

Как мы видели выше, условие $\beta > 0$ является решающим для существования ферромагнетизма. Обменный интеграл β можно написать в виде

$$\beta = e^2 \int \Psi_{n_1}^*(1) \Psi_{n_2}^*(2) \left[\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{r_{1, n_1}} - \frac{1}{r_{2, n_2}} \right] \Psi_{n_1}(2) \Psi_{n_1}(1) dV_1 dV_2.$$

Первое слагаемое в скобках дает кулоновское взаимодействие между электронами, два других — взаимодействие электронов с ядрами.

Для того чтобы интеграл был положительным, должна быть велика собственная обменная энергия. Это значит, что волновая функция должна быть велика вдали от ядер и мала у самых ядер. Этому условию удовлетворяют как раз электроны в d -состояниях, имеющие сравнительно большой момент.

Вместе с тем радиус орбит тех электронов, которые ответственны за взаимодействия, должен быть мал по сравнению с постоянной решетки.

В противном случае электроны будут близко подходить к «чужим» ядрам и отрицательные члены будут давать большой вклад в интеграл.

Совокупность этих условий имеется у атомов группы железа, которые являются наиболее яркими представителями ферромагнитных веществ. Чаще, однако, указанные довольно жесткие условия не выполняются и обменный интеграл оказывается отрицательным. В этом случае обменное взаимодействие электронов незаполненных оболочек приводит к другому основному состоянию. Именно, в основном состоянии соседние спины оказываются антипараллельными и спонтанное намагничение отсутствует.

Такие вещества получили название антиферромагнетиков. Антиферромагнетики, не обладая спонтанным намагничением, обнаруживают ряд характерных свойств.

Мы не можем, однако, остановиться на их рассмотрении и отсылаем читателя к специальной литературе¹⁾.

§ 55. Взаимодействие электронов с колебаниями решетки

Выше мы обсудили вопрос о взаимодействии электрона с кристаллом при правильном расположении ионов в узлах решетки. Движение по решетке электронов в сопровождении разбегающихся перед ним электронов квазичастицы не отличается от движения одиночного электрона. Квазичастица в решетке описывается такой же функцией Блоха.

¹⁾ См. Д. Займан, Принципы теории твердого тела, «Мир», 1966.

В дальнейшем мы обсудим вопрос о взаимодействии квази-частицы с колебаниями решетки. При этом, в соответствии со сказанным в конце § 51, мы без каких-либо оговорок будем именовать квазичастицу электроном.

Тепловые колебания решетки нарушают периодичность потенциала, действующего на электрон. При колебаниях решетки атомы испытывают смещения из положений равновесия, которые характеризуются вектором ξ_n .

Нас интересует значение потенциальной энергии электрона U в некоторой точке решетки r . Ее можно найти для двух предельных случаев: в приближении деформируемых ионов и приближении твердых недеформируемых ионов. Обе модели приводят к весьма близким результатам. Мы будем пользоваться первой моделью, по-видимому, несколько более близкой к истинному положению вещей. В модели деформируемых ионов вся решетка заменяется колеблющимся континуумом. В некоторый момент времени потенциальная энергия электрона в точке r определяется мгновенной конфигурацией этого континуума. Смещения континуума будут отвечать изменению потенциальной энергии электрона в точке r . Та точка континуума, которая в положении равновесия имела координату r , после смещения перейдет в точку $r + \xi(r)$. Значение потенциальной энергии электрона, которое в равновесии отвечало радиус-вектору $r + \xi$, после смещения будет соответствовать радиус-вектору r . Иными словами, в точку r «придет» та потенциальная энергия, которая раньше «находилась» в точке $r - \xi(r)$. Изменение потенциальной энергии электрона в точке r будет, очевидно,

$$U_{\text{реш}} = U(r - \xi) - U(r) = -\xi(r) \nabla U, \quad (55,1)$$

если считать смещение достаточно малым. Естественно допустить, что для вектора $\xi(r)$ можно написать выражение (47,14), в котором вектор n заменен на вектор r .

Рассмотрим с помощью метода вторичного квантования систему электронов, на каждый из которых действует возмущение $U_{\text{реш}}$. Кулоновским взаимодействием электронов друг с другом мы будем пренебрегать. В соответствии с результатами, приведенными в § 47, мы можем написать гамильтониан системы электронов во внешнем поле решетки. Именно, будем характеризовать состояние системы электронов числами заполнения состояний с данным значением k .

