_q}{N^{1/2}} (a_q + a_{-q}^+) c_{k+q}^+ c_k, \quad (4.49)$$

где

$$V_q = D \left(\frac{\hbar}{2M\omega_q} \right)^{1/2} i\mathbf{q}. \quad (4.50)$$

Переход электрона из состояния \mathbf{k} в состояние $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ сопровождается поглощением фонона с волновым вектором \mathbf{q} или испусканием фонона с волновым вектором $-\mathbf{q}$.

Итак, мы выполнили поставленную задачу — записали гамильтониан для электронов и фононов в представлении вторичного квантования. В большинстве приложений мы будем считать, что в нулевом приближении электроны и фононы не взаимодействуют, а электрон-фононное взаимодействие будем рассматривать как возмущение.

3. Приложения

Такой подход, очевидно, полезно применить к решению следующих трех задач. Первая задача—это задача о рассеянии электро-

нов на колебаниях решетки, благодаря которому возникает электрическое сопротивление. Эту задачу мы ранее решали квазиклассическим методом. Вторая задача — это вычисление сдвига энергии электронов, связанного с взаимодействием электрона с фононами. Мы упоминали подобные эффекты при обсуждении поверхностей Ферми в металлах. И наконец, третья задача состоит в вычислении электрон-электронного рассеяния, связанного с обменом фононами. Это рассеяние является причиной возникновения сверхпроводимости. Основная трудность решения этих задач уже была нами преодолена, когда мы записали гамильтониан в представлении вторичного квантования, и мы рассмотрим эти задачи весьма кратко.

Рассеяние электронов. Вероятность рассеяния вычисляется с помощью «правила»

$$P_{12} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle 2 | \mathcal{H}_{e\phi} | 1 \rangle|^2 \delta(E_2 - E_1), \quad (4.51)$$

где символы $|1\rangle$ и $|2\rangle$ обозначают состояния с любым числом электронов и фононов. Из выражения (4.49) видно, что матричные элементы отличны от нуля лишь в том случае, если изменяется значение волнового вектора одного из электронов. Поэтому рассмотрим акт рассеяния, в котором один электрон переходит из состояния $|k_1\rangle$ в состояние $|k_2\rangle$, а состояния остальных электронов не изменяются. В матричный элемент такого перехода дает вклад лишь один член суммы (4.49), для которого

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}_1, \quad \mathbf{q} = \mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1.$$

Пусть в начальном состоянии имеется n_q фононов с волновым вектором \mathbf{q} и n_{-q} фононов с волновым вектором $-\mathbf{q}$. Записывая это состояние в виде $|n_q, n_{-q}\rangle$, найдем действие на него фононных операторов, входящих в (4.49):

$$(a_q + a_{-q}^\dagger) |n_q, n_{-q}\rangle = \sqrt{n_q} |n_q - 1, n_{-q}\rangle + \sqrt{n_{-q} + 1} |n_q, n_{-q} + 1\rangle.$$

Таким образом, матричные элементы отличны от нуля лишь в том случае, если в конечном состоянии электроны распределены указанным выше образом, а число фононов в конечном состоянии на единицу меньше или больше, чем в начальном.

Рассмотрим сначала переход в такое состояние $|2\rangle$, в котором число фононов q -й моды на единицу меньше, чем в состоянии $|1\rangle$. Соответствующий матричный элемент равен

$$\langle 2 | \mathcal{H}_{e\phi} | 1 \rangle = \sqrt{\frac{n_q}{N}} V_q.$$

Возводя это выражение в квадрат и подставляя в (4.51), мы убеждаемся, что вероятность процесса рассеяния, сопровождающегося

поглощением одного фонона, пропорциональна числу фононов n_q . Заметим, что δ -функция, определяющая сохранение энергии, имеет вид

$$\delta(E_2 - E_1) = \delta(\epsilon_{k_2} - \epsilon_{k_1} - |\hbar\omega_q|),$$

т. е. зависит как от разности энергий электронов в состояниях $|2\rangle$ и $|1\rangle$, так и от разности энергий фононов.

Аналогично вычисляется вероятность процесса с испусканием одного фонона. Она получается из выражения для вероятности поглощения заменой n_q на $n_q + 1$ и заменой

$$\delta(\epsilon_{k_2} - \epsilon_{k_1} - |\hbar\omega_q|)$$

на

$$\delta(\epsilon_{k_2} - \epsilon_{k_1} + |\hbar\omega_{-q}|).$$

Вычислив матричные элементы, нетрудно найти вероятность рассеяния в единицу времени. Для этого достаточно просуммировать выражение для вероятности перехода (4.51) по всем конечным состояниям.

Учитывая оба процесса, в которых электрон переходит из состояния $|k\rangle$ в состояние $|k+q\rangle$, получаем

$$P_{k, k+q} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{|V_q|^2}{N} [n_q \delta(\epsilon_{k+q} - \epsilon_k - |\hbar\omega_q|) + (n_q + 1) \delta(\epsilon_{k+q} - \epsilon_k + |\hbar\omega_{-q}|)]. \quad (4.52)$$

Чтобы найти вероятность рассеяния при взаимодействии с фононами, достаточно теперь подставить сюда выражение (4.50) для V_q . Полученным результатом можно пользоваться как в случае полупроводников, так и в случае простых металлов. Полезно рассмотреть некоторые предельные случаи.

