

купность возбуждений ферромагнитной системы. Таким образом, они дают возможность статистического описания термодинамических свойств ферромагнетиков. Подобным же образом магноны можно построить и для антиферромагнитных кристаллов [2] и на их основе — теорию термодинамических свойств. В обоих случаях эти возбуждения вносят вклад в теплоемкость. Ясно, что тепловое возбуждение магнонов в ферромагнетиках уменьшает величину намагниченности системы.

Магноны взаимодействуют с нейтронами из-за присущего последним магнитного момента, и их можно поэтому обнаружить с помощью дифракции нейтронов. Они взаимодействуют и с фононами вследствие того, что силы взаимодействия между ионами зависят от спина. Так как дисперсионные кривые магнонов и фононов пересекаются, что показано на фиг. 150, существуют области значений волновых векторов, где эти возбуждения сильно перемешаны.

Легко видеть, что включение направленного вдоль оси  $z$  магнитного поля приводит к сдвигу энергии магнонов на величину  $2\mu_0 H$  ( $\mu_0$  — магнетон Бора), так как при появлении каждого маглонного возбуждения среднее значение  $z$ -компоненты полного спина системы уменьшается на единицу. Таким образом магнитное поле сдвигает кривые на фиг. 150.

## § 7. ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ МОМЕНТЫ

В последние годы очень интенсивно проводилось изучение свойств магнитных примесей, таких, как марганец и железо, растворенных в нормальных металлах, например в меди. Многие свободные ионы переходных металлов с частично заполненными  $d$ -оболочками имеют в основном состоянии нескомпенсированный электронный спин, а следовательно, и отличный от нуля магнитный момент. Проведенный нами анализ зон переходных металлов и резонансных состояний показал, что такие ионы, будучи растворенными в простых металлах, сохраняют в основном свои атомные характеристики. Поэтому можно ожидать, что они будут приводить к возникновению магнитных моментов в простых металлах, локализованных вблизи такой примеси. Так оно часто и бывает, и эти моменты дают вклад в парамагнитную восприимчивость и во многие другие свойства сплавов.

Следует заметить, что здесь мы выходим за рамки одноэлектронной зонной картины в том смысле, в котором мы до сих пор ее использовали. Нас интересуют как раз те ситуации, в которых неприменима теорема Купмэнса. Хотя эти состояния и можно рассматривать как резонансные, а не как локализованные, заполнение резонансного состояния со спином вверх может сдвигать энергию соответствующего резонанса со спином вниз выше энергии Ферми.

Резонансное  $d$ -состояние мы будем рассматривать в духе обсуждавшейся ранее псевдопотенциальной теории переходных металлов. Теперь, однако, мы добавим к гамильтониану слагаемое, отвечающее точному электрон-электронному взаимодействию. Кроме того, мы усовершенствуем теорию возмущений при изучении слагаемого, отвечающего гибридизации. Рассматривая сначала изолированный резонансный центр и проводя некоторые дополнительные упрощения гамильтониана, мы сможем описать резонансное взаимодействие более точно, чем это делалось раньше. Полученные результаты совпадают с прежними, когда резонансы далеки от энергии Ферми, но они справедливы и для резонанса, лежащего вблизи нее.

### 1. Образование локализованных моментов

Мы используем модель, данную Андерсоном [7]. Она призвана описать поведение примеси переходного металла в простом металле. Здесь мы получим ее как приближение в уравнении с псевдопотенциалом для переходного металла, которое было разработано намного позже и возникло фактически частично под влиянием модели Андерсона. Это приближение имеет то преимущество, что позволяет придать точный смысл входящим в модель Андерсона параметрам, а значит, и вычислить их.

Здесь удобно слегка видоизменить форму уравнения с псевдопотенциалом. В частности, мы желаем сделать псевдоволновую функцию ортогональной  $d$ -состоянию свободного иона; прежде мы этого не делали, но это всегда возможно. Кроме того, вклад внутренних оболочек мы включим в потенциал, так как он нас непосредственно не интересует. Тогда волновую функцию можно представить в виде точного разложения

$$|\psi\rangle = \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} |\mathbf{k}\rangle + \sum_d a_d |d\rangle, \quad (5.31)$$

но теперь функция

$$\varphi = \sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} |\mathbf{k}\rangle$$

ортогональна к  $|d\rangle$ . Как и раньше, действие гамильтониана на  $d$ -состояние приводит к результату

$$(T + V) |d\rangle = E_d |d\rangle - \Delta |d\rangle,$$

где величины  $\Delta$  и  $E_d$  были уже определены. Теперь можно подставить разложение (5.31) в уравнение на собственные значения

$$(T + V - E) |\psi\rangle = 0$$

и получить

$$\sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} (T + V - E) |\mathbf{k}\rangle + \sum_d a_d (E_d - E - \Delta) |d\rangle = 0. \quad (5.32)$$

Умножим это уравнение слева на  $\langle d |$ , подействуем оператором  $T + V$  налево и, замечая, что функция  $|d\rangle$  ортогональна к  $\sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} |\mathbf{k}\rangle$ , найдем

$$-\sum_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} \langle d | \Delta | \mathbf{k} \rangle + a_d (E_d - E) = 0. \quad (5.33)$$

Подобным же образом умножим уравнение (5.32) слева на  $\langle \mathbf{k} |$  и воспользуемся уравнением (5.33), чтобы выразить возникающее при этом слагаемое

$$\sum_d a_d (E_d - E) \langle \mathbf{k} | d \rangle.$$

Заменим сначала в (5.32)  $\mathbf{k}$  на  $\mathbf{k}'$ . Это даст

$$a_{\mathbf{k}} \left( -\frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} + \langle \mathbf{k} | V | \mathbf{k} \rangle + \sum_d \langle \mathbf{k} | d \rangle \langle d | \Delta | \mathbf{k} \rangle - E \right) + \\ + \sum_{\mathbf{k}'} a_{\mathbf{k}'} \left( \langle \mathbf{k} | V | \mathbf{k}' \rangle + \sum_d \langle \mathbf{k} | d \rangle \langle d | \Delta | \mathbf{k}' \rangle \right) - \sum_d a_d \langle \mathbf{k} | \Delta | d \rangle = 0. \quad (5.34)$$

Поэтому если мы определим псевдопотенциал как

$$\langle \mathbf{k} | \tilde{W} | \mathbf{k}' \rangle = \langle \mathbf{k} | V | \mathbf{k}' \rangle + \sum_d \langle \mathbf{k} | d \rangle \langle d | \Delta | \mathbf{k}' \rangle$$

(это определение вследствие используемого здесь условия ортогональности несколько отличается от данного ранее) и положим

$$E_{\mathbf{k}} = -\frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} + \langle \mathbf{k} | \tilde{W} | \mathbf{k} \rangle,$$

то уравнение (5.34) примет форму

$$(E_{\mathbf{k}} - E) a_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}'} \langle \mathbf{k} | \tilde{W} | \mathbf{k}' \rangle a_{\mathbf{k}'} - \sum_d \langle \mathbf{k} | \Delta | d \rangle a_d = 0. \quad (5.35)$$

До сих пор не было сделано никаких приближений. Уравнения (5.33) и (5.35) образуют алгебраическую систему уравнений, которые, будучи решенными точно, приводят к тем же собственным значениям, что и исходное уравнение Шредингера.