Пользуясь представлением вторичного квантования — формулой (99,23) ч. V, запишем энергию системы электронов в виде

$$\hat{H} = \sum_k E_k \hat{a}_k^+ \hat{a}_k + \sum_{k, k'} \hat{a}_k^+ \hat{a}_k(k' | U |_{\text{реш}} | k) = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{вз}}.$$

Здесь E_k представляет энергию электрона, движущегося в строго периодическом поле решетки. Операторы \hat{a}_k^+ и \hat{a}_k удовлетворяют обычным соотношениям антикоммутиации (99,9), ч. V.

Оператор взаимодействия определяется матричным элементом энергии взаимодействия электрона с внешним полем, в данном случае полем колеблющейся решетки. Согласно формуле (99,23)

$$(\mathbf{k}' | U_{\text{реш}} | \mathbf{k}) = \int \Psi_{\mathbf{k}'}^* U_{\text{реш}} \Psi_{\mathbf{k}} dV.$$

Поэтому оператор Гамильтона имеет вид

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}} E_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}'} \sum_{\mathbf{k}} \hat{a}_{\mathbf{k}'}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}} \int \Psi_{\mathbf{k}'}^* U_{\text{реш}} \Psi_{\mathbf{k}} dV. \quad (55,2)$$

Подставляя в (55,2) волновые функции $\Psi_{\mathbf{k}}$, определенные формулой (48,11), и оператор $U_{\text{реш}}$ из (55,1), получаем для оператора взаимодействия

$$\hat{H}_{\text{вз}} = -\frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{k}'} \hat{a}_{\mathbf{k}'}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}} \int u_{\mathbf{k}'}^* e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}} (\hat{\xi} \text{grad } U) u_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} dV.$$

Используя явный вид оператора $\hat{\xi}_n$ (47,14), оператор взаимодействия запишем в виде

$$\hat{H}_{\text{вз}} = -\frac{1}{N^{\frac{3}{2}}} \sum_{\mathbf{k}'} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{j=1}^3 \hat{a}_{\mathbf{k}'}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}} \int u_{\mathbf{k}'}^* e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{r}} \sum_{fj} \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_f}} e_{fj} \times \\ \times (\delta_{fj} e^{i\mathbf{f}\mathbf{r}} + \delta_{fj}^+ e^{-i\mathbf{f}\mathbf{r}}) \text{grad } U e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}} dV. \quad (55,3)$$

Перейдем теперь от интегрирования по основной области к интегрированию по элементарной ячейке кристалла. С помощью соотношения (49,18) получаем для двух интегралов, входящих в (55,4)

$$\int_{\mathcal{G}} u_{\mathbf{k}'}^* \text{grad } U_{\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}' \pm \mathbf{f})\mathbf{r}} dV = \sum_{\mathbf{n}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}' \pm \mathbf{f})\mathbf{n}} \int_{\tau_0} u_{\mathbf{k}'}^* \text{grad } U u_{\mathbf{k}} dV. \quad (55,4)$$

Используя формулу (49,19), мы видим, что интеграл (55,4) отличен от нуля только при выполнении равенства

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}' \pm \mathbf{f} = 0 \quad (55,5)$$

или, в более общем случае, равенства

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}' \pm \mathbf{f} = \mathbf{K}. \quad (55,6)$$

Мы ограничимся рассмотрением первого случая. Формула (55,5) показывает, что в процессе рассеяния электрона колеб-

лющейся решеткой имеет место закон сохранения, аналогичный закону сохранения импульса при столкновении свободных частиц. Поэтому процесс рассеяния формально можно рассматривать как процесс поглощения или излучения фонона электроном. До столкновения электрон обладал волновым числом k , после столкновения он имеет волновое $k' = k \pm f$, где f — волновой вектор фонона. Можно считать, что при переходе $k \rightarrow k'$ происходит поглощение (при $k' = k + f$) или излучение (при $k' = k - f$) фонона.

Ниже мы увидим, что при этом имеет место закон сохранения энергии, так что при рассеянии энергия электрона увеличивается на величину энергии фонона $\hbar\omega_f$

$$E_{k'} = E_k \pm \hbar\omega_f. \quad (55,7)$$

Эта наглядная трактовка процесса рассеяния электронов тепловыми колебаниями решетки оказалась весьма полезной¹⁾.