Заметим сначала, что рассеяние может происходить и при отсутствии фононов в начальном состоянии благодаря тому, что множитель $n_q + 1$ никогда не обращается в нуль. Это означает, что электрон может испустить фонон, если только имеется незанятое состояние с энергией ϵ_{k+q} , меньшей энергии ϵ_k на величину $|\hbar\omega_{-q}|$. Конечно, если электронный газ находится при нулевой температуре, то такой переход невозможен, но для «горячих» электронов это вполне возможно.

Наличие такой зависимости от электронной функции распределения заметно усложняет расчет времени релаксации для проводимости (см. [8]). Оказывается, однако, что для получения правильного выражения для проводимости достаточно заменить в соотношении (4.52) $n_q + 1$ на n_q . Отметим также, что энергия фонона $\hbar\omega_q$ обычно много меньше энергий электронов, участвующих в рассеянии, и поэтому рассеяние можно считать почти упругим, т. е.

$$\epsilon_{k+q} \approx \epsilon_k.$$

В этом можно убедиться, если учесть, что

$$\hbar\omega_q = \hbar qv_s,$$

где v_s — скорость звука. Энергия электрона равна

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

где v_e — скорость электрона. Но скорость электронов много больше скорости звука v_s (электроны, движущиеся со скоростью звука $\sim 10^5$ см/с, имеют энергию всего 10^{-6} эВ), а $q \ll 2k$, так что энергия $\hbar qv_s$ значительно меньше характерной энергии электронов даже в полупроводнике. Поскольку изменение энергии электронов столь мало, во многих случаях (включая вычисление проводимости) можно пренебречь членом $\hbar\omega$ в аргументе δ -функции. (Разумеется, это приближение нельзя использовать в том случае, когда изучаются потери энергии «горячими» электронами.) Пренебрежение энергией $\hbar\omega$ в δ -функции эквивалентно замене колеблющейся решетки статически деформированной решеткой. Мы, таким образом, нашли, что переходы являются «быстрыми» по сравнению с временем, характерным для движений в решетке (ср. с обсуждением, приведенным в п. 6 § 5 гл. III).

Выпишем первый множитель в выражении (4.52), пользуясь соотношением (4.50):

$$\frac{2\pi}{\hbar} \frac{|V_q|^2}{N} = \frac{2\pi}{\hbar N} \frac{D^2 \hbar q^2}{2M\omega_q} = \frac{2\pi}{\hbar N} D^2 \frac{\hbar\omega_q}{2Mv_s^2}.$$

При использованных нами аппроксимациях скорость рассеяния (4.52) приобретает вид

$$P_{k, k+q} = \frac{2\pi}{\hbar N} \frac{D^2}{Mv_s^2} n_q \hbar\omega_q \delta(\epsilon_{k+q} - \epsilon_k). \quad (4.53)$$

Замечая, что $n_q \hbar\omega_q$ — тепловая энергия q -й моды и что отношение этой энергии к Mv_s^2 равно квадрату соответствующей амплитуды объемных расширений, мы приходим к выводу о допустимости классической трактовки решетки, которая приведена в п. 1 настоящего параграфа. Записью вероятности рассеяния в виде (4.53) удобно пользоваться для изучения различных предельных случаев.

Рассмотрим сначала высокотемпературный предел, в котором

$$KT \gg \hbar\omega_q$$

для всех существенных мод, т. е. температура значительно больше дебаевской. Тогда $n_q \hbar\omega_q$ можно заменить на KT . Вероятность рассеяния, определяющего проводимость, вычисляется без труда. Обозначив угол между векторами k и q через θ и заметив, что обычный весовой множитель $1 - \cos \theta$ ¹⁾, где θ — угол между

¹⁾ Этот множитель введен в п. 6 § 8 гл. II, а в п. 3 § 5 гл. III мы получили его из формулы Кубо — Гринвуда.

$k + q$ и k , равен $-(q/k) \cos \Theta$, получаем

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau} &= \sum_q -P_{k, k+q} \frac{q}{k} \cos \Theta = \\ &= \frac{\Omega_0}{(2\pi)^2} \frac{D^2}{\hbar} \frac{KT}{Mv_3^2} \int \left(\frac{-q}{k} \cos \Theta \right) \delta \left[\frac{\hbar^2}{2m} (2kq \cos \Theta + q^2) \right] \times \\ &\times \sin \Theta d\Theta 2\pi q^2 dq = \frac{\Omega_0}{4\pi} \frac{D^2}{\hbar^3} \frac{KT}{Mv_3^2} \frac{m}{k^3} \int_0^{2k} q^3 dq = \\ &= \frac{\Omega_0}{\pi} \frac{D^2}{\hbar^3} \frac{KT}{Mv_3^2} mk. \quad (4.54) \end{aligned}$$

Отметим, во-первых, что время релаксации для рассеяния на колебаниях решетки зависит от энергии рассеиваемого электрона [множитель k в (4.54)]. В противоположность этому в уравнении Больцмана использовалось предположение о независимости времени релаксации от энергии. Интересно отметить, что при сделанных нами допущениях средняя длина свободного пробега $\hbar k \tau / m$ не зависит от энергии. Этот случай наиболее типичен, но никоим образом не универсален.

