

Поляроны и электрон-фононное взаимодействие

Электроны проводимости различными путями «ощущают» любое нарушение у идеальной периодической решетки положительных ионных остовов. На электроны проводимости оказывают влияние даже нулевые колебания решетки (фононы при абсолютном нуле температуры). Результатом этой связи между электронами и фононами является ряд эффектов, главные из которых мы перечисляем ниже.

а. Рассеяние электронов на фононах, приводящее к переходам электронов из одного состояния (с волновым вектором \mathbf{k}) в другое (с волновым вектором \mathbf{k}'). Этот процесс лежит в основе явления электрического сопротивления.

б. Взаимодействие электронов проводимости с фононами вызывает поглощение (или испускание) фононов. Этот процесс является основной причиной затухания ультразвуковых волн в металлах.

в. Это взаимодействие приводит к притяжению между двумя электронами, что играет существенную роль в явлении сверхпроводимости и обусловлено виртуальным испусканием и поглощением фонона.

г. С электронами, в силу их взаимодействия с фононами, всегда связано некоторое поле поляризации решетки. Составная квазичастица — электрон плюс фононное поле — называется *поляроном*. Эффективная масса полярона больше, чем эффективная масса электрона в невозмущенной решетке.

В настоящей главе мы рассмотрим некоторые важные аспекты электрон-фононного взаимодействия, останавливаясь на тех характерных особенностях, которые можно изложить без длинных и подробных расчетов.

Взаимодействие, описываемое потенциалом деформации. Электрон-фононное взаимодействие в ковалентных кристаллах часто можно считать относительно слабым, и когда в полупроводнике концентрация носителей заряда мала, допустимо пренебречь экранирующими эффектами, обусловленными взаимо-

действием носителей между собой. В этой ситуации можно воспользоваться предложенным Бардином и Шокли методом потенциала деформации, пригодным для длинноволновых фононов.

Предположим, что в недеформированном кубическом ковалентном кристалле рассматриваемая электронная энергетическая зона не вырождена и имеет сферическую форму, описываемую выражением

$$\varepsilon_0(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}, \quad (7.1)$$

где m^* — эффективная масса электрона проводимости.

Пусть теперь произошла небольшая однородная статическая деформация, описываемая тензором деформации с компонентами $e_{\mu\nu}$. В результате такого возмущения поверхность энергии изменится; вид ее в принципе можно вычислить, и мы получим

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = \varepsilon_0(\mathbf{k}) + C_{\mu\nu}e_{\mu\nu} + C'_{\mu\nu}\hat{k}_\mu\hat{k}_\nu e_{\mu\nu} + \dots, \quad (7.2)$$

где сохранены лишь главные члены. В случае полупроводника представляющие интерес значения \mathbf{k} обычно малы и член с $C'_{\mu\nu}$ можно не учитывать. Если энергетическая поверхность кристалла в недеформированном состоянии имеет вид сферы, то после деформации $\varepsilon(\mathbf{k})$ не может быть нечетной функцией сдвиговых компонент тензора деформаций. Следовательно, для всех $\mu \neq \nu$ нужно считать $C_{\mu\nu} = 0$. Тогда для малых \mathbf{k} имеем

$$\varepsilon(\mathbf{k}) \approx \varepsilon_0(\mathbf{k}) + C_1\Delta, \quad (7.3)$$

где Δ — относительное изменение объема. Здесь $C_1 = \partial\varepsilon(0)/\partial\Delta$ — константа, которая может быть определена при помощи измерений под давлением. Обобщение этого результата на несферические энергетические поверхности рассмотрено в работе Брукса [1] и других авторов. Было установлено, что в выражение (7.3) надо добавить член, содержащий компоненты сдвиговых деформаций, в виде

$$C_2 \left(\hat{k}_\mu \hat{k}_\nu e_{\mu\nu} - \frac{1}{3} \Delta \right), \quad (7.4)$$

где \hat{k}_i — компоненты единичного вектора $\hat{\mathbf{k}}$ в направлении \mathbf{k} . Коэффициент C_2 обращается в нуль только для сферической энергетической поверхности. Значения $|C_1|$ и $|C_2|$ для краев зоны проводимости в кремнии и германии равны по порядку величины 10 эв.

Легко показать, что для свободного электронного газа константа C_1 равна $-\frac{2}{3}\varepsilon_F$, где ε_F — энергия Ферми. На

поверхности Ферми кинетическая энергия (на 1 электрон) равна

$$\varepsilon_F = \frac{1}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{\Omega} \right)^{2/3}, \quad (7.5)$$

где N — число электронов в объеме Ω . Таким образом,

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varepsilon_F} = -\frac{2\delta\Omega}{3\Omega} = -\frac{2}{3}\Delta, \quad (7.6)$$

или

$$\varepsilon(k_F) = \varepsilon_0(k_F) - \frac{2}{3}\varepsilon_0(k_F)\Delta. \quad (7.7)$$

Отсюда следует, что электроны движутся так, чтобы каждая часть кристалла была электрически нейтральной. Это соблюдается при квазистатических возмущениях, длины волн которых велики по сравнению с длиной экранирования (см. гл. 6).

Допустим, что для акустических длинноволновых фононов соотношение (7.3) можно обобщить и записать в виде

$$\varepsilon(\mathbf{k}, \mathbf{x}) = \varepsilon_0(\mathbf{k}) + C_1\Delta(\mathbf{x}) \quad (7.8)$$

и что такое же обобщение можно распространить и на член (7.4). Вполне очевидно, что к оптическим фононам описанный подход неприменим; во-первых, потому, что относительное изменение объема связано только с акустическими фононами, а во-вторых, потому, что мы не учитывали дальнедействующие электростатические потенциалы, которые возникают при деформациях, обусловленных продольными оптическими фононами.

В борновском приближении мы имеем дело с матричными элементами оператора $C_1\Delta(\mathbf{x})$, построенными с невозмущенными одноэлектронными блоховскими функциями $|\mathbf{k}\rangle$ и $|\mathbf{k}'\rangle$ вида

$$|\mathbf{k}\rangle = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}),$$

где $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$ — периодические функции с периодом решетки (см. гл. 9). Используя разложение оператора «расширения» (см. (2.84)) в ряд по фоновым операторам, получим

$$\begin{aligned} H' &= \int d^3x \Psi^\dagger(\mathbf{x}) C_1\Delta(\mathbf{x}) \Psi(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}'}^\dagger c_{\mathbf{k}} \langle \mathbf{k}' | C_1\Delta | \mathbf{k} \rangle = \\ &= iC_1 \sum_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}'}^\dagger c_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{q}} (2\rho\omega_{\mathbf{q}})^{1/2} |\mathbf{q}| \left(a_{\mathbf{q}} \int d^3x u_{\mathbf{k}'}^* u_{\mathbf{k}} \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}' + \mathbf{q}) \cdot \mathbf{x}] - \right. \\ &\quad \left. - a_{\mathbf{q}}^+ \int d^3x u_{\mathbf{k}}^* u_{\mathbf{k}'} \exp[i(\mathbf{k} - \mathbf{k}' - \mathbf{q}) \cdot \mathbf{x}] \right), \quad (7.9) \end{aligned}$$

где

$$\Psi(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} \varphi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x}), \quad (7.10)$$

а операторы $a_{\mathbf{q}}^+$, $a_{\mathbf{q}}$ описывают продольные фононы с волновым вектором \mathbf{q} . Произведение $u_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{x}) u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$ представляет периодические части блоховских функций и поэтому само обладает периодом решетки. Вследствие этого интегралы в (7.9) не обращаются в нуль только тогда, когда

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{k} - \mathbf{k}' \pm \mathbf{q} &= 0, \\ \mathbf{k} - \mathbf{k}' \pm \mathbf{q} &= \mathbf{G} - \text{вектор обратной решетки.} \end{aligned} \right\} \quad (7.11)$$

Первый случай ($\mathbf{k} - \mathbf{k}' \pm \mathbf{q} = 0$) возможен только для плоских волн, так как для них функции $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})$ — константы. В случае полупроводников при низких температурах случай $\mathbf{k} - \mathbf{k}' \pm \mathbf{q} = 0$ возможен только для энергетически допустимых процессов. Если

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}' \pm \mathbf{q} = 0, \quad (7.12)$$

то говорят о *нормальных* процессах рассеяния, или N -процессах. Если же

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}' \pm \mathbf{q} = \mathbf{G}, \quad (7.13)$$

где \mathbf{G} — вектор обратной решетки, то процессы рассеяния называют процессами *переноса* или U -процессами. Отнесение процесса рассеяния к категории N -процессов или U -процессов зависит от выбора бриллюэновской зоны. Под словами «вектор обратной решетки» всегда подразумевают вектор, соединяющий два узла в обратной решетке.