С помощью соотношения (49,19) для (55,5) получаем

$$\int_G u_k^* e^{i(k-k') \pm f} r (\text{grad } U) u_k dV = N \int_{\tau_0} u_{k \pm f}^* (\text{grad } U) u_k dV.$$

Подставляя это значение в (55,3), находим:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{вз}} &= - \sum_{kij} \sqrt{\frac{\hbar}{2MN\omega_f}} e_{fj} \left\{ \left[\int_{\tau_0} u_{k+f}^* (\text{grad } U) u_k dV \right] \hat{a}_{k+f}^+ \hat{a}_k \hat{b}_{fj} + \right. \\ &\quad \left. + \left[\int_{\tau_0} u_{k-f}^* (\text{grad } U) u_k dV \right] \hat{a}_{k-f}^+ \hat{a}_k \hat{b}_{fj}^+ \right\} = \\ &= - \sum_{k, f, j} \sqrt{\frac{\hbar}{2MN\omega_f}} e_{fj} (\hat{a}_{k+f}^+ \hat{a}_k \hat{b}_{fj} S_+ + \hat{a}_{k-f}^+ \hat{a}_k \hat{b}_{fj}^+ S_-), \quad (55,8') \end{aligned}$$

где через S_{\pm} обозначены интегралы по элементарной ячейке

$$S_{\pm} = e_{fj} \int_{\tau_0} u_{k \pm f}^* \text{grad } U u_k dV. \quad (55,8'')$$

Формула (55,8) снова допускает наглядную трактовку рассеяния электрона как процесса, при котором происходит поглощение

¹⁾ Столкновения, при которых имеет место равенство (55,6), носят название процессов переброса Пайерлса. Нетрудно видеть, что при малых значениях f и значениях волнового вектора электрона $|k|, |k'| \leq \frac{\pi}{a}$ процесс переброса отвечает изменению направления волнового вектора электрона на обратное.

Процессы переброса не играют особой роли в рассматриваемых ниже явлениях электропроводности, но важны для установления теплового равновесия в металлах, особенно при низких температурах.

или испускание фонона. Действительно, по смыслу операторов \hat{a}^+ , \hat{a} , \hat{b}^+ и \hat{b} ясно, что матричный элемент оператора $\hat{a}_{\mathbf{k}+\mathbf{f}}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}} \hat{b}_{\mathbf{f}j}$ отвечает возникновению электрона с волновым числом $\mathbf{k} + \mathbf{f}$ и исчезновению электрона с волновым числом \mathbf{k} и фонона с волновым числом \mathbf{f} . Аналогично, матричный элемент $\hat{a}_{\mathbf{k}-\mathbf{f}}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}} \hat{b}_{\mathbf{f}j}^+$ отвечает возникновению электрона с волновым числом $\mathbf{k} - \mathbf{f}$ и фонона с волновым числом \mathbf{f} и исчезновению электрона с волновым числом \mathbf{k} . Воспользовавшись свойством периодичности потенциала U и функций $u_{\mathbf{k}}$, $u_{\mathbf{k}+\mathbf{f}}$, а также уравнением Шредингера для $u_{\mathbf{k}}$, на основе некоторых упрощающих предположений можно исключить из S_{\pm} неизвестную потенциальную энергию U . Вычисления, которые мы проведем ниже, дают для S_{\pm}

$$S_{\pm} = \pm \frac{i\hbar^2}{3m} (\mathbf{f} e_{\mathbf{f}j}) \int_{\tau_0} |\text{grad } u_{\mathbf{k}}|^2 dV. \quad (55,9)$$

Из (55,9) следует, что величина S_{\pm} отлична от нуля только для волн решетки с продольной поляризацией. Действительно,

$$e_{1j} \mathbf{f} = f, \quad e_{2j} \mathbf{f} = e_{3j} \mathbf{f} = 0,$$

где индекс 1 относится к продольной поляризации, 2 и 3 — к поперечной. Таким образом, в рамках сделанных при вычислении S допущений (см. ниже), рассеяние электрона происходит только на волнах решетки с продольной поляризацией.

Подставляя значение S_{\pm} из (55,9) в оператор энергии взаимодействия (55,8), можно записать его в виде

$$\hat{H}_{\text{вз}} = -i \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{f}} \frac{\hbar^2 \mathbf{f}}{3m} \sqrt{\frac{\hbar}{2MN\omega_{\mathbf{f}}}} \cdot \left(\int_{\tau_0} |\text{grad } u_{\mathbf{k}}|^2 dV \right) \times \\ \times (\hat{a}_{\mathbf{k}+\mathbf{f}}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}} \hat{b}_{\mathbf{f}j} - \hat{a}_{\mathbf{k}-\mathbf{f}}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}} \hat{b}_{\mathbf{f}j}^+). \quad (55,10)$$