Во-вторых, отметим, что в случае простых металлов, для которых время релаксации вычисляется при энергии Ферми, можно ввести единственное значение времени рассеяния τ , которое обратно пропорционально температуре. Отсюда вытекает, что при высоких температурах сопротивление линейно зависит от T ; это наблюдается на опыте.

Для вычисления проводимости в полупроводниках необходимо выполнить суммирование по занятым состояниям, учитывая при этом зависимость времени рассеяния от энергии. Мы получим выражение для проводимости в виде

$$\frac{Ne^2 \bar{\tau}}{m},$$

где $\bar{\tau}$ есть надлежащим образом усредненное значение τ из (4.54). Усреднение фактора $1/k$ по температурному распределению дает дополнительный множитель $(KT)^{-3/2}$, и мы (предполагая, что N не зависит от T) находим окончательно, что проводимость пропорциональна $T^{-3/2}$. Такая зависимость наблюдалась в германии n -типа, но в германии p -типа и в кремнии проводимость падает с ростом температуры более круто; по-видимому, это можно объяснить наличием других механизмов рассеяния, связанных, например, с оптическими модами колебаний или с ионизованными примесями (см., например, [9]).

Вычисление времени релаксации в металлах при низких температурах также очевидно. В этом случае

$$n_q = \frac{1}{e^{\hbar\omega_q/KT} - 1}.$$

Тогда для вычисления величины $1/\tau$ в выражениях (4.54) достаточно заменить фактор KT на $n_q \hbar \omega$. При этом интегрирование по углу не изменяется, а интеграл по q приобретает вид

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\Omega_0}{4\pi} \frac{D^2}{\hbar^3} \frac{m}{Mv_s^2 k^3} \int_0^{2\hbar} \hbar v_s q^4 \left(\frac{1}{e^{\hbar v_s q / KT} - 1} \right) dq.$$

Введем новую переменную интегрирования

$$x = \frac{\hbar v_s q}{KT}$$

и заменим при низких температурах верхний предел интегрирования

$$x = \frac{2\hbar k v_s}{KT}$$

на бесконечность. Тогда получим

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\Omega_0}{4\pi} \frac{D^2}{\hbar^3} \frac{m}{Mv_s^2 k^3} \frac{(KT)^5}{(\hbar v_s)^4} \int_0^{\infty} \frac{x^4 dx}{e^x - 1}.$$

Характерной особенностью найденного результата является его пропорциональность T^5 . Такая зависимость наблюдалась при низких температурах для многих металлов. При низких температурах возбуждаются лишь фононы с достаточно малыми значениями q . При переходе от переменной q к безразмерной переменной x каждый множитель q дает одну степень T . Этот расчет совершенно аналогичен вычислению удельной теплоемкости при низких температурах, которая, как мы показали ранее, пропорциональна T^3 .

*Собственная энергия электрона*¹⁾. Обратимся к проблеме вычисления собственной энергии электрона, возникающей благодаря его взаимодействию с колебательными модами системы. Изменение энергии всей системы, вызываемое электрон-фононным взаимодействием, можно вычислить по теории возмущений:

$$E = E_0 + \langle 0 | \mathcal{H}_{e\Phi} | 0 \rangle + \sum_n \frac{\langle 0 | \mathcal{H}_{e\Phi} | n \rangle \langle n | \mathcal{H}_{e\Phi} | 0 \rangle}{E_0 - E_n}.$$

Здесь $|0\rangle$ — состояние электрон-фононной системы, в которой взаимодействие между электронами и фононами выключено, т. е. в большинстве рассуждений — основное состояние. Такие состояния, а также вакуумное состояние обычно обозначают символом $|0\rangle$. Член первого порядка обращается в нуль, и мы сосредоточим внимание на члене второго порядка. Для простоты изложения ограничимся рассмотрением состояния при нулевой температуре. Тогда в состоянии $|0\rangle$ нет фононов ни в одной из мод. Поэтому

¹⁾ Более полное обсуждение этого вопроса можно найти в сборнике [10].

во второй матричный элемент дает вклад лишь член a^+ , а в первый матричный элемент — лишь член a . Таким образом,

$$\mathcal{H}_{\text{эф}} |0\rangle = \sum_{q, k} \frac{V_q}{N^{1/2}} a_{-q}^+ c_{k+q}^+ c_k |0\rangle.$$

Каждый член в этой сумме соответствует определенному промежуточному состоянию. Фактически каждый член суммы равен соответствующему промежуточному состоянию $|n\rangle$, умноженному на некоторую постоянную. Таким образом, выражение для энергии до члена второго порядка включительно можно представить в виде

$$E = E_0 + \frac{1}{N} \sum_{q, k} \frac{\langle 0 | a_{-q} c_{k+q}^+ c_k a_{-q}^+ c_{k+q}^+ c_k | 0 \rangle V_q^* V_q}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k+q} - \hbar\omega_q}.$$

Каждому члену этой суммы можно сопоставить некоторый процесс рассеяния. Точнее говоря, каждому члену соответствует переход электрона из состояния с волновым вектором k в состояние с волновым вектором $k + q$, при котором испускается виртуальный фотон; этот фотон затем поглощается, а электрон переходит в начальное состояние. Это просто наглядный способ представления членов ряда теории возмущений, которые математически корректно определены независимо от всяких наглядных представлений.