С этого момента мы опустим матричные элементы  $\tilde{W}$ , приводящие к возникновению зонной структуры, поскольку они нас не интересуют. Это допустимо, хотя и не вполне оправданно, так как тем самым мы выбрасываем все неэрмитовы слагаемые и, следовательно, все эффекты, связанные с неортогональностью переполненной системы функций. Однако при обсуждении проблемы псевдопотенциалов переходных металлов мы убедились в том, что имеется взаимно однозначное соответствие между оставшимися базисными состояниями и решениями задачи. Поэтому можно ожидать, что такое приближение имеет смысл. Кроме того, для простоты мы пре-

небрежем зависимостью матричных элементов  $\Delta$  от  $k$  и будем считать величину  $\langle k | \Delta | d \rangle$  параметром, равным  $\Delta$ . Это приближение не принципиальное. Таким образом, уравнения (5.33) и (5.35) перейдут в уравнения, которые точно следуют из гамильтониана, имеющего вид

$$H = \sum_k E_k c_k^\dagger c_k + \sum_d E_d c_d^\dagger c_d - \sum_{k,d} (\Delta c_k^\dagger c_d + \Delta^* c_d^\dagger c_k).$$

До этого момента не имело смысла использовать формализм вторичного квантования. Теперь он окажется полезным. Мы вывели простое приближенное уравнение, содержащее гибридизацию. Все входящие в него параметры хорошо определены, и их можно получить, исходя из структуры рассматриваемого атома.

Теперь мы хотим добавить точное взаимодействие между электронами, находящимися в  $d$ -состояниях этого атома. Мы рассматриваем, в частности, только одно состояние и утверждаем, что имеется дополнительная энергия кулоновского взаимодействия  $U$ , если в свободном атоме заняты оба состояния — со спином вверх и со спином вниз. Известно, что такое слагаемое присутствует, и это мы уже обсуждали раньше. Следовательно, взаимодействие возникнет и в металле, коль скоро заняты оба состояния  $|d+\rangle$  и  $|d-\rangle$  (здесь знаки  $+$  и  $-$  означают спин). В нашей модели отвечающие такому заполнению операторы суть

$$n_{d+} = c_{d+}^\dagger c_{d+} \quad \text{и} \quad n_{d-} = c_{d-}^\dagger c_{d-}.$$

Заметим, что здесь это сделано точнее, чем в атоме, благодаря нашему требованию ортогональности. Таким образом, к гамильтониану добавляется дополнительное слагаемое

$$U n_{d+} n_{d-}.$$

Коэффициент  $U$ , так же как и другие параметры гамильтониана, можно получить исходя из волновых функций свободного атома. В результате мы приходим к *гамильтониану Андерсона*, который был им постулирован из интуитивных соображений:

$$H = \sum_{k,\sigma} E_k n_{k\sigma} + E_d (n_{d+} + n_{d-}) + U n_{d+} n_{d-} - \Delta \sum_{k,\sigma} (c_{k\sigma}^\dagger c_{d\sigma} + c_{d\sigma}^\dagger c_{k\sigma}).$$

(5.36)

Мы положили параметр  $\Delta$  действительным и записали

$$c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} = n_{k\sigma},$$

где  $\sigma$  — спиновый индекс.

Пренебрежем сначала слагаемым, отвечающим гибридизации, положив  $\Delta = 0$ . Предположим далее, что  $E + U$  лежит выше энергии Ферми простого металла, хотя  $E$  и лежит ниже. Тогда ясно, что в основном состоянии системы будут заняты все состояния  $k$

с энергией  $E_k$ , меньшей энергии Ферми, и лишь одно  $d$ -состояние. Это основное состояние вырождено, поскольку занятым может быть либо состояние  $|d+\rangle$ , либо состояние  $|d-\rangle$ . Таким образом, локализованный момент  $d$ -состояния может давать вклад в парамагнетизм и приводить к закону Кюри (5.26).

Учет гибридизации делает задачу намного более сложной. Занятая  $d$ -орбиталь, скажем  $d+$ , гибридизируется с состояниями зоны проводимости, и среднее значение  $n_{d+}$  оказывается несколько меньшим единицы. Подобным же образом гибридизируется и незаполненное  $d$ -состояние, так что среднее значение  $n_{d-}$  оказывается большим нуля. В чистых переходных металлах именно эти состояния приводят к обсуждаемому в § 2 ферромагнетизму зонных электронов. Здесь мы имеем дело с отдельной примесью и можем описывать волновые функции с помощью фаз. Резонанс со спином вверх лежит ниже энергии Ферми, а резонанс со спином вниз — выше.

Без учета гибридизации операторы  $n_d$  равны либо нулю, либо единице, и задача по существу сводится к задаче о невзаимодействующих частицах. При учете гибридизации слагаемое, отвечающее кулоновскому взаимодействию, делает проблему существенно многочастичной. Ее, однако, можно решить в приближении самосогласованного поля. При рассмотрении состояния со спином вверх оператор  $n_{d-}$  в кулоновском слагаемом мы заменяем его средним значением. Это приближение совершенно аналогично используемой при вычислениях зонной структуры замене кулоновского взаимодействия потенциалом, отвечающим средней плотности заряда всех других электронов. Тогда гамильтониан (5.36) для состояний со спином вверх принимает форму

$$H_+ = \sum_k E_k n_{k+} + (E_d + U \langle n_{d-} \rangle) n_{d+} - \Delta \sum_k [c_{k+}^\dagger c_{d+} + c_{d+}^\dagger c_{k+}].$$

Этот гамильтониан имеет одноэлектронные собственные состояния

$$|\psi_k\rangle = (ac_k^\dagger + bc_d^\dagger) |0\rangle, \quad (5.37)$$

где  $a$  и  $b$  — функции только от  $k$ . Таким образом, задача для каждой спиновой ориентации в точности сводится к той, которая уже решалась в связи с уравнением с псевдопотенциалом для переходных металлов в § 9 гл. II. Но теперь мы хотим провести суммирование по всем занятым состояниям для того, чтобы найти, например, величину  $\langle n_{d-} \rangle$ .

С этого момента мы встаем на путь интуитивных рассуждений. Анализ можно сделать и более строго [7] с помощью описанных в п. 3 § 10 гл. II одноэлектронных функций Грина. Результаты, однако, оказываются теми же самыми.