Ограничимся пока рассмотрением N -процессов. Для простоты будем считать приближенно, что

$$\int d^3x u_{\mathbf{k}}^* u_{\mathbf{k}} = 1.$$

Тогда оператор возмущения, обусловленного потенциалом деформаций, имеет вид

$$H' = iC_1 \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}} \left(\frac{1}{2} \rho \omega_{\mathbf{q}} \right)^{1/2} |\mathbf{q}| (a_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ c_{\mathbf{k}} - a_{\mathbf{q}}^+ c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^+ c_{\mathbf{k}}). \quad (7.14)$$

Это выражение можно переписать следующим эквивалентным образом:

$$\boxed{H' = iC_1 \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}} \left(\frac{1}{2} \rho \omega_{\mathbf{q}} \right)^{1/2} |\mathbf{q}| (a_{\mathbf{q}} - a_{-\mathbf{q}}^+) c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ c_{\mathbf{k}}}. \quad (7.15)}$$

Процессы рассеяния, описываемые соответствующими полевыми операторами, изображены диаграммами на рис. 7.1.

Перед тем как перейти к дальнейшему изложению, следует уяснить те ограничения, налагаемые на величину параметра связи C_1 , при которых наше разделение электронных и фононных энергий имеет смысл. Существование электрон-фононного взаимодействия вида (7.14) означает, что состояние электрона с волновым вектором \mathbf{k} при отсутствии возбужденных фононов не может являться точным собственным состоянием системы — всегда будет существовать облако виртуальных фононов, сопровождающих электрон. Составная квазичастица, представляющая собой комплекс из электрона и деформации решетки, называется *поляроном*¹⁾. Фононное облако изменяет энергию электрона. Если число виртуальных фононов, сопровождающих электрон, порядка единицы или больше, то мы уже не можем больше доверять результатам расчетов в первом приближении теории возмущений. Тогда уже нет оснований считать, что волновые функции кристалла представимы в виде произведения электронной и фононной функций. Этот вопрос далеко не прост: для тяжелых частиц, движущихся в кристалле, например протонов, число виртуальных фононов очень велико (см. задачу 7.1). При этих обстоятельствах протон может быть «захвачен» кристаллом.

Оценка числа виртуальных фононов. Вычислим, пользуясь теорией возмущений, число виртуальных акустических фононов, сопровождающих медленный электрон. В качестве невозмущенного состояния фононной системы возьмем основное состояние, в котором нет возбужденных фононов. Невозмущенное состояние электронной системы будем описывать боровскими функциями. Таким образом, невозмущенное состояние системы в целом можно описать функцией $|k0\rangle$. Возмущенную функцию в первом порядке, которую мы обозначим через $|k0\rangle^{(1)}$, запишем в виде

$$|k0\rangle^{(1)} = |k0\rangle + \sum_{\mathbf{q}} |k - \mathbf{q}; 1_{\mathbf{q}}\rangle \frac{\langle k - \mathbf{q}; 1_{\mathbf{q}} | H' | k0\rangle}{\epsilon_k - \epsilon_{k-\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{q}}}, \quad (7.16)$$

¹⁾ Термин полярон часто используется также для комплекса «электрон плюс виртуальный оптический фонон», особенно, когда описываются ионные кристаллы.

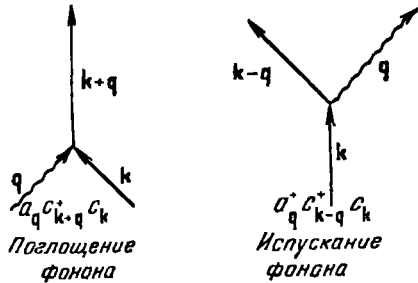


Рис. 7.1. Диаграммы, отвечающие процессам электрон-фононного рассеяния в первом порядке.

где H' — оператор электрон-фононного взаимодействия. Полное число фононов, сопровождающих электрон (обозначим это число через $\langle N \rangle$), равно среднему значению величины $\sum a_q^+ a_q$ для состояния $|\mathbf{k}0\rangle^{(1)}$. Суммируя по квадратам смешанных коэффициентов, имеем

$$\langle N \rangle = \sum_q \frac{|\langle \mathbf{k} - \mathbf{q}; 1_q | H' | \mathbf{k}0 \rangle|^2}{(\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \omega_q)^2}. \quad (7.17)$$

Для H' — оператора возмущения, обусловленного потенциалом деформаций (см. (7.14)), получим

$$|\langle \mathbf{k} - \mathbf{q}; 1_q | H' | \mathbf{k}0 \rangle|^2 = \frac{C_1^2 |\mathbf{q}|}{2\rho c_s}, \quad (7.18)$$

где c_s — скорость продольных звуковых волн. Считая, что эффективная масса электронов проводимости равна m^* , для знаменателя (7.17) можно записать

$$\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \omega_q = \frac{1}{2m^*} (2\mathbf{k} \cdot \mathbf{q} - q^2) - c_s q. \quad (7.19)$$

Для очень медленных электронов можно пренебречь $|\mathbf{k}|$ по сравнению с $|\mathbf{q}|$ и взять сумму в (7.17) в виде интеграла, т. е.

$$\langle N \rangle = \frac{2m^{*2} C_1^2}{(2\pi)^3 \rho c_s} \int d^3q \frac{q}{(q^2 + 2c_s m^* q)^2}. \quad (7.20)$$

Здесь интеграл следует брать по первой зоне Бриллюэна для продольных фононов. Для удобства мы будем брать интеграл по сфере в \mathbf{q} -пространстве от 0 до некоторого значения q_m , выбираемого согласно требованию равенства числа собственных колебаний числу атомов; тогда

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\pi^2} \frac{m^{*2} C_1^2}{\rho c_s} \int_0^{q_m} dq \frac{q}{(q + q_c)^2}, \quad (7.21)$$

где (вводя вновь \hbar) $q_c = 2m^* c_s / \hbar \approx 10^6 \text{ см}^{-1}$, в сущности, равно комptonовскому волновому вектору электрона в фононном поле. Численная оценка (7.21) была сделана для случая $m^* = m$, $c_s = 5 \cdot 10^5 \text{ см/сек}$. Сам интеграл в (7.21) берется без труда; действительно,

$$\int_0^{q_m} dq \frac{q}{(q + q_c)^2} = \ln \left(1 + \frac{q_m}{q_c} \right) - \frac{q_m}{q_m + q_c}. \quad (7.22)$$

Поскольку $q_m \approx 10^8 \text{ см}^{-1}$, имеем $q_m/q_c \gg 1$, и можно приближенно считать, что наш интеграл равен просто $\ln(q_m/q_c)$. Вводя снова \hbar , получим

$$\langle N \rangle \approx \frac{1}{\pi^2} \frac{m^* C_1^2}{\hbar^3 \rho c_s} \ln \frac{q_m}{q_c}. \quad (7.23)$$