Фотонные операторы коммутируют с электронными, поэтому их можно поставить рядом и воспользоваться тем, что для основного состояния

$$a_{-q} a_{-q}^+ |0\rangle = |0\rangle.$$

Аналогично, дважды меняя знак, можно переставить оператор c_k с произведением $c_{k+q} c_{k+q}^+$. В результате получим, что матричный элемент равен просто $n_k (1 - n_{k+q})$, где n_k — числа заполнения соответствующих состояний. Таким образом,

$$E = E_0 + \frac{1}{N} \sum_{q, k} \frac{V_q^* V_q n_k (1 - n_{k+q})}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k+q} - \hbar\omega_q}. \quad (4.55)$$

Вычисленный сдвиг энергии основного состояния не представляет интереса. Однако если мы построим возбужденное состояние, помещив вне сферы Ферми дополнительный электрон с волновым вектором k_0 (фиг. 129), то представляет интерес зависимость собственной энергии такой системы от k_0 . Сдвиг в величине dE/dk_0 , вызванный взаимодействием с фотонами, непосредственно определяет сдвиг плотности возбужденных состояний на единицу энергии и сдвиг скорости электрона.

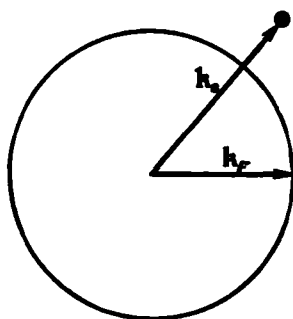
При добавлении электрона с волновым вектором k_0 необходимо изменить выражение для энергии (4.55). Во-первых, возникают дополнительные члены, соответствующие импульсам $k = k_0$

и $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{q}$, лежащим вне сферы Ферми. Во-вторых, из выражения (4.55) необходимо вычесть члены, отвечающие состояниям, для которых $\mathbf{k} + \mathbf{q} = \mathbf{k}_0$, а вектор \mathbf{k} лежит внутри сферы Ферми. Поэтому изменение энергии при добавлении одного электрона равно

$$\delta E(k_0) = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} + \frac{1}{N} \sum_{k > k_F} \frac{V_{k-k_0}^* V_{k-k_0}}{\varepsilon_{k_0} - \varepsilon_k - \hbar\omega} - \frac{1}{N} \sum_{k < k_F} \frac{V_{k_0-k}^* V_{k_0-k}}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k_0} - \hbar\omega}. \quad (4.56)$$

где мы взяли за энергию нулевого приближения кинетическую энергию электрона и опустили штрих у \mathbf{k}' в первой сумме. Эти

Ф и г. 129. Электронный газ в основном состоянии при наличии еще одного занятого возбужденного состояния.



суммы можно вычислить, заменив суммирование на интегрирование. Оказывается, что суммы, описывающие взаимодействие, примерно сокращаются, когда импульс \mathbf{k}_0 приближается к поверхности Ферми. Действительно, объединяя оба интеграла по $|\mathbf{k}|$, мы видим, что при малых значениях $\hbar\omega$ их сумму можно приближенно заменить главным значением интеграла по всему интервалу значений $|\mathbf{k}|$. Отсюда получаем, что относительная поправка к энергии Ферми равна (по порядку величины) отношению квадрата фактора к квадрату энергии Ферми, т. е. порядка 1%.

Покажем, однако, что при удалении \mathbf{k}_0 от поверхности Ферми изменение энергии может стать весьма большим. Соответствующее вычисление проще всего выполнить в два приема. Пусть сначала \mathbf{k}_0 находится на поверхности Ферми. Увеличим k_0 и k_F на одну и ту же бесконечно малую величину. Когда вектор \mathbf{k}_0 лежит на поверхности Ферми, поправка к собственной энергии электрона, как указано выше, очень мала, и мы можем на этом этапе пренебречь изменением собственной энергии. Следующий шаг состоит в том, что мы стягиваем сферу Ферми в исходное положение и вычисляем возникающее при этом изменение собственной энергии. Как видно из выражения (4.56), изменение k_F сказывается лишь на пределах интегрирования. Поэтому бесконечно малому приращению энергии Ферми dk_F соответствует изменение собственной энергии, которое

выражается через произведение dk_F на поверхностный интеграл, взятый по всей поверхности Ферми. Таким образом, добавка к первой сумме имеет вид

$$d \frac{1}{N} \sum_{k > k_F} \frac{V_{k-k_0}^* V_{k-k_0}}{\varepsilon_{k_0} - \varepsilon_k - \hbar\omega} = \frac{1}{N} \frac{\Omega}{(2\pi)^3} |dk_F| \int \frac{d^3k V_{k-k_0}^* V_{k-k_0}}{\varepsilon_{k_0} - \varepsilon_k - \hbar\omega}.$$