Сначала мы будем искать собственные состояния гамильтониана (5.37), рассматривая слагаемое, отвечающее гибридизации, как

возмущение. Для состояния, которое в нулевом порядке отвечает состоянию зоны проводимости, в первом порядке

$$a = 1 \quad \text{и} \quad b_{\pm} = -\frac{\Delta}{E_k - E_{d\pm}}.$$

Индекс при  $b$  означает спин рассматриваемого состояния и

$$E_{d\pm} = E_d + U \langle n_{d\pm} \rangle,$$

т. е. представляет собой фактическую энергию состояния  $d \pm$ .

Вычислим, например, величину  $\langle n_{d+} \rangle$ , для чего просуммируем квадрат амплитуды при  $d$ -компоненте,  $b_+^2$ , по всем занятым состояниям. Наше приближенное выражение для  $b_{\pm}^2$  в низшем порядке по  $\Delta$  годится всюду, за исключением той области, где энергетический знаменатель приближается к нулю. В отличие от суммирования, проводимого для вычисления электронной плотности или полной энергии, суммирование  $b_{\pm}^2$  приводит к расходящемуся результату. Чтобы избежать расходимости, добавим в знаменатель малую положительную константу  $\epsilon^2$ :

$$b_+^2 = \frac{\Delta^2}{(E_k - E_{d-})^2 + \epsilon^2},$$

причем такую, чтобы она стремилась к нулю при стремлении к нулю  $\Delta$  и это выражение было правильным в низшем порядке по  $\Delta$  вдали от резонанса. Мы можем найти величину  $\epsilon$  точно, потребовав, чтобы интегрирование вблизи резонанса приводило к той же плотности состояний, что и действие дополнительного состояния в пределе стремящегося к нулю параметра  $\Delta$ . При выполнении этого требования мы, проведя суммирование по всем волновым векторам, получим как вклад состояний  $d$ -типа, так и вклад состояний  $k$ -типа. Таким образом,

$$\begin{aligned} \lim_{\epsilon, \Delta \rightarrow 0} \int_{-}^{+} \frac{\Delta^2 n(E) dE}{(E - E_{d-})^2 + \epsilon^2} &= \lim \frac{\Delta^2 n(E_{d-})}{\epsilon} \operatorname{arctg} \frac{E - E_{d-}}{\epsilon} \Big|_{-}^{+} = \\ &= \frac{\Delta^2 \pi n(E_{d-})}{\epsilon} = 1, \end{aligned}$$

где пределы интегрирования выбраны чуть выше и чуть ниже  $E_{d-}$ . Фактически мы можем пренебречь изменением плотности состояний во всей области интересующих нас энергий. Тогда для состояний и со спином вверх и со спином вниз получим

$$\epsilon = \Delta^2 \pi n(E_F).$$

Зная  $\epsilon$ , можно немедленно найти и  $\langle n_{d+} \rangle$ :

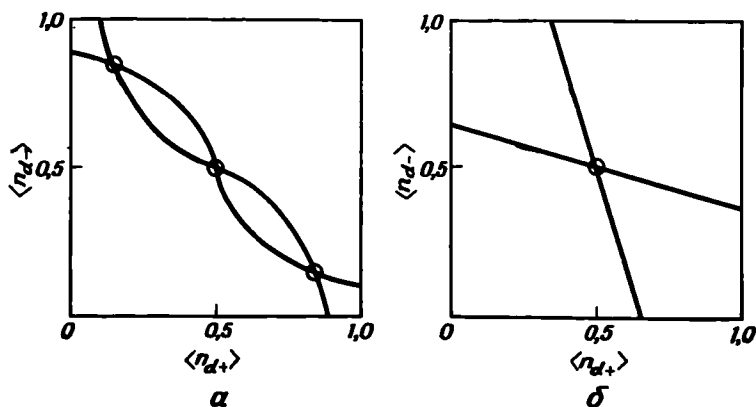
$$\langle n_{d+} \rangle = \int_{-\infty}^{E_F} b_+^2 n(E) dE = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{E_F} \frac{\epsilon dE}{(E - E_{d-})^2 + \epsilon^2} =$$

$$= \frac{1}{\pi} \operatorname{arc} \operatorname{ctg} \frac{E_{d-} - E_F}{\varepsilon}. \quad (5.38)$$

Аналогичное выражение получается и для  $\langle n_{d-} \rangle$ . Уравнения, которые должны быть решены самосогласованным образом, имеют вид

$$\begin{aligned} \langle n_{d+} \rangle &= \frac{1}{\pi} \operatorname{arc} \operatorname{ctg} \frac{E_d - E_F + \langle n_{d-} \rangle U}{\varepsilon}, \\ \langle n_{d-} \rangle &= \frac{1}{\pi} \operatorname{arc} \operatorname{ctg} \frac{E_d - E_F + \langle n_{d+} \rangle U}{\varepsilon}. \end{aligned} \quad (5.39)$$

Те приближения, которые мы использовали ранее при рассмотрении псевдопотенциалов переходных металлов, отвечают членам низшего порядка по  $\varepsilon$  в разложении  $\operatorname{arc} \operatorname{ctg}$  в этих уравнениях. Все



Ф и г. 151. Зависимость  $\langle n_{d-} \rangle$  от  $\langle n_{d+} \rangle$ , получаемая в приближении самосогласованного поля [7].

- а)  $U = 5\varepsilon$  и  $E_F - E_d = 2,5\varepsilon$ . В этом случае возникают три решения, два из которых отвечают локализованному моменту.  
 б)  $U = \varepsilon$  и  $E_F - E_d = 0,5\varepsilon$ . Существует только одно решение  $\langle n_{d-} \rangle = \langle n_{d+} \rangle$ , и локализованного момента нет.

остальные слагаемые в разложении  $\operatorname{arc} \operatorname{ctg}$  в (5.39) устраняют ту расходимость, которая появляется, когда резонанс оказывается вблизи энергии Ферми, и результат (5.39) имеет смысл при всех энергиях.

Эти уравнения легко решить графически, если построить кривые зависимости  $\langle n_{d-} \rangle$  от  $\langle n_{d+} \rangle$  и  $\langle n_{d+} \rangle$  от  $\langle n_{d-} \rangle$  и искать их пересечение. На фиг. 151 сделано такое построение для двух наборов значений параметров. На фиг. 151, а расщепление  $d$ -состояния велико, а невозмущенное  $d$ -состояние лежит заметно ниже энергии Ферми. Можно видеть, что наинизшая энергия отвечает тем пересечениям, которым соответствуют не равные друг другу моменты. Третьему пересечению отвечает локальный максимум энергии. В низшем энергетическом состоянии локальный момент задается раз-

НОСТЬЮ

$$\langle n_{d+} \rangle - \langle n_{d-} \rangle$$

и равен  $\pm 0,644$  магнетона Бора.

Малому значению параметра  $U$  отвечает фиг. 151, б; в этом случае невозмущенное состояние лежит ближе к энергии Ферми. Имеется только одно решение, и ему отвечает равный нулю момент.