Если для величин, входящих в (7.23), взять численные значения $C_1 \approx 5 \cdot 10^{-11} \text{ эрг}$, $m^* = 0,2 \cdot 10^{-27} \text{ г}$, $\rho = 5$, $c_s \approx 5 \cdot 10^5 \text{ см} \cdot \text{сек}^{-1}$, $(q_m/q_c) \sim 10^2$, то $\langle N \rangle \approx 0,02$. Характеризуемые такими численными значениями условия, по-видимому, типичны для ковалентных полупроводников, и тогда среднее значение для числа виртуальных фононов, окружающих каждый электрон, значительно меньше единицы. Если не пренебрегать k по сравнению с q , то вместо (7.23) мы получим более точный результат, а именно

$$\langle N \rangle = \frac{m^* C_1^2}{(2\pi)^2 \rho c_s \hbar^3 k} \left\{ (q_c - 2k) \ln \left| \frac{q_c - 2k}{q_m + q_c - 2k} \right| + \right. \\ \left. - (q_c + 2k) \ln \left| \frac{q_m + q_c + 2k}{q_c + 2k} \right| \right\}. \quad (7.24)$$

Время релаксации. Из выражения для волновой функции $|\mathbf{k}0\rangle^{(1)}$ (7.16) видно, что при наличии электрон-фононного взаимодействия волновой вектор \mathbf{k} не является интегралом движения для отдельного электрона; сохраняется сумма волновых векторов электрона и виртуального фонона. Предположим, что электрон первоначально находился в состоянии $|\mathbf{k}\rangle$, и поставим вопрос: сколько времени он будет оставаться в том же состоянии?

Сначала вычислим вероятность ω того, что в единицу времени электрон с волновым вектором \mathbf{k} поглотит фонон с волновым вектором \mathbf{q} . Начальную населенность фононного уровня обозначим через n_q . Тогда

$$\omega(\mathbf{k} + \mathbf{q}; n_q - 1 | \mathbf{k}; n_q) = \\ = 2\pi | \langle \mathbf{k} + \mathbf{q}; n_q - 1 | H' | \mathbf{k}; n_q \rangle |^2 \delta(\epsilon_{\mathbf{k}} + \omega_{\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{k} + \mathbf{q}}). \quad (7.25)$$

Если оператор H' представляет возмущение, обусловленное взаимодействием с потенциалом деформаций, то

$$| \langle \mathbf{k} + \mathbf{q}; n_q - 1 | H' | \mathbf{k}; n_q \rangle |^2 = \frac{C_1^2 q}{2\rho c_s} n_q. \quad (7.26)$$

Вероятность того, что в единицу времени электрон с волновым вектором \mathbf{k} испустит фонон с волновым вектором \mathbf{q} , будет пропорциональна квадрату матричного элемента

$$| \langle \mathbf{k} - \mathbf{q}; n_q + 1 | H' | \mathbf{k}; n_q \rangle |^2 = \frac{C_1^2 q}{2\rho c_s} (n_q + 1). \quad (7.27)$$

Полную частоту столкновений (скорость релаксации) W электрона ¹⁾ в состоянии $|\mathbf{k}\rangle$ с системой фононов при абсолютном нуле получим из (7.27), полагая $n_q = 0$:

$$W = \frac{C_1^2}{4\pi\rho c_s} \int_{-1}^{+1} d(\cos \theta_q) \int_0^{q_m} dq q^3 \delta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \omega_q). \quad (7.28)$$

Преобразуем аргумент дельта-функции, вводя, как и выше, $q_c = 2m^*c_s$:

$$\frac{1}{2m^*} (2\mathbf{k} \cdot \mathbf{q} - q^2) - c_s q = \frac{1}{2m^*} (2\mathbf{k} \cdot \mathbf{q} - q^2 - qq_c). \quad (7.29)$$

Минимальное значение k , для которого аргумент может равняться нулю, определяется соотношением

$$k_{\min} = \frac{1}{2} (q + q_c). \quad (7.30)$$

При $q=0$ соотношение (7.30) сводится к выражению

$$k_{\min} = \frac{1}{2} q_c = m^*c_s. \quad (7.31)$$

Для этого значения k групповая скорость электронов $v_g = k_{\min}/m^*$ равна c_s — скорости звука. Таким образом, эмиссия фононов электронами в кристалле определяется требованием, чтобы групповая скорость электронов превышала скорость звука; это требование напоминает пороговые условия для черенковского излучения фотонов в кристалле при прохождении быстрых электронов. Пороговое значение энергии электрона равно $\frac{1}{2} m^* c_s^2 \sim 10^{-27} \cdot 10^{11} \sim 10^{-16}$ эрг $\sim 1^\circ$ К. Для электрона с энергией, меньшей порогового значения, мы не получим торможения в идеальном кристалле при абсолютном нуле даже если учтем высокие порядки электрон-фононного взаимодей-

¹⁾ Имеется простая зависимость между перенормированной энергией электрона (в первом порядке) и скоростью релаксации (7.28). Эта энергия электрона равна

$$\epsilon = \frac{k^2}{2m^*} + \sum_{\mathbf{q}} \frac{|\langle \mathbf{k} - \mathbf{q}; 1_{\mathbf{q}} | H' | \mathbf{k}; 0_{\mathbf{q}} \rangle|^2}{\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{q}} - i s},$$

где подразумевается предельный переход $s \rightarrow +0$. Согласно (1.34)

$$\text{Im} \{ \epsilon \} = \pi \sum_{\mathbf{q}} |\langle \mathbf{k} - \mathbf{q}; 1_{\mathbf{q}} | H' | \mathbf{k}; 0_{\mathbf{q}} \rangle|^2 \delta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} - \omega_{\mathbf{q}}).$$

Сопоставляя это выражение с (7.28), получим

$$W = 2 \text{Im} \{ \epsilon \}.$$

ствия (во всяком случае в гармоническом по фононам приближении).

При $k \gg q_c$ можно пренебречь членом qq_c в (7.29). Тогда интеграл в (7.28) вычисляется элементарно:

$$\int_{-1}^1 d\mu \int dq q^3 \left(\frac{2m^*}{q} \right) \delta(2k\mu - q) = 8m^* \int_0^1 d\mu k^2 \mu^2 = \frac{8m^* k^2}{3}. \quad (7.32)$$

Для частоты актов эмиссии $W_{(эм)}$ получим

$$W_{(эм)} = \frac{2C_1^2 m^* k^2}{3\pi \rho c_s}. \quad (7.33)$$

Заметим, что эта величина прямо пропорциональна энергии электрона ϵ_k .