Здесь все волновые векторы лежат на поверхности Ферми, так что энергетический знаменатель равен просто $-\hbar\omega$, а матричные элементы совпадают с матричными элементами, через которые выражалось электронное рассеяние. Такой же вклад дает вторая сумма, и окончательно получаем

$$\frac{d\delta(E_{k_0})}{dk_0} = \frac{\hbar^2 k_0}{m} - \frac{\Omega_0}{4\pi^3} \int \frac{d^3k V_{k-k_0}^* V_{k-k_0}}{\hbar\omega}. \quad (4.57)$$

Из (4.57) следует, что порядок величины относительного изменения производной $d\delta(E_{k_0})/dk_0$, а значит, и относительного изменения скорости Ферми определяется отношением квадрата формфактора к средней энергии фонона, умноженной на энергию Ферми. Это отношение может достигать весьма большой величины; так, для свинца оно оказывается порядка 2. Мы видим, что сдвиг отрицателен и, следовательно, плотность возбужденных состояний возрастает. Как отмечалось в п. 6 § 5 гл. II, наблюдаемые большие отклонения масс, определяемых из измерений удельной теплоемкости, от электронной массы, по-видимому, объясняются именно этим эффектом. Причину уменьшения скорости электрона можно интерпретировать физически как следствие возбуждения виртуальных фононов, тянущихся за электроном.

Любопытно отметить, что отклонения скорости происходят на поверхности Ферми и поэтому изменяются при деформации поверхности Ферми. По этой причине изменение плотности состояний не влияет на парамагнитную восприимчивость Паули. Так как электрон-фононное взаимодействие не связывает состояний электрона с противоположно направленными спинами, мы можем вычислять собственную энергию электрона для каждого значения направления спина независимо. Когда включается внешнее магнитное поле, энергии Ферми для каждого из значений спина сдвигаются друг относительно друга, и поэтому собственно энергетические поправки сдвигаются, как указано на фиг. 130.

Электрон-электронное взаимодействие. Интересно отметить, что сдвиг энергии электронных состояний можно интерпретировать как результат некоторого *эффективного взаимодействия между электронами*. Такая точка зрения особенно полезна при рассмотрении сверхпроводимости. При выводе написанного выше выражения для энергии во втором приближении теории возмущений мы счи-

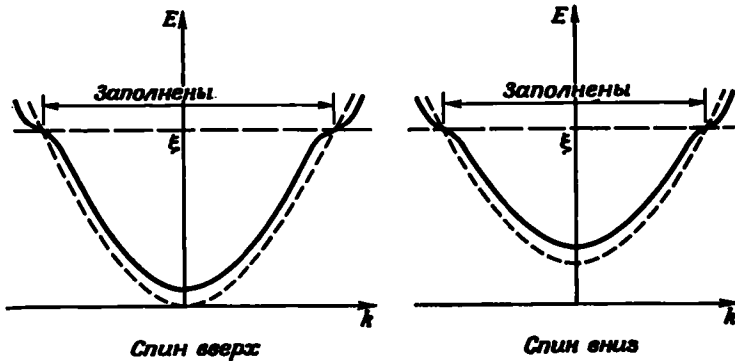
тали, что в основном состоянии $|0\rangle$ фононов нет. Так как выражение для энергии получается усреднением по этому состоянию, то операторы a и a^+ входят лишь в комбинации $a_{-q}a^+_q$, для которой

$$a_{-q}a^+_q|0\rangle = |0\rangle,$$

и вклад второго порядка можно представить в виде

$$E^{(2)} = \frac{1}{N} \sum_{q, k} \langle 0 | \frac{V_q^* V_q}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k+q} - \hbar\omega_q} c_k^+ c_{k+q} c_{k+q}^+ c_k | 0 \rangle.$$

Это есть не что иное, как среднее значение некоторого оператора, содержащего два оператора уничтожения и два оператора рождения



Ф и г. 130. Переходы электронов между спиновыми зонами, определяющие парамагнетизм Паули.

Пунктирные линии представляют энергию как функцию волнового числа без учета собственно-энергетических поправок, сплошные линии представляют энергию с учетом поправок. Заметьте, что эти поправки не изменяют числа переходов электронов.

электронов. Пока нас интересуют лишь переходы между состояниями, в которых фононы отсутствуют, операторы рождения и уничтожения фононов вообще не появляются. Полученный оператор имеет точно такой вид, как введенный нами раньше оператор электрон-электронного взаимодействия. Единственное отличие состоит в том, что константа взаимодействия теперь равна

$$\frac{V_q^* V_q}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k+q} - \hbar\omega_q}.$$

Для вычисления энергии до второго порядка по электрон-фононному взаимодействию достаточно просто ввести такое электрон-электронное эффективное взаимодействие и вычислить энергию в первом порядке по этому взаимодействию.