Мы видим, что образование локализованного момента представляет собой коллективный эффект, требующий того, чтобы параметры лежали в нужной области. Он возникает как следствие присутствия взаимодействия  $Un_{d+}n_{d-}$  в гамильтониане. Интересно также отметить, что, хотя мы исходили из локализованного  $d$ -состояния, величина локализованного момента оказалась нецелым числом. Нецелочисленное значение момента свойственно обычно не только магнитным примесям, но и чистым магнитным кристаллам, таким, как железо. Мы могли видеть, каким образом формируются нецелочисленные моменты в чистых материалах, когда обсуждали вопрос о ферромагнетизме зонных электронов. Мы могли бы, с другой стороны, описывать чистые материалы, представляя себе, что сначала формируются локализованные на каждом атоме моменты, а уж затем происходит размытие в зоны.

Такая точка зрения позволяет избежать неприятностей при интерпретации оптических свойств и фотоэлектронной эмиссии ферромагнитных металлов вблизи температуры Кюри. Вначале мы предполагали, что возникновение ферромагнетизма при температуре Кюри сопровождается изменениями зонной структуры от той, которая соответствует немагнитному состоянию (фиг. 144, а), до магнитной зонной структуры (фиг. 144, в). Столь значительные изменения сказались бы на оптических свойствах, чего, однако, не наблюдается. Теперь становится ясным, что даже при температуре, превышающей температуру Кюри, в материале сохраняются локализованные на каждом атоме моменты, которые оказываются не упорядоченными, как в ферромагнитном состоянии, а разупорядоченными. Таким образом, даже выше температуры Кюри плотность состояний примерно соответствует зонной структуре на фиг. 144, в, а не фиг. 144, а. Разупорядочение несколько искажает зоны подобно тому, как это происходит в жидкостях, но не оказывает существенного влияния на их энергии, характерные ширины и количество состояний, которые в них содержатся. Можно ожидать, что сдвиги в плотности состояний имеют величину порядка  $K\theta$  (т. е. порядка  $0,01-0,1$  эВ), а не  $U$  (т. е. порядка  $1$  эВ). Отметим, наконец, что в условиях, когда локализованные моменты уже образовались, но величина  $U$  слишком мала, система оказывается «мягкой» относительно появления флуктуаций локального спина, т. е. для их возбуждения необходима малая энергия. Соответствующие нулевые флуктуации спиновой плотности велики и называются *парамагнонами*.



## 2. Взаимодействие Рудермана — Киттеля

Выше мы показали, что при благоприятных обстоятельствах на изолированных примесях в простых металлах может возникнуть локализованный момент. Это коллективный эффект, появляющийся вследствие взаимодействия двух электронов, центрированных на одном ионе. Разумно представить себе далее, что если в системе имеется много таких локализованных моментов, то из-за возможного взаимодействия между ними существует вероятность их коллективного упорядочения.

Между магнитными моментами отдельных примесей имеется, конечно, прямое магнитное взаимодействие. Оно, однако, всегда очень мало. Взаимодействие между моментами возникает и вследствие электрон-электронного взаимодействия. Физически такое взаимодействие связано с тем, что электрон проводимости, рассеиваясь на одной примеси, чувствует связанный с ней локализованный спин, и затем переносит информацию об этом спине к другой примеси и рассеивается на ней в соответствии с ее локализованным моментом. Чтобы понять этот эффект в больших деталях, рассмотрим сначала взаимодействие электрона с одной примесью.

*s — d-взаимодействие.* Обратимся, во-первых, к слагаемым, появляющимся из-за электрон-электронного взаимодействия. Воспользуемся выражением (4.28):

$$V(r_1, r_2) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{k_1 k_2 \\ k_3 k_4}} \langle k_4, k_3 | V | k_2, k_1 \rangle c_{k_4}^{\dagger} c_{k_3}^{\dagger} c_{k_2} c_{k_1}, \quad (5.40)$$

где

$$\begin{aligned} \langle k_4, k_3 | V | k_2, k_1 \rangle = \\ = \int d^3r_1 d^3r_2 \psi_{k_4}^*(r_1) \psi_{k_3}^*(r_2) V(r_1 - r_2) \psi_{k_2}(r_2) \psi_{k_1}(r_1). \end{aligned} \quad (5.41)$$

Нас интересуют такие процессы, в которых происходит рассеяние электрона проводимости, а *d*-состояние остается занятым как до, так и после акта рассеяния. Таким образом, одно из состояний  $k_4, k_3$  и одно из состояний  $k_2, k_1$  должно быть *d*-состоянием. Поэтому в качестве *d*-состояния мы выберем  $k_2$ , а в качестве состояния из зоны проводимости выберем  $k_1$  и выбросим множитель  $1/2$  перед всем взаимодействием. Так как потенциал взаимодействия  $V(r_1 - r_2)$  не зависит от спина, спины состояний  $k_4$  и  $k_1$  должны совпадать со спинами  $k_3$  и  $k_2$ . Имеются восемь типов слагаемых, четыре из которых представлены в табл. 3.

Таблица 3

Матричные элементы, вносящие вклад в  $s-d$ -взаимодействие

$\langle k_2, k_2   V   k_2, k_1 \rangle c_{k_2}^+ c_{k_3}^+ c_{k_2} c_{k_1}$	Состояние $c_{d+}^+ c_{k+}^+   0 \rangle$	Состояние $c_{d-}^+ c_{k+}^+   0 \rangle$
$V_1(k', k) c_{d+}^+ c_{k+}^+ c_{d+} c_{k+}$	$-V_1(k', k) c_{d+}^+ c_{k+}^+   0 \rangle$	0
$V_2(k', k) c_{k+}^+ c_{d+}^+ c_{d+} c_{k+}$	$+V_2(k', k) c_{d+}^+ c_{k+}^+   0 \rangle$	0
$V_1(k', k) c_{d+}^+ c_{k-}^+ c_{d-} c_{k+}$	0	$-V_1(k', k) c_{d+}^+ c_{k-}^+   0 \rangle$
$V_2(k', k) c_{k+}^+ c_{d-}^+ c_{d-} c_{k+}$	0	$V_2(k', k) c_{d-}^+ c_{k+}^+   0 \rangle$

+ члены, полученные обращением всех спинов.