При испускании фонона под углом θ к первоначальному направлению движения электрона, характеризуемому вектором k , уменьшается компонента волнового вектора, параллельная этому направлению и равная $q \cos \theta$. Скорость этого уменьшения k можно подсчитать, если найти интеграл по dq в (7.32), в котором подынтегральная функция умножена на величину $(q/k) \cos \theta$. Тогда вместо (7.32) имеем

$$\frac{2m^*}{k} \int_0^1 d\mu 8k^3 \mu^4 = \frac{16m^* k^2}{5} \quad (7.34)$$

и, следовательно, для скорости уменьшения k_z получим

$$W(k_z) = \frac{4C_1^2 m^* k^2}{5\pi \rho c_s} \quad (7.35)$$

Взаимодействие электрона с продольными оптическими фононами. Можно ожидать, что в ионном кристалле электроны сильно взаимодействуют с продольными оптическими фононами; это взаимодействие будет осуществляться через электрическое поле поляризационной волны. Это кулоновское взаимодействие проявляется на больших расстояниях, и отличается от взаимодействия, обусловленного потенциалом деформации. Взаимодействие с поперечными оптическими фононами будет менее сильным, поскольку связанные с ними электрические поля слабее, за исключением области очень малых q , где электромагнитная связь может быть сильной. Если пренебречь дисперсией, то гамильтониан для продольных оптических фононов можно приближенно записать в виде

$$H_0 = \omega_l \sum_q b_q^+ b_q, \quad (7.36)$$

где b^+ , b — бозе-операторы. Такая запись означает, что мы имеем N различных собственных колебаний с разными значениями \mathbf{q} , но с одной и той же частотой ω . Воспользуемся выражением (2.83) для оператора смещения, из которого следует, что поле диэлектрической поляризации \mathbf{P} пропорционально амплитуде оптических фононов и может быть записано в виде

$$\mathbf{P} = F \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{e}_{\mathbf{q}} (b_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}} + b_{\mathbf{q}}^+ e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}}), \quad (7.37)$$

где $\mathbf{e}_{\mathbf{q}}$ — единичный вектор в направлении \mathbf{q} , а F — подлежащая определению константа. Электростатический потенциал представим в виде ряда

$$\varphi(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{q}} (\varphi_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}} + \varphi_{\mathbf{q}}^+ e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}}), \quad (7.38)$$

откуда

$$\mathbf{E} = -\text{grad } \varphi = -i \sum_{\mathbf{q}} (\varphi_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}} - \varphi_{\mathbf{q}}^+ e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}}). \quad (7.39)$$

Но, поскольку $\text{div } \mathbf{D} = 0$, так что $\mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P} = 0$, можно написать

$$\varphi_{\mathbf{q}} = -\frac{i4\pi F b_{\mathbf{q}}}{q}. \quad (7.40)$$

Оценим теперь константу F , исходя из того, что энергия взаимодействия двух электронов в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ должна иметь вид $e^2/\epsilon r$. Пусть электроны находятся в точках \mathbf{x}_1 и \mathbf{x}_2 и испытывают прямое взаимодействие через вакуумное кулоновское поле и одновременно не прямое взаимодействие благодаря возмущению (во втором порядке) поля оптических фононов. Искомый вид эффективного гамильтониана возмущения (в первом порядке) можно определить, найдя среднее значение оператора потенциальной энергии $e \int d^3x \rho(\mathbf{x}) \varphi(\mathbf{x})$

для состояния $\Psi^+(\mathbf{x}_1) \Psi^+(\mathbf{x}_2) | \text{вак} \rangle$, которое мы получим обобщением выражения (5.124) на случай двух электронов, локализованных в точках \mathbf{x}_1 и \mathbf{x}_2 . Итак, для эффективного гамильтониана возмущения имеем

$$\begin{aligned} H'(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &= e\varphi(\mathbf{x}_1) + e(\mathbf{x}_2) = \\ &= -i4\pi F e \sum_{\mathbf{q}} q^{-1} (b_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_1} - b_{\mathbf{q}}^+ e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_1} + b_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_2} - b_{\mathbf{q}}^+ e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}_2}). \end{aligned} \quad (7.41)$$

Далее, при абсолютном нуле для энергии возмущения (во втором порядке), обусловленной возмущением (7.41), получим

$$H''(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = -2 \sum_{\mathbf{q}} \frac{\langle 0 | e\varphi(\mathbf{x}_1) | \mathbf{q} \rangle \langle \mathbf{q} | e\varphi(\mathbf{x}_2) | 0 \rangle}{\omega_{\mathbf{q}}}, \quad (7.42)$$

где произведения вектора \mathbf{x}_1 на самого себя и вектора \mathbf{x}_2 на самого себя опущены, поскольку они соответствуют членам собственной энергии. Коэффициент 2 в (7.42) появляется потому, что в выражении для возмущения \mathbf{x}_1 и \mathbf{x}_2 можно поменять местами. Здесь $|0\rangle$ — волновая функция фононного вакуума, а $|\mathbf{q}\rangle$ — волновая функция состояния, в котором имеется один виртуально возбужденный оптический фонон с волновым числом \mathbf{q} и энергией ω_l . При использовании выражения (7.42) предполагается, что электроны локализованы и что их состояние в процессе взаимодействия не изменяется. Эта проблема почти совпадает с проблемой взаимодействия в теории нейтральных скалярных мезонов (без отдачи).

Величину H'' легко оценить, если воспользоваться выражениями (7.41) и (7.42); действительно,

$$H''(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = -\frac{2e^2(4\pi F)^2}{\omega_l} \sum_{\mathbf{q}} \frac{1}{q^2} \exp[i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2)], \quad (7.43)$$

однако, как было установлено ранее, при суммировании по всем \mathbf{q} мы получим

$$\sum_{\mathbf{q}} \frac{4\pi}{q^2} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}} = \frac{1}{|\mathbf{x}|}, \quad (7.44)$$

и, следовательно, в основном состоянии

$$H''(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = -\frac{8\pi F^2}{\omega_l} \frac{e^2}{|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_2|}. \quad (7.45)$$

Итак, это взаимодействие имеет вид притягивающего кулоновского взаимодействия между зарядами e , расположенными в точках \mathbf{x}_1 и \mathbf{x}_2 . Полученное выражение точно равно ионному вкладу во взаимодействие. Этот результат позволяет объяснить различие между $e^2/\epsilon_0 r$ и $e^2/\epsilon_\infty r$, где диэлектрическая проницаемость ϵ_0 обусловлена электронной и ионной поляризуемостью, а ϵ_∞ — только электронной поляризуемостью. Ионный член понижает энергию системы. Имеем

$$\frac{1}{\epsilon_0} = \frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{8\pi F^2}{\omega_l}. \quad (7.46)$$

На том этапе проведенного выше расчета, где мы получили (7.44), суммирование производилось по всем \mathbf{q} , тогда как в действительности сумму следовало брать только по тем значениям \mathbf{q} , которые относятся к первой зоне Бриллюэна. Можно показать, что подлежащая исключению часть \mathbf{q} -пространства сама определяет экранированную долю кулоновского взаимодействия. Если вычесть из $1/r$ выражение для экранирования взаимодействия, то останется потенциал, который на больших

расстояниях по-прежнему описывается в основном функцией $1/r$, но превышает его на расстояниях, меньших $1/q_m$, где q_m характеризует границу зоны.

Полярон. Решим теперь для предельного случая слабой связи задачу о числе оптических фононов, окружающих электрон. Из выражения (7.16) имеем

$$\langle N \rangle = \sum_{\mathbf{q}} \frac{|\langle \mathbf{k} - \mathbf{q}; 1_{\mathbf{q}} | H' | \mathbf{k}; 0_{\mathbf{q}} \rangle|^2}{(\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k} - \mathbf{q}} - \omega_l)^2}; \quad (7.47)$$

однако теперь вместо оператора возмущения, обусловленного потенциалом деформаций (7.14), получим, используя для $\varphi(\mathbf{x})$ выражения (7.38) и (7.40), оператор возмущения в виде

$$\begin{aligned} H' &= \int d^3x e\Psi^+(\mathbf{x}) \varphi(\mathbf{x}) \Psi(\mathbf{x}) = \\ &= -i4\pi F e \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}} q^{-1} (b_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^+ c_{\mathbf{k}} - b_{\mathbf{q}}^+ c_{\mathbf{k}-\mathbf{q}}^+ c_{\mathbf{k}}). \end{aligned} \quad (7.48)$$

Тогда

$$|\langle \mathbf{k} - \mathbf{q}; 1_{\mathbf{q}} | H' | \mathbf{k}; 0_{\mathbf{q}} \rangle|^2 = \frac{(4\pi e F)^2}{q^2} \quad (7.49)$$

и, пренебрегая $\mathbf{k} \cdot \mathbf{q}$ по сравнению с q^2 , получим

$$\langle N \rangle = 8e^2 F^2 (2m^*)^2 \int_0^{\infty} dq \frac{1}{(q^2 + q_p^2)^2}, \quad (7.50)$$

где $q_p^2 = 2m^*\omega_l$; верхний предел интеграла мы приняли равным бесконечности. В случае NaCl имеем $q_p \sim 10^7 \text{ см}^{-1}$, если m^* считать эффективной массой электрона; тогда произведение q_p на постоянную решетки будет численно равно примерно $1/2$.