Для вычисления энергии во втором порядке по электрон-фононному взаимодействию достаточно знать лишь диагональные матричные элементы взаимодействия между электронами. Однако, если бы

мы вычисляли энергию с точностью до четвертого порядка по электрон-фононному взаимодействию, нам понадобились бы члены второго порядка по эффективному электрон-электронному взаимодействию. Таким образом, нужно было бы рассматривать матричные элементы вида

$$\left\langle 1 \left| \frac{V_q^* V_q}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k+q} - \hbar\omega_q} c_{k'}^* c_{k'+q} c_{k+q}^+ c_k \right| 0 \right\rangle.$$

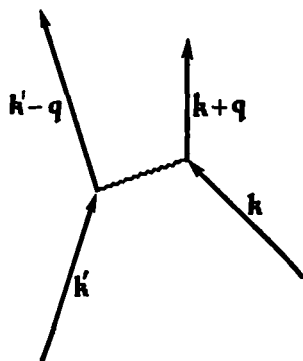
При записи таких матричных элементов обычно пользуются волновым вектором $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{q}$. Переставляя операторы, входящие в это выражение, можно показать, что оно формально совпадает с матричным элементом первого порядка по эффективному электрон-электронному взаимодействию:

$$V_{\text{el-el}} = \frac{1}{N} \sum_{q, k, k'} \frac{V_q^* V_q}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k+q} - \hbar\omega_q} c_{k+q}^+ c_{k'}^+ c_k c_{k'}. \quad (4.58)$$

При замене электрон-фононного взаимодействия на это эффективное взаимодействие мы, разумеется, пренебрегаем многими членами в гамильтониане. В частности, мы рассматривали лишь переходы между состояниями, в которых отсутствуют фононы. В теории сверхпроводимости отбрасываются многие члены в гамильтониане и оставляются лишь те, которые существенно необходимы. Для построения микроскопической теории сверхпроводимости важны, как будет показано ниже, именно те члены, которые можно получить из найденного выше оператора взаимодействия $V_{\text{el-el}}$. Важной особенностью этих членов является то, что для электронов вблизи поверхности Ферми разность энергий, входящая в знаменатель выражения (4.58), мала по сравнению с $\hbar\omega$, и матричные элементы $V_{\text{el-el}}$ оказываются отрицательными. Поэтому между такими электронами существует притяжение, которое может привести к нестабильности нормального состояния металла. Если это действительно происходит, то образуется новое сверхпроводящее состояние металла.

Выписанные выше члены электрон-электронного взаимодействия можно изображать с помощью диаграмм рассеяния, подобных показанной на фиг. 131. Электрон с волновым вектором \mathbf{k} испускает фонон с волновым вектором $-\mathbf{q}$ и переходит в состояние $\mathbf{k} + \mathbf{q}$. Этот фонон затем поглощается электроном с волновым вектором \mathbf{k}' , который рассеивается в состояние с волновым вектором $\mathbf{k}' - \mathbf{q}$. Аналогичным образом электрон-электронное рассеяние, обусловленное кулоновским взаимодействием, можно описать как обмен фотоном между рассеиваемыми электронами. В теории сверхпроводимости мы объединим электрон-электронное взаимодействие, возникающее за счет взаимодействия электронов с фононами, с куло-

новским взаимодействием между электронами. Для объяснения явления сверхпроводимости мы найдем состояния системы взаимо-



Ф и г. 131. Диаграммное представление электрон-электронного взаимодействия, возникающего за счет обмена виртуальным фононом.

Волнистая линия соответствует фонону с волновым вектором $-q$, испущенному электроном с волновым вектором k и затем вновь поглощенному электроном с волновым вектором k' .

действующих указанным образом электронов. При расчете этих состояний нам нет необходимости вновь вводить в рассмотрение фононы.

4. Эффект Мессбауэра ¹⁾

В последние годы важную роль в исследовании свойств твердых тел сыграли методы, основанные на использовании гамма-лучей, испускаемых ядрами кристалла. Такие методы особенно полезны в том случае, когда линии излучения гамма-квантов имеют чрезвычайно малую ширину, т. е. когда энергия излучаемого гамма-кванта с очень большой точностью равна разности уровней, между которыми происходит соответствующий ядерный переход. Тогда если ядро-излучатель находится в кристаллическом окружении, отличающемся от кристаллического окружения ядра-детектора, то разность соответствующих уровней этих ядер может отличаться настолько, что гамма-квант не будет поглощаться. Однако движение детектора по отношению к излучателю (скажем, со скоростью грампластинки) может вызвать доплеровский сдвиг энергии гамма-кванта, достаточный для того, чтобы он поглотился. Измеряя величину этой скорости, можно с очень высокой точностью сравнивать кристаллическое окружение в кристаллах.

На первый взгляд может показаться, что такие точные измерения на самом деле невозможны, поскольку энергия гамма-кванта всегда уменьшается благодаря отдаче ядер при излучении кванта. Однако эффект Мессбауэра обеспечивает возможность излучения без отдачи и позволяет обойти эту трудность. Ниже мы обсудим именно такое излучение без отдачи.

¹⁾ Более подробное изложение см. в книге Кинтеля [11] и в сборнике [12].