Мы не пишем индекс $j = 1$ у операторов \hat{b} для краткости. Дальнейшее упрощение получается, если связать $\omega_{\mathbf{f}}$ и \mathbf{f} по формуле (47,16), справедливой при малых \mathbf{f} , т. е. если пренебречь дисперсией частот. Тогда получаем для $\hat{H}_{\text{вз}}$

$$\hat{H}_{\text{вз}} = -i \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{f}} D_{\omega} (\hat{a}_{\mathbf{k}+\mathbf{f}}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}} \hat{b}_{\mathbf{f}j} - \hat{a}_{\mathbf{k}-\mathbf{f}}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}} \hat{b}_{\mathbf{f}j}^+), \quad (55,11)$$

где

$$D_{\omega} = \sqrt{\frac{2g^2 \hbar \omega_{\mathbf{f}}}{9MNc^2}}; \quad g = \frac{\hbar^2}{2m} \int_{\tau_0} |\text{grad } u_{\mathbf{k}}|^2 dV. \quad (55,12)$$

В следующем параграфе мы воспользуемся выражением (55,11) для вычисления вероятности перехода.

Заметим, что по порядку величины g представляют среднюю кинетическую энергию электрона, движущегося в решетке.

В заключение нам следует доказать формулу (55,9). Для этой цели рассмотрим интеграл

$$\int_{\tau_0} \operatorname{div} (\mathbf{e}_{fj} u_{\mathbf{k}}^* u_{\mathbf{k}} U) dV = \int_S \mathbf{e}_{fj} u_{\mathbf{k}}^* u_{\mathbf{k}} U dS = 0,$$

который обращается в нуль в силу свойств периодичности функций $u_{\mathbf{k}}$ и потенциала U на поверхности. С другой стороны, введенный интеграл равен

$$\int_{\tau_0} \operatorname{div} (\mathbf{e}_{fj} u_{\mathbf{k}}^* u_{\mathbf{k}} U) dV = \\ = \mathbf{e}_{fj} \int U \operatorname{grad} (u_{\mathbf{k}}^* u_{\mathbf{k}}) dV + \mathbf{e}_{fj} \int u_{\mathbf{k}}^* u_{\mathbf{k}} \operatorname{grad} U dV = 0. \quad (55,13)$$

Таким образом, для величины S получаем

$$S = \mathbf{e}_{fj} \int u_{\mathbf{k}}^* u_{\mathbf{k}} \operatorname{grad} U dV = - \mathbf{e}_{fj} \int U \operatorname{grad} (u_{\mathbf{k}}^* u_{\mathbf{k}}) dV. \quad (55,14)$$

Потенциальную энергию U можно исключить теперь с помощью уравнения Шредингера. Используя для функции $u_{\mathbf{k}}$ формулу (48,9), имеем

$$\frac{\hbar^2}{2m} [\Delta u_{\mathbf{k}} + 2i\mathbf{k} \operatorname{grad} u_{\mathbf{k}} - (k)^2 u_{\mathbf{k}}] + [E(\mathbf{k}) - U] u_{\mathbf{k}} = 0. \quad (55,15)$$

Для функции $u_{\mathbf{k}'}$ запишем аналогичное уравнение

$$\frac{\hbar^2}{2m} [\Delta u_{\mathbf{k}'}^* + 2i\mathbf{k}' \operatorname{grad} u_{\mathbf{k}'}^* - (k')^2 u_{\mathbf{k}'}^*] + [E(\mathbf{k}') - U] u_{\mathbf{k}'}^* = 0. \quad (55,16)$$

Помножим уравнение (55,15) на величину $\mathbf{e}_{fj} \operatorname{grad} u_{\mathbf{k}'}^*$, а уравнение (55,16) на $\mathbf{e}_{fj} \operatorname{grad} u_{\mathbf{k}}$ и полученные уравнения сложим. В результате легко найдем

$$S = - \int \mathbf{e}_{fj} U \operatorname{grad} (u_{\mathbf{k}}^* u_{\mathbf{k}}) dV = - \frac{\hbar^2}{2m} \times \\ \times \int \mathbf{e}_{fj} [\nabla u_{\mathbf{k}}^* \Delta u_{\mathbf{k}} + \nabla u_{\mathbf{k}} \Delta u_{\mathbf{k}'}^*] dV - \frac{i\hbar^2}{m} \mathbf{k} \int \nabla u_{\mathbf{k}} (\mathbf{e}_{fj} \nabla u_{\mathbf{k}'}^*) dV + \frac{i\hbar^2}{m} \mathbf{k}' \times \\ \times \int \nabla u_{\mathbf{k}'}^* (\mathbf{e}_{fj} \nabla u_{\mathbf{k}}) dV - \mathbf{e}_{fj} \int [E(\mathbf{k}) u_{\mathbf{k}} \operatorname{grad} u_{\mathbf{k}'}^* + E(\mathbf{k}') u_{\mathbf{k}'}^* \operatorname{grad} u_{\mathbf{k}}] dV \times \\ + \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \int u_{\mathbf{k}} \mathbf{e}_{fj} \operatorname{grad} u_{\mathbf{k}'}^* dV + \frac{\hbar^2 k'^2}{2m} \int u_{\mathbf{k}'}^* \mathbf{e}_{fj} \operatorname{grad} u_{\mathbf{k}} dV. \quad (55,17)$$