Оставшиеся четыре получаются обращением всех спинов. Следует обратить внимание на то, что имеется два различных типа матричных элементов, совпадающих лишь в случае контактного взаимодействия

$$V(r_1 - r_2) = V_0 \delta(r_1 - r_2).$$

Используя соотношение (5.20), легко показать, что оператор

$$V_{sd} = \sum_{\substack{k, k' \\ \sigma, \sigma'}} c_{k'\sigma'}^+ \left[ -2V_1(k', k) S_d \cdot S_c - \frac{V_1(k', k)}{2} \delta_{\sigma\sigma'} + V_2(k', k) \delta_{\sigma\sigma'} \right] c_{k\sigma} \quad (5.42)$$

приводит к тому же результату, что и оператор (5.40), если последний действует на состояния

$$c_{d+}^+ c_{k+}^+ | 0 \rangle \text{ и } c_{d-}^+ c_{k+}^+ | 0 \rangle$$

или состояния, получающиеся из них обращением всех спинов. Чтобы убедиться в этом, необходимо пояснить правила действия всех операторов. Оператор спина  $S_d$  действует на спиновые координаты  $d$ -состояний и коммутирует с операторами  $c, c^+$  и  $S_c$ , которые действуют на подпространстве электронов проводимости. Оператор  $S_c$  можно разложить по компонентам  $S_c^+, S_c^-$  и  $S_c^z$ . Тогда в комбинациях типа  $c_{k'\sigma'}^+ S_c^+ c_{k\sigma}$  оператор  $S_c^+$  увеличивает индекс  $\sigma$ . Используя соотношение (5.12), получаем

$$\sum_{\sigma, \sigma'} c_{k'\sigma'}^+ S_c^+ c_{k\sigma} = c_{k'+}^+ c_{k-}. \quad (5.43)$$

Подобным же образом

$$\sum_{\sigma, \sigma'} c_{k'\sigma'}^+ S_c^- c_{k\sigma} = c_{k'-}^+ c_{k+}. \quad (5.44)$$

$$\sum_{\sigma, \sigma'} c_{k'\sigma}^{\dagger} S_{c_{k\sigma}}^z = \frac{1}{2} (c_{k'+}^{\dagger} c_{k+} + c_{k'-}^{\dagger} c_{k-}). \quad (5.45)$$

Два последних слагаемых в выражении (5.42) не зависят от спинов каждого из состояний и, следовательно, сохраняют спины каждого из них в отдельности. Они имеют ту же форму, что и члены, возникающие от простого потенциала. Первое слагаемое имеет форму обменного гамильтониана Гейзенберга

$$V_{sd} = -\frac{1}{N} \sum_{\substack{k, k' \\ \sigma, \sigma'}} J(k', k) c_{k'\sigma}^{\dagger} S_d \cdot S_{c_{k\sigma}} \quad (5.46)$$

и носит название *s — d-обменного взаимодействия*, причем величины  $J$  выражаются через электрон-электронное взаимодействие. Мы ввели множитель, равный обратному числу имеющихся электронов, так чтобы  $J$  не зависело от размеров системы.  $J$  имеет размерность энергии и составляет величину порядка электронвольта. Выражение (5.46) будет использовано далее для нахождения взаимодействия между моментами различных ионов, а слагаемое с  $V_s(k', k)$ , приводящее к рассеянию, будет опущено, поскольку к указанному взаимодействию оно не приводит.

*Взаимодействие между моментами.* Начальный вывод взаимодействия, которое мы желаем получить, относился непосредственно к случаю ядерных моментов [8]. Но он основывался на выражении, имеющем форму (5.46), поэтому результаты оказываются совершенно аналогичными.

До сих пор речь шла об одном локализованном состоянии. Теперь нужно ввести зависимость взаимодействия между двумя моментами от их взаимного расположения. Вернемся для этого к выражению (5.41), взяв в качестве волновых функций зоны проводимости плоские волны, а для  $d$ -состояний — соответствующие  $d$ -функции, центрированные на ионе в узле  $\mathbf{R}$ . Воспользовавшись таблицей матричных элементов, величину  $V_1(k', k)$  можно записать в виде

$$\begin{aligned} V_1(k', k) &= \frac{1}{\Omega} \int d^3r_1 d^3r_2 \psi_d^*(r_1 - \mathbf{R}) e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}_2} V(r_1 - r_2) \psi_d(r_2 - \mathbf{R}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_1} = \\ &= e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}} \frac{1}{\Omega} \int d^3r_1 d^3r_2 \psi_d^*(r_1 - \mathbf{R}) e^{-i\mathbf{k}' \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{R})} V(r_1 - r_2) \times \\ &\quad \times \psi_d(r_2 - \mathbf{R}) e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{R})}. \end{aligned}$$

Последний интеграл уже не зависит от  $\mathbf{R}$ , а вся зависимость сосредоточена в стоящем перед ним фазовом множителе. Таким образом,

$$J(k', k; \mathbf{R}) = e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}} J(k', k),$$

что совпадает с ранее полученным результатом при  $\mathbf{R} = 0$ .

Найдем теперь сдвиг энергии системы в низшем порядке по  $V_{sd}$ . Ясно, что такой сдвиг появится лишь во втором порядке теории возмущений, где каждый из двух матричных элементов относится к одной из примесей. Он имеет вид

$$\delta E = \sum_i \frac{\langle 0 | V_{sd}(\mathbf{R}_1) | i \rangle \langle i | V_{sd}(\mathbf{R}_2) | 0 \rangle}{E_0 - E_i} + \sum_i \frac{\langle 0 | V_{sd}(\mathbf{R}_2) | i \rangle \langle i | V_{sd}(\mathbf{R}_1) | 0 \rangle}{E_0 - E_i},$$

где  $\mathbf{R}_1$  и  $\mathbf{R}_2$  — координаты двух примесей,  $|0\rangle$  — исходное основное состояние, а  $|i\rangle$  — промежуточное состояние.

Обе суммы дают одинаковые результаты, поэтому мы вычислим лишь первую и умножим ее затем на 2. Используя выражение (5.46), получаем

$$\delta E = \frac{2}{N^2} \sum_{\substack{k, k' \\ \sigma, \sigma'}} \frac{J(k, k') J(k', k)}{e_k - e_{k'}} e^{-i(k' - k) \cdot (\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1)} \times \\ \times \langle 0 | c_{k\sigma}^\dagger (S_{d_1} \cdot S_c) c_{k'\sigma} c_{k'\sigma'}^\dagger (S_{d_2} \cdot S_c) c_{k\sigma} | 0 \rangle,$$

где  $S_{d_1}$  и  $S_{d_2}$  — спиновые операторы, относящиеся к локальным состояниям на узлах  $\mathbf{R}_1$  и  $\mathbf{R}_2$  соответственно.

Произведение операторов уничтожения и рождения ограничивает суммирование по  $k$  областью ниже, а по  $k'$  — выше энергии Ферми. Можно, однако, суммировать по всем  $k'$ , так как для  $k'$ , меньших фермиевского импульса, каждая пара состояний  $k_1, k_2$  появляется один раз как  $k, k'$  и один раз как  $k', k$ . Вследствие же изменения знака энергетического знаменателя соответствующие им слагаемые взаимно уничтожаются. (Таким образом, принцип Паули не сказывается на результате вычисления поправки второго порядка; это, однако, не относится к случаю рассеяния, рассматриваемому в следующем параграфе.)