Представим себе сначала ядро, находящееся в возбужденном состоянии. Допустим, что это ядро может перейти в основное состояние, испустив гамма-квант с волновым вектором $-\mathbf{Q}$. В силу сохранения полного импульса ядро должно при этом приобрести импульс $\hbar\mathbf{Q}$. Такой переход можно описать с помощью обычной временной теории возмущений. Вероятность излучения в единицу времени пропорциональна квадрату матричного элемента члена гамильтониана, который можно представить в виде

$$M(\rho) e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}},$$

где \mathbf{r} — положение центра массы ядра, а $M(\rho)$ — функция внутренних координат ядра ρ . Такая зависимость от координат центра массы ядра диктуется законом сохранения импульса. Действительно, отделив в волновой функции ядра координаты центра массы от относительных координат, можно представить ее в виде

$$\frac{\psi(\rho) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{\Omega}}.$$

Обозначив начальное и конечное состояния соответственно индексами i и f , запишем матричный элемент перехода в виде

$$\begin{aligned} \langle f | M e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} | i \rangle &= \frac{1}{\Omega} \int \psi_f^*(\rho) e^{-i\mathbf{k}_f\cdot\mathbf{r}} M e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} \psi_i(\rho) e^{i\mathbf{k}_i\cdot\mathbf{r}} d\rho d\mathbf{r} = \\ &= \delta_{(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i - \mathbf{Q})} \int \psi_f^* M \psi_i d\rho. \end{aligned}$$

Мы видим, что сохранение импульса выполнено. Энергетическая дельта-функция определяет уменьшение энергии фотона, компенсирующее энергию отдачи ядра.

Представим себе теперь, что положение ядра зафиксировано. Пусть, например, ядро находится в кристаллической решетке. Можно было бы предположить, что импульс отдачи уносится всей решеткой и поэтому энергия отдачи пренебрежимо мала. Однако с физической точки зрения это вовсе не очевидно. Например, если переход происходит очень быстро, то импульс отдачи будет унесен ядром прежде, чем оно успеет сместиться и провзаимодействовать с соседними ядрами. С другой стороны, если переход происходит очень медленно, то взаимодействие с соседними ядрами не позволит излучающему ядру сместиться, и импульс отдачи будет передан всему кристаллу. Как и при обсуждении принципа Франка — Кондона (см. п. 6 § 5 гл. III), проблема оказывается связанной со «скоростью» перехода, для определения которой необходимо полное решение задачи. Можно было бы наивно предположить, что скорость перехода определяется временем жизни состояния, т. е. шириной линии излучения. Однако обсуждение, проведенное в п. 6 § 5 гл. III, подсказывает, что это неправильно.

Вернемся к задаче об излучении, используя для описания решетки и излучающего ядра методы квантовой механики. Для определенности допустим, хотя результаты и не зависят от этого предположения, что спектр колебаний совпадает со спектром колебаний идеального кристалла. Соотношение (4.39) выражает гамильтониан решетки в виде суммы гамильтонианов гармонических осцилляторов:

$$\mathcal{H}_\Phi = \sum_q \left(\frac{1}{2M} P_q P_{-q} + \frac{1}{2} \lambda_q u_q u_{-q} \right).$$

Здесь u_q — нормальные координаты, а смещение j -го атома равно

$$\delta r_j = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q u_q e^{iq \cdot r_j}. \quad (4.59)$$

Вектор u_q параллелен вектору поляризации рассматриваемой моды. Собственные состояния системы фононов определяются произведениями осцилляторных функций

$$\Phi = \prod_q \varphi_{n_q}(u_q), \quad (4.60)$$

где n_q — число фононов q -й моды.

Выразим начальное и конечное состояния ядра через относительные координаты. Пусть излучает ядро, для которого $j = 0$, и в положении равновесия $r_0 = 0$. Зависимость волновой функции системы от координат центра массы ядра δr_0 определяется соотношениями (4.59) и (4.60). Матричный элемент перехода между начальным состоянием $\Phi_i \Psi_i(\rho)$ и конечным состоянием $\Phi_f \Psi_f(\rho)$ имеет вид

$$\langle \Phi_f \Psi_f(\rho) | M(\rho) e^{iQ \cdot \delta r_0} | \Phi_i \Psi_i(\rho) \rangle = \langle \Psi_f | M | \Psi_i \rangle \langle \Phi_f | e^{iQ \cdot \delta r_0} | \Phi_i \rangle. \quad (4.61)$$

Таким образом, в решетке матричный элемент перехода уменьшается на множитель, равный матричному элементу оператора $e^{iQ \cdot \delta r_0}$ между начальным и конечным состояниями фононов.

И в этом случае можно установить тесную аналогию с задачей об излучении света в F -центре, если заменить перекрытие сдвинутых волновых функций фононов на фононный матричный элемент, входящий в выражение (4.61). Как и в случае оптических переходов, полнота системы фононных волновых функций обеспечивает обращение в единицу суммы квадратов фононных матричных элементов по всем конечным состояниям. И в этом случае могут происходить переходы, в которых рождается или уничтожается различное число фононов. Можно показать, что *среднее значение* энергии, отдаваемой решетке, равно энергии, передаваемой изолированному ядру.

Однако возможны процессы излучения, в которых не рождаются фононы. Рассмотрим эту возможность излучения без отдачи более подробно.