Интеграл в (7.50) равен $\pi/4q_p^3$ вводя \hbar , получим $\langle N \rangle$:

$$\langle N \rangle = \frac{e^2}{4\hbar\omega_l} \left(\frac{2m^*\omega_l}{\hbar} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{\epsilon_{\infty}} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) = \frac{\alpha}{2}. \quad (7.51)$$

Это соотношение определяет величину α — безразмерную константу связи, используемую обычно в теории поляронов [2]. Если принять $m^* = m$ (m — масса свободного электрона), то, располагая экспериментальными данными о диэлектрических свойствах и инфракрасном поглощении, легко вычислить значения α , пользуясь формулой (7.51). Типичные значения α для кристаллов некоторых галогенидов щелочных металлов, вычисленные указанным путем, даны в приводимой ниже таблице.

	LiF	NaCl	NaJ	KCl	KJ	RbCl
α	5,25	5,5	4,8	5,9	6,1	6,4
$\langle N \rangle$	2,62	2,8	2,4	2,9	3,1	3,2

Таким образом, для галогенидов щелочных металлов наши оценки дают $\langle N \rangle > 1$; следовательно, в этом случае нельзя надеяться получить при помощи теории возмущений достоверные количественные результаты и требуются более мощные методы. Тем не менее в рамках изложенной теории мы все же получаем представление об истинном положении дела.

Эффективная масса полярона. В случае слабой связи собственная энергия полярона определяется во втором порядке теории возмущений как

$$\epsilon_{\mathbf{k}} = \epsilon_{\mathbf{k}}^0 - 2m^* \sum_{\mathbf{q}} \frac{|\langle \mathbf{k} - \mathbf{q}; 1_{\mathbf{q}} | H' | \mathbf{k}; 0_{\mathbf{q}} \rangle|^2}{q^2 - 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{q} + q_p^2}. \quad (7.52)$$

Или в случае ионного кристалла, взяв (7.48) в качестве оператора взаимодействия H' , получим

$$\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}}^0 = -8e^2 F^2 m^* \int_{-1}^1 d(\cos \theta) \int_0^{\infty} dq \frac{1}{q^2 - 2\mathbf{k} \cdot \mathbf{q} + q_p^2}. \quad (7.53)$$

Здесь мы использовали (7.49) и приняли $q_p^2 = 2m^* \omega_l$.

Величину интеграла в (7.53) можно оценить с любой нужной точностью, но для медленных электронов ($k \ll q_p$) это делается совсем просто: можно разложить подынтегральное выражение в ряд

$$\frac{1}{1+x^2} \left(1 + \frac{2\eta\mu x}{1+x^2} + \frac{4\eta^2\mu^2 x^2}{(1+x^2)^2} + \dots \right), \quad (7.54)$$

где $x = q/q_p$, $\mu = \cos \theta$, $\eta = k/q_p$. Выполнение интегрирования по $d\mu$ даст вместо (7.54) ряд

$$\frac{1}{1+x^2} \left(2 + \frac{8}{3} \eta^2 \frac{x^2}{(1+x^2)^2} + \dots \right). \quad (7.55)$$

Далее, интегрируя по x от 0 до ∞ (интегралы здесь табличные, см., например, справочник Двайта [3], формулу (122.3)), получим приближенно

$$\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon_{\mathbf{k}}^0 = -\alpha \left(\omega_l + \frac{1}{12m^*} k^2 + \dots \right). \quad (7.56)$$

Итак, энергия $\alpha\omega_0$, обусловленная электрон-фононным взаимодействием, становится значительно больше энергии основного состояния: полная кинетическая энергия полярона равна

$$\epsilon_{\text{кин}} = \frac{1}{2m^*} \left(1 - \frac{1}{6}\alpha\right) k^2; \quad (7.57)$$

при $\alpha \ll 1$ масса полярона в нашем приближении слабой связи равна

$$m_{\text{пол}}^* \approx m^* \left(1 + \frac{1}{6}\alpha\right). \quad (7.58)$$

Хороший обзор многочисленных работ и элегантных теоретических методов, используемых в теории поляронов при $\alpha \gg 1$, имеется в работе Шульца [4]. Следует также указать еще работы [5—7].

Полярон был впервые изучен Ландау, а затем проблемой полярона интенсивно занимался Пекар с сотрудниками и другие исследователи в СССР. В упомянутом обзоре Шульца [4] использованы советские работы; большинство этих работ посвящено предельному случаю очень сильной связи, когда деформация следует за электроном адиабатически.

Измерения подвижности поляронов в чистых образцах ионных кристаллов позволяют определить константу связи α . Особенно тщательно были исследованы кристаллы AgBr [8]. Наблюдаемая подвижность достигала $5 \cdot 10^4$ см²/в·сек; в интервале температур между 40 и 120° К подвижность определялась в основном рассеянием на оптических фононах. Для температурной зависимости подвижности μ получено выражение

$$\mu = F(\alpha)(e^{\Theta/T} - 1), \quad (7.59)$$

где $\Theta = 195^\circ$ К, что находится в превосходном согласии с оптическими данными. Характер зависимости функции $F(\alpha)$ от константы связи определяется деталями использованных в теории приближений. Легко понять, почему температурная зависимость μ имеет вид (7.59). При $T \ll \Theta$ скорость релаксации поляронов определяется в основном такими столкновениями с оптическими фононами, которые заканчиваются поглощением. Число оптических фононов с энергией Θ пропорционально типичному для бозевского распределения множителю $(e^{\Theta/T} - 1)^{-1}$ и, следовательно, время релаксации поляронов и их подвижность пропорциональны $(e^{\Theta/T} - 1)$.

Анализ экспериментов по измерению подвижности электронов, основанный на теоретических расчетах Фейнмана и др. [9], дает для константы связи α величину 1,60, причем для «голового» электрона получается $m^* = 0,20m$, а для эффективной массы полярона $m_p^* = 0,27m$. Значение m^* связано с α соотношением

(7.51) и этим значением α мы можем воспользоваться для того, чтобы в приближении (7.57) вычислить m_p^* . В экспериментах по циклотронному резонансу, выполненных Аскарелли и Брауном, были получены данные, из которых следует, что эффективная электронная масса полярона $m_p^* = 0,27m$; это значение превосходно согласуется с экспериментальными данными для подвижности. Заметим, что в экспериментах по циклотронному резонансу мы имеем дело с эффективной массой именно полярона, а не «голого» электрона до тех пор, пока циклотронная частота значительно меньше частоты оптических фононов.