Вычислять произведение спиновых операторов удобнее, если представить его в форме

$$(S_d \cdot S_c) = \left[ S_d^z \cdot S_c^z + \frac{1}{2} (S_d^+ S_c^- + S_d^- S_c^+) \right].$$

Электроны проводимости в состоянии  $|0\rangle$  имеют точно определенные спины. Оператор  $S_c^+$ , содержащийся во втором множителе выражения

$$(S_{d_1} \cdot S_c) (S_{d_2} \cdot S_c),$$

действуя, скажем, на электронное состояние со спином вверх, дает нуль, а оператор  $S_c^-$ , который входит только в комбинации с  $S_c^+$  в первый множитель, дает величину

$$\frac{1}{4} S_{d_1}^- S_{d_2}^+ (S_c^+ S_c^-) = \frac{1}{4} S_{d_1}^- S_{d_2}^+.$$

Аналогичным образом произведения операторов  $S_c^z$  дают

$$S_{d_1}^z S_{d_2}^z S_c^z S_c^z = \frac{1}{4} S_{d_1}^z S_{d_2}^z.$$

Учитывая вклад состояний со спином вниз, в результате получаем

$$\begin{aligned} \langle 0 | (S_{d_1} \cdot S_c) (S_{d_2} \cdot S_c) | 0 \rangle &= \langle 0 | \frac{1}{4} S_{d_1}^z S_{d_2}^z + \\ &+ \frac{1}{4} S_{d_1}^+ S_{d_2}^- + \frac{1}{2} S_{d_1}^z S_{d_2}^z | 0 \rangle = \frac{1}{2} \langle 0 | S_{d_1} \cdot S_{d_2} | 0 \rangle. \end{aligned}$$

Это выражение зависит только от спинов  $d$ -состояний, и его можно вынести из-под знака суммы по  $k$  и  $k'$ . Заменяя  $k'$  на  $k+q$ , получаем

$$\delta E = \langle 0 | S_{d_1} \cdot S_{d_2} | 0 \rangle \sum_q \frac{e^{-iq \cdot (R_2 - R_1)}}{N^2} \sum_{k < k_F} \frac{J(k, k+q) J(k+q, k)}{\epsilon_k - \epsilon_{k+q}}. \quad (5.47)$$

Суммирование по спинам электронов здесь уже проведено.

С точностью до зависящего от спинов множителя перед суммами это выражение имеет ту же форму, что и выражение для непрямого взаимодействия между ионами, получаемое с помощью метода псевдопотенциалов и определяемое выражениями (4.63) и (4.64) в § 5 гл. IV. Чтобы убедиться в этом, представим себе, что речь идет об одновалентном металле, где число электронов  $N$  совпадает с числом ионов. Вычисленный для двух примесей структурный фактор

$$S^*(q) S(q) = \left( \frac{1}{N^2} \right) (2 + e^{-iq \cdot (R_2 - R_1)} + e^{-iq \cdot (R_1 - R_2)})$$

совпадает с соответствующим структурно зависящим фактором в выражении (5.47). Тогда, если величине  $J(k+q, k)/2$  сопоставить  $\langle k+q | w | k \rangle$ , становится ясным, что выражения идентичны.

Проведя это сравнение, мы можем немедленно заключить, что связь между моментами осуществляется за счет *непрямого обменного взаимодействия*, зависящего от расстояния между ионами  $R$ . Из соотношения (4.68) сразу же следует асимптотическая форма этого взаимодействия при больших  $R$ :

$$V_{\text{ind}}(R) \sim \frac{9\pi}{4E_F} J(-k_F, k_F)^2 \frac{\cos 2k_F R}{(2k_F R)^3} \langle 0 | S_{d_1} \cdot S_{d_2} | 0 \rangle.$$

Таким образом, в гамильтониан ионов добавляется слагаемое

$$\frac{1}{2} \sum_{ij} V_{\text{ind}}(R_i - R_j)$$

с  $\langle 0 | S_{d_1} \cdot S_{d_2} | 0 \rangle$ , замененным на  $S_{d_1} \cdot S_{d_2}$ . В соответствующем выражении, полученном Киттелем [2], фигурирует не зависящая от волновых векторов величина  $J$ , связанная с нашей величиной

$J(k', k)$  соотношением

$$J = \frac{\Omega J(k', k)}{N}.$$

Мы нашли, что между локализованными моментами возникает осциллирующее обменное взаимодействие, причем, сравнив его с псевдопотенциальным межзонным взаимодействием, можно заключить, что оно способствует параллельной ориентации спинов ближайших соседей. Из-за осцилляций, однако, такое взаимодействие может приводить к сложной антиферромагнитной структуре [9].

### 3. Эффект Кондо

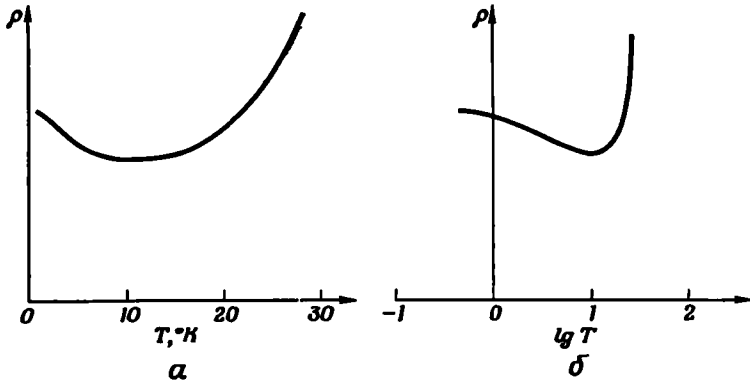
В п. 2 настоящего параграфа мы видели, как взаимодействие между электронами проводимости и локализованными моментами может приводить к гейзенберговскому обменному взаимодействию между последними. Мы видели, каким образом это взаимодействие сдвигает энергию электронов и вызывает непрямое взаимодействие между двумя локализованными моментами в металле. Не вызывает, конечно, сомнений, что это взаимодействие обуславливает и рассеяние электронов проводимости, давая вклад в сопротивление. Такое рассеяние в отличие от рассеяния на обычном потенциале может приводить к перевороту спина электрона. Будучи, однако, вычисленными в низшем порядке, такие процессы приводят к простой добавке к сопротивлению.

Кондо [10] обратил внимание на то, что в высших порядках теории возмущений ситуация с рассеянием не столь проста. При получении взаимодействия Рудермана — Киттеля мы отмечали, что во втором порядке принцип Паули не играет роли для промежуточного тела. При вычислении же рассеяния электронов на локализованных моментах соответствующие эффекты, возникающие из-за принципа Паули, не пропадают. Кондо показал, что во втором порядке они приводят к расходимости вероятности рассеяния для электронов с энергией, очень близкой к энергии Ферми. Это в свою очередь приводит к бесконечно возрастающему сопротивлению при стремящейся к нулю температуре. Такой механизм может объяснить давно известный и загадочный минимум в зависимости сопротивления от температуры (фиг. 152) для сплавов, содержащих локализованные моменты.

Конечно, возникновение расходимости во втором порядке теории возмущений указывает на ее неприменимость при описании соответствующего явления и ставит под сомнение такого рода вычисления. После появления работы Кондо было предпринято много усилий для того, чтобы с помощью сложной техники найти правильное выражение для вероятности рассеяния. Однако возникновение рас-

ходимости, подобное возникновению неустойчивости относительно образования куперовских пар, которую мы обсудим в следующем параграфе в связи со сверхпроводимостью, отражает самую суть проблемы, и мы вкратце остановимся на ней.