Если нас интересует только вероятность излучения без отдачи, т. е. когда состояние фононов решетки не изменяется, нам достаточно найти матричный элемент (4.61) для одинаковых фононных состояний в начале и в конце. При этом матричный элемент оператора $e^{i\mathbf{Q}\cdot\delta\mathbf{r}_0}$ сводится к среднему значению этого оператора. Такие средние значения определяют многие свойства твердых тел, и они были изучены в весьма общем виде. Интересующий нас результат можно легко найти в случае малого смещения $\delta\mathbf{r}_0$. Для этого достаточно разложить экспоненту по степеням $\delta\mathbf{r}_0$, усреднить полученное выражение по направлениям и величине вектора $\delta\mathbf{r}_0$ и снова записать результат в виде экспоненты

$$\begin{aligned} \langle \Phi_i | e^{i\mathbf{Q}\cdot\delta\mathbf{r}_0} | \Phi_i \rangle &\approx \langle \Phi_i | 1 + i\mathbf{Q}\cdot\delta\mathbf{r}_0 - \frac{(\mathbf{Q}\cdot\delta\mathbf{r}_0)^2}{2} | \Phi_i \rangle = \\ &= 1 - \frac{Q^2}{6} \langle \Phi_i | \delta r_0^2 | \Phi_i \rangle \approx e^{-Q^2 \langle \delta r_0^2 \rangle / 6}. \end{aligned}$$

Множитель $1/3$ получился за счет усреднения по направлениям вектора $\delta\mathbf{r}_0$, а $\langle \delta r_0^2 \rangle$ есть среднеквадратичное смещение атома. Этот результат оказывается точным в случае теплового распределения фононов, включая $T = 0$, когда все фононы находятся в основном состоянии. Вероятность излучения без отдачи пропорциональна квадрату этого матричного элемента, т. е.

$$e^{-Q^2 \langle \delta r_0^2 \rangle / 3},$$

он называется *фактором Дебая — Уолера*. Аналогично в случае дифракции рентгеновских лучей или нейтронов интенсивность дифракционных максимумов, соответствующих излучению без испускания фононов, пропорциональна тому же фактору.

Для основного состояния системы фактор Дебая — Уолера можно представить в более удобном виде. В этом случае значение $\langle \delta r_0^2 \rangle$ определяется нулевыми колебаниями фононного поля. Для выполнения вычисления можно использовать приближение Дебая, разложив $\delta\mathbf{r}_0$ по нормальным модам, каждая из которых находится в основном состоянии. Вычисления, однако, несколько упрощаются, если воспользоваться приближением Эйнштейна. При этом мы заменяем излучающее ядро гармоническим осциллятором с частотой ω_E . Среднее значение кинетической энергии равно тогда

$$\frac{1}{2} M\omega_E^2 \langle \delta r_0^2 \rangle,$$

среднее значение полной энергии равно просто

$$M\omega_E^2 \langle \delta r_0^2 \rangle$$

и в основном состоянии совпадает с $1/2\hbar\omega_E$. Выразив отсюда $\langle\delta r_0^2\rangle$ через ω_E и подставив полученное выражение в фактор Дебая — Уолера, для основного состояния найдем

$$e^{-1/3Q^2\langle\delta r_0^2\rangle} = e^{-1/3Q^2(\hbar\omega_E/2M\omega_E^2)} = e^{-R/3\hbar\omega_E}.$$

В последнем выражении мы воспользовались тем, что энергия $\hbar^2Q^2/2M$ равна классической энергии отдачи R .

Мы показали, что излучение происходит преимущественно без отдачи, если классическая энергия отдачи мала по сравнению с наибольшей частотой фононов. Этот результат сохраняется и в приближении Дебая.

При возрастании температуры средний квадрат смещений увеличивается и вероятность излучения без отдачи уменьшается. Точно так же, если ослабить связь ядра с кристаллическим окружением, уменьшив силовые постоянные, зейнштейновская частота уменьшается и вероятность отдачи возрастает. Как и предполагалось, вероятность излучения без отдачи не зависит от времени жизни возбужденного состояния ядра. Если мы выразим время распада через энергию отдачи, то оно окажется равным \hbar/R .

§ 5. ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛЫ И ДИСПЕРСИЯ ФОНОНОВ

Рассматривая колебания решетки, мы с самого начала ввели феноменологически совокупность констант взаимодействия между атомами. Соответствующие силы можно в принципе определить из уравнения Шредингера для электрон-ионной системы. Были предприняты попытки таких расчетов для кристаллов из атомов инертных газов, ионных кристаллов, простых металлов и полупроводников. Однако только для металлов такого рода расчет является в определенном смысле полным, поскольку в данном случае подход на основании теории псевдопотенциалов наиболее естествен. Сначала мы обсудим простые металлы и сформулируем в общем виде задачу о расчете свойств, зависящих от изменения полной энергии при изменении конфигурации ионов. Колебания решетки являются, конечно, одним из таких свойств.

Мы, как и раньше, будем рассматривать положения ионов с классической точки зрения. Определим координаты \mathbf{r}_j всех N ионов, построим соответствующий псевдопотенциал и вычислим сумму электронных энергий с помощью теории возмущений. Это даст нам один из вкладов в полную энергию системы, который, разумеется, будет зависеть от расположения ионов. Добавим теперь энергию прямого кулоновского взаимодействия между ионами и остальные недостающие члены. В результате мы получим полную энергию системы как функцию координат ионов. Этим выражением