Электрон-фононное взаимодействие в металлах. Рассмотрим прежде всего самую простую модель металла, считая его совокупностью положительных точечных ионных остовов, погруженных в однородную среду. Такую модель металла иногда называют «желе» (jellium). Если считать электронное облако фиксированным, а совокупность положительных ионов рассматривать как фермионный (или бозонный) газ, то мы, очевидно, придем к модели, соответствующей предельному случаю задачи Вигнера об энергии корреляции для больших значений r_s (см. гл. 6). Положительные ионы не образуют газа, но в основном состоянии они располагаются упорядоченно в виде объемноцентрированной кубической решетки. Предельный случай больших значений r_s применим к этой ситуации, но в качестве боровского радиуса, как единицы длины (\hbar^2/e^2m), следует брать величину \hbar^2/e^2M , где M — масса иона. Выше, в гл. 5, для такой модели было найдено приближенное выражение (5.78) для средней (на один электрон) энергии в основном состоянии. В рассматриваемом нами случае имеем

$$\varepsilon \approx -0,9 \frac{e^2}{r} + \frac{3}{10\alpha^2 m r^2}, \quad (7.60)$$

где r теперь — радиус s -сферы, а $\alpha = [(4/9)\pi]^{1/2}$. Эту величину α не следует путать с константой связи, обозначенной той же буквой α и определенной соотношением (7.51). После учета обмена коэффициент $-0,9$ станет равным $-1,36$. Если ввести в рассмотрение экранирование и грубо приближенно считать его полным для внутренней части s -сферы, то коэффициент $-0,9$ стал бы равен $-1,50$, поскольку такое приближение соответствует случаю, когда мы пренебрегаем собственной кулоновской энергией распределения заряда.

Наша модель металла («желе») обладает малой сдвиговой жесткостью, но значительным модулем объемного сжатия B , который для 0°K определяется следующим образом:

$$B = -V \frac{\partial P}{\partial V} = V \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} = V \left(\frac{dr}{dV} \right)^2 \frac{\partial^2 U}{\partial r^2} = \frac{1}{12\pi r_0} \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial r} \right)_{r_0}, \quad (7.61)$$

где U — энергия, а r_0 — значение r при равновесии. Воспользовавшись для ϵ выражением (7.60), получим

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial r} = \frac{9}{10} \frac{e^2}{r^2} - \frac{3}{5} \frac{1}{\alpha^2 m r^3}, \quad (7.62)$$

а поскольку при равновесии $\partial \epsilon / \partial r = 0$, то

$$r_0 = \frac{2\hbar^2}{3\alpha^2 m e^2} = 1,30 \text{ \AA}, \quad (7.63)$$

где обычным путем вновь введена постоянная Планка \hbar . Ниже приводятся наблюдаемые значения r_0 при комнатной температуре для трех щелочных металлов.

Металл	Li	Na	K
$r_0, \text{ \AA}$	1,7	2,1	2,6

Согласно (7.63) вторая производная при равновесии равна

$$\left(\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial r^2} \right)_0 = -\frac{9e^2}{5r_0^3} + \frac{9}{5\alpha^2 m r_0^4} = \frac{9e^2}{10r_0^3}. \quad (7.64)$$

Итак, для модуля объемного сжатия B имеем

$$B = \frac{3e^2}{40\pi r_0^4} = \frac{1}{20\pi \alpha^2 m r_0^5}; \quad (7.65)$$

тогда для скорости продольных звуковых волн c_s получим

$$c_s^2 = \frac{B}{\rho} = \frac{m}{15M} \left(\frac{1}{\alpha r_0 m} \right)^2. \quad (7.66)$$

Здесь $\rho = \frac{3M}{4\pi r_0^3}$, где M — масса атома.

Теперь нетрудно установить связь между r_0 и скоростью электрона на поверхности Ферми v_F , воспользовавшись для v_F выражением (5.71); имеем

$$v_F = \frac{\hbar k_F}{m} = \frac{1}{\alpha m r_0}. \quad (7.67)$$

Наконец, подставляя (7.66) в (7.67), получим

$$c_s^2 = \frac{m}{15M} v_F^2. \quad (7.68)$$

Если считать, что сжимаемость обусловлена *только* наличием ферми-газа (т. е. не учитывать роли кулоновского взаимо-

действия), то для c_s мы получили бы выражение

$$c_s^2 = \frac{m}{3M} v_F^2, \quad (7.69)$$

что соответствует

$$B = \frac{1}{3} \frac{m v_F^2}{\Omega_a},$$

где Ω_a — объем на один атом. Результат (7.69) ниже будет получен иным путем (см. (7.91)).

При выводе (7.68) мы неявно предполагали, что электроны следуют за ядром как при сжатии, так и при прохождении продольных акустических фононов. Мы считали также, что масса m , входящая в выражение для энергии Ферми, равна массе свободного электрона. Однако в случае реальных металлов нужно брать эффективную массу m^* , и, кроме того, учитывать, что m^* зависит от r_0 ; иначе говоря, следует иметь в виду, что энергия Ферми — более сложная функция r_0 , чем мы до сих пор считали.

В случае Li экспериментальное значение скорости звука $(B/\rho)^{1/2}$ при 25°С равно

$$\left(\frac{12,1 \cdot 10^{10}}{0,543} \right)^{1/2} = 4,8 \cdot 10^5 \text{ см/сек.}$$

Значение скорости, соответствующее 0°К и вычисленное по формуле (7.69) (причем для скорости Ферми v_F берется величина $1,31 \cdot 10^8$ см/сек, как и в случае массы электрона, равной массе свободного электрона), равно $6,7 \cdot 10^5$ см/сек, тогда как расчет по формуле (7.68) дает $3 \cdot 10^5$ см/сек.

Гамильтониан системы электронов и ионов в металле. Запишем этот гамильтониан в виде

$$H = \frac{1}{2m} \sum_i \mathbf{p}_i^2 + \sum_{ij} v(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) + H_{\text{ион-ион}} + H_{\text{кулон}}, \quad (7.70)$$

где суммирование по i выполняется по всем валентным электронам, а по j — по всем ионам. Функция $v(\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j)$ описывает взаимодействие электронов с ионами, $H_{\text{ион-ион}}$ — взаимодействие между ионами, а $H_{\text{кулон}}$ — кулоновское взаимодействие валентных электронов. Мы считаем, что металл состоит из одинаковых атомов (моноатомный) и что на единицу объема приходится n ионов. В выражении для энергии члены, соответствующие $\mathbf{K}=0$ и просуммированные по всем компонентам заряда, дают нуль; поэтому такие члены в (7.70) уже не входят.

Отклонение $\delta \mathbf{X}_j$ иона от его равновесного положения \mathbf{X}_j^0 представим, воспользовавшись (2.7), в виде ряда

$$\delta \mathbf{X}_j = \mathbf{X}_j - \mathbf{X}_j^0 = (nM)^{-1/2} \sum_{\mathbf{q}} \varepsilon_{\mathbf{q}} Q_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{X}_j^0}, \quad (7.71)$$

где $\varepsilon_{\mathbf{q}}$ — вектор, характеризующий поляризацию продольных колебаний. Поперечных волн мы здесь не рассматриваем, так как их частоты определяются в основном взаимодействием $H_{\text{ион-ион}}$, которое резко падает уже на малых расстояниях. Чисто фононный гамильтониан (без учета электрон-фононного взаимодействия) можно написать, воспользовавшись (2.17) и (2.26), в виде

$$H_{\text{ион-ион}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}} (P_{\mathbf{q}} P_{-\mathbf{q}} + \Omega_{\mathbf{q}}^2 Q_{\mathbf{q}} Q_{-\mathbf{q}}), \quad (7.72)$$

где $\Omega_{\mathbf{q}}$ — плазменная частота ионов.