Мы опять воспользуемся  $s-d$ -взаимодействием, задаваемым соотношением (5.46). Для простоты, однако, мы не будем учитывать



Фиг. 152. *а* — схематическое изображение зависимости сопротивления  $\rho$  от температуры, минимум которого теперь связывают с эффектом Коиндо; *б* — зависимость сопротивления от логарифма температуры, иллюстрирующая линейную связь между  $\rho$  и  $\lg T$ .

При самых низких температурах сопротивление оказывается меньше того, которое задается прямой  $\rho = \lg T$ .

зависимость  $J$  от  $k'$  и  $k$ . Раскрыв произведение  $S_d \cdot S_c$ , получим

$$V_{sd} = -\frac{J}{N} \sum_{\substack{k, k' \\ \sigma, \sigma'}} c_{k'\sigma'}^* \left[ \frac{1}{2} (S_d^+ S_c^- + S_d^- S_c^+) + S_d^z S_c^z \right] c_{k\sigma}.$$

Мы хотим написать матричный момент второго порядка, связывающий состояния  $k, \sigma$  и  $k', \sigma'$ . Он имеет вид

$$\langle k', \sigma' | M | k, \sigma \rangle = \langle k', \sigma' | \left( V_{sd} + \sum_i \frac{V_{sd} | i \rangle \langle i | V_{sd}}{E_0 - E_i} \right) | k, \sigma \rangle, \quad (5.48)$$

где суммирование ведется по всем промежуточным состояниям. Вычисления оказываются весьма сложными, но они несколько упрощаются, если и начальное и конечное состояния имеют спин электрона проводимости, направленный вверх.

Заметим сначала, что в такого рода матричный элемент дает вклад слагаемое первого порядка, причем вклад равен  $-JS_d^z/2N$ . В этом и остальных выражениях мы будем сохранять оператор спина  $d$ -состояния, который затем должен быть выражен через спин  $d$ -электрона, участвующего в рассеянии. Оператор же спина элект-

рона проводимости мы исключаем, воспользовавшись соотношениями (5.43) — (5.45).

Каждое слагаемое второго порядка классифицируется по индексам  $k'', \sigma''$ , определяющим промежуточное состояние. Промежуточное состояние может входить двояко. Если состояние  $k'', \sigma''$  было сначала не занято, то оно может после первого этапа перехода оказаться занятым, а после второго — снова пустым. Если же оно сначала занято, то после первого этапа оно становится пустым и снова заполняется после второго. Две эти возможности отвечают двум различным промежуточным состояниям. Вклады от них удобно записать отдельно:

$$\sum_i \frac{V_{sd} |i\rangle \langle i| V_{sd}}{E_0 - E_i} = \frac{J^2}{N^2} \sum_{k'', \sigma''} \frac{c_{k'+}^\dagger \cdot S_d \cdot S_c c_{k''\sigma''}^\dagger c_{k''\sigma''}^\dagger S_d \cdot S_c c_{k+}}{e_k - e_{k''}} + \frac{c_{k''\sigma''}^\dagger \cdot S_d \cdot S_c c_{k+} c_{k'+}^\dagger + c_{k'+} \cdot S_d \cdot S_c c_{k''\sigma''}}{e_{k''} - e_k}. \quad (5.49)$$

Слагаемые обоих этих типов связывают те же начальное и конечное состояния и описывают переход электрона из  $k+$  в  $k'+$ . Заметим, что разность энергий промежуточного и начального состояний зависит только от волновых векторов занятых состояний электронов проводимости. При вычислении рассеяния нас интересуют лишь матричные элементы между начальными и конечными состояниями с одинаковой энергией, так что

$$e_{k''} - e_{k'} = -(e_k - e_{k''}).$$

Рассмотрим сначала промежуточные состояния со спином вверх. Тогда единственное слагаемое скалярного произведения  $S_d \cdot S_c$ , дающее вклад в этом случае, есть  $S_d^z S_c^z$  [см., например, соотношения (5.43) — (5.45)]. Вычисление соответствующего слагаемого в (5.49) дает

$$\frac{1}{4} \frac{J^2}{N^2} \sum_{k''} \frac{S_d^z S_c^z}{e_k - e_{k''}} (c_{k''\uparrow} + c_{k''\uparrow}^\dagger + c_{k''\uparrow}^\dagger + c_{k''\uparrow}) c_{k'+}^\dagger + c_{k+}. \quad (5.50)$$

Мы опять-таки использовали соотношения (5.43) — (5.45) для того, чтобы исключить операторы спина электронов проводимости, и, заметив, что все волновые векторы  $k$ ,  $k'$  и  $k''$  различны, переставили операторы уничтожения и рождения. Изменение знака вследствие различия в энергетических знаменателях скомпенсировалось изменением знака, возникающим при перестановке операторов  $c_{k'+}^\dagger$  и  $c_{k+}$ . Точно так же, как и при вычислении поправки к энергии второго порядка или рассеяния потенциалом во втором порядке теории возмущений, зависимость от степени заполнения промежуточного состояния исчезла, так как

$$c_{k''\uparrow} + c_{k''\uparrow}^\dagger + c_{k''\uparrow}^\dagger + c_{k''\uparrow} = 1.$$



Найдем теперь, какой вклад дают в сумму (5.49) промежуточные состояния со спином вниз. Из каждого произведения  $S_d \cdot S_c$  останутся лишь слагаемые  $1/2 S_d^+ S_c^-$  или  $1/2 S_d^- S_c^+$ . Таким образом, получаем

$$\frac{1}{4} \frac{J^2}{N^2} \sum_{k''} \frac{1}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k''}} (S_d^- S_d^+ c_{k''-} - c_{k''-}^+ + S_d^+ S_d^- c_{k''+} - c_{k''+}^-) c_{k'+}^+ c_{k+}. \quad (5.51)$$

Здесь из-за некоммутативности операторов  $S_d^-$  и  $S_d^+$  зависимость от заполнения промежуточных состояний не исчезает. Эта трудность возникает лишь при таких актах рассеяния, при которых переход в промежуточное состояние сопровождается переворотом спина.

Если же мы будем рассматривать матричные элементы перехода между начальным и конечным состояниями с противоположными спинами, аналогичное положение возникнет из-за того, что не коммутируют операторы  $S_d^+$  и  $S_d^z$  или  $S_d^-$  и  $S_d^z$ .