Интегрирование ведется по ячейке кристалла, являющейся основной областью периодичности функций $u_{\mathbf{k}}$ и $u_{\mathbf{k}'}$. Поэтому

сумма первых двух интегралов после применения формулы Грина сводится к поверхностным интегралам и обращается в нуль.

Пятое и седьмое слагаемое можно проинтегрировать по частям, написав с учетом свойств периодичности

$$\int u_{\mathbf{k}'}^* \operatorname{grad} u_{\mathbf{k}} dV = - \int u_{\mathbf{k}} \operatorname{grad} u_{\mathbf{k}'}^* dV.$$

Тогда имеем окончательно

$$S = - \frac{i\hbar^2}{m} \mathbf{k} \int \nabla u_{\mathbf{k}} (\mathbf{e}_{fj} \nabla u_{\mathbf{k}'}^*) dV + \frac{i\hbar^2}{m} \mathbf{k}' \int \nabla u_{\mathbf{k}'}^* (\mathbf{e}_{fj} \nabla u_{\mathbf{k}}) dV - \\ - e_{jj} \int \left[E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k}') + \frac{\hbar^2}{2m} (k^2 - k'^2) \right] u_{\mathbf{k}} \operatorname{grad} u_{\mathbf{k}'}^* dV. \quad (55,18)$$

В последнем интеграле содержатся величины $E(\mathbf{k}) - E(\mathbf{k}')$ и $\frac{\hbar^2}{2m} (k^2 - k'^2)$, которые по порядку величины равны разности энергий электрона до и после рассеяния, т. е. порядка энергии фонона $\hbar\omega_f$. Как мы увидим ниже, первый интеграл по порядку величины равен кинетической энергии электрона. Поэтому он существенно больше второго и последний может быть опущен.

Считая, в довольно грубом приближении, что функции $u_{\mathbf{k}} \approx u_{\mathbf{k}'}^*$, и обладают сферической симметрией, можем представить интеграл по элементарной ячейке в виде

$$\mathbf{A} = \int_{\tau_0} \frac{\partial u_{\mathbf{k}}}{\partial r} \frac{\mathbf{r}}{r} \left(\mathbf{e}_{fj} \frac{\partial u_{\mathbf{k}}}{\partial r} \frac{\mathbf{r}}{r} \right) dV = \int_{\tau_0} \left(\frac{\partial u_{\mathbf{k}}}{\partial r} \right)^2 \frac{\mathbf{r}}{r^2} (\mathbf{e}_{fj} \mathbf{r}) dV. \quad (55,19)$$

При интегрировании вектор \mathbf{r} пробегает все возможные значения, поэтому ясно, что вектор \mathbf{A} может быть направлен только по единственному вектору \mathbf{e}_{fj} . Тогда имеем

$$\mathbf{A} = e_{fj} |\mathbf{A}|.$$

Модуль вектора \mathbf{A} можно определить, умножив его на вектор \mathbf{e}_{fj}

$$|\mathbf{A}| = \int_{\tau_0} \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial u_{\mathbf{k}}}{\partial r} \right)^2 (\mathbf{e}_{fj} \mathbf{r})^2 dV = \frac{1}{3} \int_{\tau_0} |\operatorname{grad} u_{\mathbf{k}}|^2 dV. \quad (55,20)$$

После проведенных преобразований мы можем теперь выписать выражение для S ; оно имеет вид

$$S = - \frac{i\hbar^2}{3m} (\mathbf{k} - \mathbf{k}') e_{fj} \int_{\tau_0} |\operatorname{grad} u_{\mathbf{k}}|^2 dV. \quad (55,21)$$

Полагая $\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{f}$ и $\mathbf{k}' = \mathbf{k} - \mathbf{f}$, мы получаем выражения для S_+ и S_- , даваемые формулой (58,9).