Член, описывающий взаимодействие электронов с ионами, также можно представить в виде ряда

$$\begin{aligned} \sum_j v(\mathbf{x}_i - \mathbf{X}_j) &= \sum_j v(\mathbf{x}_i - \mathbf{X}_j^0) - \\ &- (nM)^{-1/2} \sum_{j\mathbf{q}} Q_{\mathbf{q}} [\varepsilon_{\mathbf{q}} \cdot \nabla v(\mathbf{x}_i - \mathbf{X}_j^0)] e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{X}_j^0}, \end{aligned} \quad (7.73)$$

где первый член в правой части можно объединить с членом, описывающим кинетическую энергию электронов; при этом получится блоховский гамильтониан

$$H_{\text{эл}} = \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2m} + \sum_j v(\mathbf{x}_i - \mathbf{X}_j^0) \right) = \sum_{\mathbf{k}} \varepsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}}, \quad (7.74)$$

где в суммирование по \mathbf{k} включено и суммирование по спинам. Сумму \mathbf{q} -компонент, составляющую второй член (7.73), можно переписать, используя вторичное квантование, в следующем виде:

$$\begin{aligned} - \int d^3x \Psi^{\dagger}(\mathbf{x}) \Psi(\mathbf{x}) (nM)^{-1/2} Q_{\mathbf{q}} \varepsilon_{\mathbf{q}} \cdot \nabla \sum_j v(\mathbf{x} - \mathbf{X}_j^0) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{X}_j^0} &= \\ &= \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}} Q_{\mathbf{q}} v_{\mathbf{q}}, \end{aligned} \quad (7.75)$$

где величина

$$v_{\mathbf{q}} = - (nM)^{1/2} \langle \mathbf{k} + \mathbf{q} | \sum_j e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{X}_j^0} \varepsilon_{\mathbf{q}} \cdot \nabla v(\mathbf{x}_i - \mathbf{X}_j^0) | \mathbf{k} \rangle \quad (7.76)$$

считается не зависящей от \mathbf{k} . Заметим, что $(v_{-\mathbf{q}})^* = v_{\mathbf{q}}$. Используя далее оператор флуктуаций плотности

$$\rho_{-\mathbf{q}} = \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}}, \quad (7.77)$$

запишем член, описывающий электрон-фононное взаимодействие, в виде

$$H_{\text{эл-ф}} = \sum_{\mathbf{q}} Q_{\mathbf{q}} v_{\mathbf{q}} \rho_{-\mathbf{q}}. \quad (7.78)$$

Кулоновский член в (7.70) для свободных электронов равен

$$H_{\text{кулон}} = \sum_{\mathbf{q}} \frac{2\pi e^2}{q^2} \rho_{-\mathbf{q}} \rho_{\mathbf{q}}. \quad (7.79)$$

Взаимодействие электронов с решеткой; расчеты по методу самосогласованного поля. Координаты фононов входят в следующие члены:

$$\frac{1}{2} \sum \{ P_{\mathbf{q}} P_{-\mathbf{q}} + \Omega_{\mathbf{q}}^2 Q_{\mathbf{q}} Q_{-\mathbf{q}} + 2v_{\mathbf{q}} Q_{\mathbf{q}} \rho_{-\mathbf{q}} \}, \quad (7.80)$$

где собственные частоты продольных колебаний $\Omega_{\mathbf{q}}$ фактически равны плазменным частотам ионов и почти не зависят от \mathbf{q} . Величина $v_{\mathbf{q}}$ — константа пропорциональности, связывающая энергию взаимодействия электронного распределения с амплитудами фононов $Q_{\mathbf{q}}$. Вычисляя коммутатор $[P_{-\mathbf{q}}, H_{\text{ф}} + H_{\text{эл-ф}}]$, получим уравнение движения для $Q_{\mathbf{q}}$ в виде

$$\ddot{Q}_{\mathbf{q}} + \Omega_{\mathbf{q}}^2 Q_{\mathbf{q}} = -v_{-\mathbf{q}} \rho_{\mathbf{q}}. \quad (7.81)$$

Ионы движутся медленно, и поэтому их движение можно трактовать как результат внесения квазистатического пробного заряда некоторой плотности в том же смысле, что и при получении выражений (6.38) — (6.42) при $\omega \approx 0$. Обозначим компоненты ионной плотности через $\rho_{\mathbf{q}}^i$. Согласно (6.42) имеем

$$\rho_{\mathbf{q}}^i = \epsilon(\mathbf{q})(\rho_{\mathbf{q}} + \rho_{\mathbf{q}}^i), \quad (7.82)$$

где $\rho_{\mathbf{q}}$ — флуктуация электронной плотности, а $\epsilon(\mathbf{q})$ — статическая диэлектрическая проницаемость. Из (7.82) следует, что

$$\rho_{\mathbf{q}} = \frac{1 - \epsilon(\mathbf{q})}{\epsilon(\mathbf{q})} \rho_{\mathbf{q}}^i. \quad (7.83)$$

Ионная плотность связана с фононной координатой $Q_{\mathbf{q}}$, фигурирующей в (7.71), соотношением

$$\rho_{\mathbf{q}}^i = -i \left(\frac{n}{M} \right)^{1/2} q Q_{\mathbf{q}}. \quad (7.84)$$

Итак, уравнение (7.81) принимает вид

$$\ddot{Q}_q + \left[\Omega_q^2 + i \left(\frac{n}{M} \right)_q^{1/2} \frac{1 - \epsilon(q)}{\epsilon(q)} v_{-q} \right] Q_q = 0. \quad (7.85)$$

Теперь воспользуемся выражением (6.34) для диэлектрической проницаемости в приближении Томаса — Ферми, а именно

$$\frac{1 - \epsilon_{TF}(q)}{\epsilon_{TF}(q)} = \frac{k_s^2}{q^2 + k_s^2}; \quad k_s^2 \equiv \frac{6\pi n e^2}{\epsilon_F}. \quad (7.86)$$

Ниже будет установлено, что для газа свободных электронов

$$v_q = \frac{4\pi e^2 i}{q} \left(\frac{n}{M} \right)^{1/2}, \quad (7.87)$$

и, следовательно, в качестве уравнения движения имеем

$$\ddot{Q}_q + \left[\Omega_q^2 - \frac{4\pi e^2 n}{M} \frac{k_s^2}{q^2 + k_s^2} \right] Q_q = 0 \quad (7.88)$$

или, в случае $\Omega_q^2 \approx 4\pi n e^2 / M$,

$$\ddot{Q}_q + \Omega_q^2 \left(\frac{q^2}{q^2 + k_s^2} \right) Q_q = 0. \quad (7.89)$$

Итак, в предельном случае $q \rightarrow 0$ собственная частота ω_p равна

$$\omega_p \approx \frac{\Omega_q q}{k_s} = c_s q, \quad (7.90)$$

где для c_s — скорости продольных фононов — имеем

$$c_s^2 = \frac{m}{3M} v_F^2. \quad (7.91)$$

Результат (7.87) следует из определения (7.76). Теперь можно получить в явном виде v_q для случая свободных электронов и фононов, распространяющихся вдоль оси z , имея в виду, что $v(\mathbf{x}) = e^2 / |\mathbf{x}|$:

$$\begin{aligned} v_q &= -(nM)^{-1/2} e^2 \int d^3x \sum_j \exp[-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{X}_j^0)] \frac{z - Z_j^0}{|\mathbf{x} - \mathbf{X}_j^0|^3} = \\ &= - \left(\frac{n}{M} \right)^{1/2} e^2 \int d^3x e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}} \frac{z^2}{|\mathbf{x}|^3}. \end{aligned} \quad (7.92)$$

Последний интеграл равен

$$\begin{aligned} \int &= 2\pi \int_{-1}^{+1} d\mu \int_0^{x_m} dx \cdot x^2 \cdot x\mu \cdot \frac{1}{x^3} e^{-iqx\mu} = \\ &= \frac{2\pi}{(-iq)} \int_{-1}^{+1} d\mu (e^{-iqx_m\mu} - 1) = -i \frac{4\pi}{q} \left(1 - \frac{\sin qx_m}{qx_m} \right); \end{aligned} \quad (7.93)$$

поскольку $x_m \rightarrow \infty$,

$$v_q^i = \frac{4\pi e^2 i}{q} \left(\frac{n}{M} \right)^{1/2}. \quad (7.94)$$

ЗАДАЧИ

7.1. Оценить число виртуальных фононов, сопровождающих протон, движущийся в кристалле. Показать, что $\langle N \rangle \gg 1$; это обстоятельство означает, что собственные колебания протона и решетки мало отличаются друг от друга.