Замечая, что, например,

$$S_d^- S_d^+ = \frac{1}{2} (S_d^- S_d^+ + S_d^+ S_d^-) - S_d^z,$$

мы можем переписать соотношение (5.51) в более удобной форме:

$$\frac{1}{4} \frac{J^2}{N^2} \sum_{k''} \frac{1}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k''}} \left[ \frac{S_d^+ S_d^- + S_d^- S_d^+}{2} + S_d^z (c_{k''-}^+ - c_{k''-}^- - c_{k''+}^- + c_{k''+}^+) \right] c_{k'+}^+ c_{k+}. \quad (5.52)$$

Комбинируя соотношения (5.50) и (5.52) и добавляя слагаемое первого порядка, получаем выражение для матричного элемента (5.48)

$$\langle k' + | M | k + \rangle = -\frac{J S_d^z}{2N} + \frac{1}{4} \frac{J^2}{N^2} \sum_{k''} \frac{S_d \cdot S_d + S_d^z [2f(k'') - 1]}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k''}},$$

где оператор чисел заполнения  $c_{k''-}^+ - c_{k''-}^-$  мы заменили средним его значением, т. е. функцией распределения Ферми  $f(k'')$ .

Кроме этих, имеются, конечно, и другие матричные элементы между  $k+$  и  $k'+$ , такие же, как и те, которые появляются из-за рассеивающего потенциала. Слагаемое с произведением  $S_d \cdot S_d$  входит точно так же, как и те, которые возникают из-за рассеивающего потенциала, и их мы отбрасываем. Вероятность рассеяния с точностью до третьего порядка теории возмущений пропорциональна

$$|\langle k' + | M | k + \rangle|^2 = \left( \frac{J}{2N} \right)^2 \langle S_{dz} \rangle^2 \left[ 1 - \frac{J}{2N} \sum_{k''} \frac{2f(k'') - 1}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k''}} \right]^2.$$

Посмотрим теперь, как этот результат приводит к расходимости. Если бы не было зависимости от  $k''$  через  $f(k'')$ , то при суммировании по  $k$  можно было бы получить сходящийся результат, беря

сумму при  $\epsilon_k = \epsilon_k$  в смысле главного значения. Однако числитель в этой сумме изменяет знак при энергии Ферми, и если начальное значение энергии  $\epsilon_k$  совпадает с энергией Ферми, при  $T = 0$  сумма расходится. Это и соответствует бесконечной вероятности рассеяния при температуре, приближающейся к абсолютному нулю.

Можно найти характер такой расходимости, заменив сумму интегралом. Будем отсчитывать все энергии от энергии Ферми и обозначим плотность состояний на единицу энергии для электронов со спином вниз как  $N(0)/2$ . Пусть начальная энергия отличается от фермиевской на величину  $\delta\epsilon$ . Подставляя распределение Ферми при  $T = 0$ , находим

$$\begin{aligned} -\frac{JN(0)}{4N} \int \frac{d\epsilon'' [2f(\epsilon'') - 1]}{\epsilon_k - \epsilon''} &\approx -\frac{JN(0)}{4N} \left( \int_0^0 \frac{d\epsilon''}{\delta\epsilon - \epsilon''} - \int_0^0 \frac{d\epsilon''}{\delta\epsilon - \epsilon''} \right) \approx \\ &\approx \frac{JN(0)}{2N} \ln \left| \frac{\delta\epsilon}{E_F} \right|, \end{aligned} \quad (5.53)$$

где в качестве предела интегрирования мы взяли величину порядка энергии Ферми. Заметим наконец, что при конечных температурах интересующие нас электроны лежат в интервале энергий порядка  $KT$  вблизи фермиевской энергии, а величина  $N(0)/N$  — порядка  $E_F^{-1}$ . Таким образом, можно полагать, что расходимость в сопротивлении будет иметь вид

$$R \approx R_0 \left[ 1 + \frac{J}{E_F} \ln \left( \frac{KT}{E_F} \right) \right].$$

Такая расходимость сопротивления при низких температурах носит название эффекта Кондо. Довольно трудно простым способом объяснить физическую причину его происхождения. Мы видели, что расходимость появляется из-за принципа Паули, когда рассеивающий центр имеет какие-то степени свободы, которыми в нашем случае служит ориентация спина.

Прежде чем кончить с этим эффектом, нужно заметить, что следует ожидать сильной зависимости расходимости от магнитного поля, хотя здесь имеется одна хитрость. Представим себе, что действует настолько сильное магнитное поле, что все моменты, связанные с  $d$ -состояниями, направлены в одну сторону. Рассеяние с переворотом спина может происходить лишь при одновременном уменьшении компоненты спина  $d$ -состояния, если спин электрона проводимости переворачивается снизу вверх. Если гиромагнитное отношение для локального состояния такое же, как и для электрона проводимости, то соответствующие изменения магнитных энергий взаимно компенсируются и энергетический знаменатель остается тем же самым. Однако энергия электрона проводимости понижается, в то время как энергия Ферми для электронов со спином вверх и спином вниз остается одинаковой. Поэтому для электрона, находящегося сначала

при энергии Ферми, заполнение промежуточного состояния входит так, как будто бы начальное состояние было сдвинуто от энергии Ферми на зеемановскую энергию

$$\delta\varepsilon = -\mu_0 H.$$

Из соотношения (5.53) мы видим, что это точно так же, как и температура, уничтожает расходимость. Такая зависимость сингулярности от магнитного поля наблюдалась экспериментально.

Между способами рассмотрения эффекта Кондо и сверхпроводимости существует определенное математическое сходство. Одно время даже считали, что системы, в которых имеется эффект Кондо, при достаточно низких температурах должны претерпевать некоторый фазовый переход. Однако сейчас ясно, что это сходство только формальное и никакого фазового перехода не возникает.

## Б. СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

Можно указать три основные монографии, посвященные сверхпроводимости. Книга Риккайзена [11] наиболее близка к тому, как этот вопрос излагается здесь. Книга Шриффера [12] носит несколько более формальный характер и содержит главным образом изложение основ микроскопической теории. В монографию Де Жена [13] включены многочисленные приложения, опирающиеся на широкое использование феноменологической теории.

Сначала мы сосредоточим внимание на микроскопической теории сверхпроводимости, следуя при этом работе Бардина, Купера и Шриффера [14]. Теперь хорошо известно, что сверхпроводящее состояние возникает вследствие взаимодействия электронов с колебаниями кристаллической решетки металлов. Это, однако, не следовало с очевидностью из ранних экспериментов по сверхпроводимости. Сверхпроводящее состояние впервые было обнаружено еще в 1911 г., но лишь в 1950 г. Фрейлих обратил внимание на то, что здесь замешано электрон-фононное взаимодействие. Примерно в то же время экспериментально был найден изотопический эффект, состоящий в зависимости температуры перехода в сверхпроводящее состояние от изотопической массы ядер металла, что подтвердило высказанные Фрейлихом соображения. Ранние попытки Бардина и Фрейлиха получить сверхпроводимость на основе этого взаимодействия не были успешными. Сверхпроводящее состояние они пытались получить по теории возмущений, исходя из нормального основного состояния металла. Теперь стало ясно, что получить сверхпроводимость таким путем невозможно.

Для пояснения заметим, что и ферромагнитное состояние нельзя получить с помощью теории возмущений, отходя от нормального парамагнитного состояния. При рассмотрении ферромагне-