Указание. Заметим, что $q_c \gg q_m$ и, следовательно, знаменатель подынтегрального выражения в (7.22) можно заменить на q_c^2 . Тогда для $\langle N \rangle$ получим

$$\langle N \rangle \approx \frac{C_1^2 q_m^2}{8\pi^2 \rho c_s^3 \hbar}. \quad (7.95)$$

Следует помнить, что формула (7.16) не относится к случаю сильной связи, и поэтому результат (7.95) является грубо приближенным.

7.2. Исследовать электрон-фононную поправку $\Delta \epsilon$ к энергии электрона, считая, что электрон имеет волновой вектор \mathbf{k} , величина которого удовлетворяет условию $k_m \gg |\mathbf{k}| \gg k_c$. Показать, что

$$\Delta \epsilon \approx - \frac{C_1^2 m^* k_m^2}{4\pi^2 \rho c_s \hbar} \sim 10^{-1} \text{ эв.} \quad (7.96)$$

7.3. Полученные в основном тексте выражения (7.33) и (7.34) относятся к абсолютному нулю. Показать, что при конечной температуре T , такой, что $k_B T \gg \hbar c_s k$, для полной частоты эмиссии фононов (вводя \hbar) получим

$$W_{(\text{эмиссия})} \approx \frac{C_1^2 m^* k k_B T}{\pi c_s^2 \rho \hbar^3}. \quad (7.97)$$

Для электронов в тепловом равновесии при не слишком низких температурах указанное выше для T условие легко удовлетворяется для среднеквадратичного значения k . Этот результат имеет тот же вид, что и результат Бардина и Шокли [10] для скорости релаксации в процессах электрической проводимости в полупроводниках (в действительности, он иногда не только имеет тот же вид, но просто совпадает).

7.4. Задача с гамильтонианом

$$H = \omega_l \sum b_q^+ b_q + e\varphi(\mathbf{x}_1) + e\varphi(\mathbf{x}_2), \quad (7.98)$$

где $\varphi(x)$ задается (7.41), может быть решена точно. Показать, что для взаимодействия, связывающего частицы в точках x_1 и x_2 , ее решение совпадает с (7.43).

7.5. В предельном случае слабого взаимодействия найти выражение для подвижности полярона в ионном кристалле, учитывая лишь процессы взаимодействия с оптическими фонами, обладающими фиксированной частотой ω .

7.6. а. Рассмотреть некоторый гамильтониан \tilde{H} и его каноническое преобразование $e^{-S}He^S$. Показать, что преобразованный гамильтониан после разложения в степенной ряд и группировки членов примет вид

$$\tilde{H} \equiv e^{-S}He^S = H + [H, S] + \frac{1}{2} [[H, S], S] + \dots \quad (7.99)$$

б. В частном случае $H = H_0 + \lambda H'$ показать, используя результат (7.99), что в преобразованном гамильтониане члены, линейные по λ , исчезают, если S выбрано ¹⁾ удовлетворяющим соотношению

$$\lambda H' + [H_0, S] = 0. \quad (7.104)$$

В представлении, в котором H_0 диагонально, получим при условии, что $E_n \neq E_m$,

$$\langle n | S | m \rangle = \lambda \frac{\langle n | H' | m \rangle}{E_m - E_n}. \quad (7.105)$$

Используя решение для S , находим

$$\tilde{H} = e^{-S}He^S = H_0 + [\lambda H', S] + \frac{1}{2} [[H_0, S], S] + \dots \quad (7.106)$$

так что \tilde{H} не содержит недиагональных членов порядка λ . Выражение (7.106) можно переписать в виде

$$\tilde{H} = H_0 + \frac{1}{2} [\lambda H', S] + O(\lambda^3). \quad (7.107)$$

¹⁾ Метод выбора можно описать следующим образом. Если в представлении Шредингера H' и, следовательно S не зависят от времени, то в представлении взаимодействия получим

$$i\dot{S}_I = [S_I, H_0], \quad (7.100)$$

что непосредственно следует из соотношения $S_I \equiv e^{iH_0 t} S e^{-iH_0 t}$.

Далее условие (7.104) дает

$$i\dot{S}_I = \lambda H'_I, \quad (7.101)$$

$$S_I(t) = i\lambda \int_{-\infty}^t dt' H'_I(t'). \quad (7.102)$$

Это явный вид S_I как оператора. Тогда, согласно (7.107),

$$\tilde{H}_I(0) = H_0 + \frac{i}{2} \lambda^2 \int_{-\infty}^0 dt' [H'_I(t'), H'_I(0)] + \dots \quad (7.103)$$

в. В случае, когда гамильтониан имеет вид

$$H = \omega a^+ a + \lambda (a^+ + a), \quad (7.108)$$

показать, что

$$\langle n | \tilde{H} | n \rangle = n\omega - \frac{\lambda^2}{\omega}, \quad (7.109)$$

где n — среднее значение $a^+ a$ в невозмущенной системе бозонов. Заметим, что этот результат согласуется с нашими расчетами в основном тексте, относящимися к поляронному взаимодействию.

г. Показать, что в гамильтониане \tilde{H} в виде (7.108) бозоны в основном состоянии Φ_0 отсутствуют, но имеется состояние $\Phi_0 = e^S \tilde{\Phi}_0$ с виртуальными бозонами.

7.7. В пьезоэлектрическом кристалле поляризация P есть линейная функция упругих деформаций. Пусть, например, $P_x = C_p e_{xx}$, где C_p — пьезоэлектрическая константа.

а. Найти выражение для энергии взаимодействия электрона с продольным фононом с $q \parallel \hat{z}$, считая $H' \sim q^{-1/2}$. Для взаимодействия, обусловленного потенциалом деформаций, $H' \sim q^{1/2}$, а для оптических фононов $H' \sim q^{-1}$.

б. Определить вид температурной зависимости подвижности в пьезоэлектрическом полупроводнике. Показать, что $\mu \sim T^{-1/2}$, и сравнить полученный результат с результатом, приведенным в гл. XIII книги автора [11], формула (13.17) и соответствующим использованием потенциала деформаций ($\mu \sim T^{-3/2}$) (см. [12]).

7.8. Рассмотреть вопрос о том, как связан вид выражения для электрон-электронного взаимодействия с возможностью существования виртуальных фононов в ковалентных кристаллах; использовать метод потенциала деформаций для случая электрон-фононного взаимодействия.

Литература

1. Brooks H., в сб. «Advances in Electronics and Electron Physics», vol. 7, N. Y., 1955, p. 85.
2. Fröhlich N., Pelzer H., Zienau S., Phil. Mag. 41, 221 (1950).
3. Двайт Б. Г., Таблицы интегралов и другие математические формулы, «Наука», 1966.
4. Schultz T. D., Techn. Report 9, Solid State and Molecular Theory Group, M. I. T., 1956.
5. Lee T. D., Pines D., Phys. Rev. 92, 883 (1953).
6. Low F. E., Pines D., Phys. Rev. 98, 414 (1955).
7. Feynman R. P., Phys. Rev. 97, 660 (1955).
8. Vignham D. C., Brown F. C., Knox R. S., Phys. Rev. 119, 1560 (1960).
9. Feynman R. P., Hellwarth R. W., Iddings C. K., Platzman P. M., Phys. Rev. 127, 1004 (1962).
10. Vardeen J., Shockley W., Phys. Rev. 80, 72 (1950).
11. Киттель Ч., Введение в физику твердого тела, Физматгиз, 1963.
12. Harrison W. A., Phys. Rev. 101, 903 (1956).