

В. В. ПРУДНИКОВ, П. В. ПРУДНИКОВ, М. В. МАМОНОВА

КВАНТОВО-СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Издание второе, дополненное

РЕКОМЕНДОВАНО

УМО вузов РФ по образованию в области прикладных математики и физики в качестве учебного пособия для студентов вузов, обучающихся по направлению «Прикладные математика и физика», а также по другим математическим и естественнонаучным направлениям и специальностям и смежным направлениям и специальностям в области техники и технологий



Прудников В. В., Прудников П. В., Мамонова М. В.

П 85 Квантово-статистическая теория твердых тел: Учебное пособие. — 2-е изд., доп. — СПб.: Издательство «Лань», 2016. — 448 с. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

ISBN 978-5-8114-2061-2

Книга посвящена квантовой теории элементарных возбуждений в твердых телах: фононов, поляритонов, плазмонов, квазиэлектронов, экситонов, поляронов, описанию их взаимодействия и проявлению особенностей их поведения в термодинамических и статистических характеристиках твердых тел. Отслеживается влияние размерности системы на законы дисперсии элементарных возбуждений. Рассмотрены эффекты влияния дефектов структуры, их размерности на спектр элементарных возбуждений в условиях слабой неупорядоченности твердых тел.

Для студентов вузов, обучающихся по направлению «Прикладные математика и физика», а также для студентов, обучающихся по смежным направлениям и специальностям в области естественных наук, техники и технологии. Книга будет полезна для научных работников, занимающихся исследованиями в области физики конденсированного состояния.

ББК 22.37я73

Рецензенты:

С. С. АПЛЕСНИН — доктор физико-математических наук, профессор, зав. кафедрой физики Сибирского государственного аэрокосмического университета им. академика М. Ф. Решетнёва; Э. З. КУЧИНСКИЙ — доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории теоретической физики Института электрофизики УрО РАН.

Обложка Е. А. ВЛАСОВА

- © Издательство «Лань», 2016
- © Коллектив авторов, 2016
 © Издательство «Лань», художественное оформление, 2016

Оглавление

Пp	еди	словие	9	9
Гла	ава 1 ская	I. Кла и стру	ссификация твердых тел. Кристалличе- ктура. Квантовые следствия трансляци-	
	онн	ой сим	иметрии кристаллов	12
	1.1.	Класс	ификация твердых тел и кристаллов	12
		1.1.1.	Типы связей атомов в твердых телах.	
			Ионные, ковалентные кристаллы, металлы,	
			молекулярные кристаллы и кристаллы с во-	
			дородной связью	13
	1.2.	Крист	аллическая структура твердых тел	20
		1.2.1.	Трансляционная симметрия. Пространствен-	
			ная решетка	20
		1.2.2.	Обратная решетка кристаллов	22
	1.3.	Квант	овые следствия трансляционной симметрии	
		криста	АЛЛОВ	26
		1.3.1.	Собственные значения и собственные	
			функции оператора трансляции	26
		1.3.2.	Свойства стационарных состояний кристал-	
			ла, базирующиеся на его трансляционной сим-	
			метрии. Зонная структура	30
	1.4.	Контр	ольные вопросы	31
Гла	ава 2	2. Кол	ебания кристаллической решетки.	
	Фон	юны		32
	Введение			32
	2.1.	Фонон	ы в ковалентных и молекулярных кристаллах	33
		2.1.1.	Фононы в одномерном кристалле с одним	
			атомом в элементарной ячейке	33

		2.1.2. Фононы в одномерном кристалле с двумя	
		атомами в элементарной ячейке	. 39
		2.1.3. Фононы в трехмерном кристалле	. 45
		2.1.4. Взаимодействие между фононами	. 50
	2.2.	Фононная теплоемкость твердых тел	. 54
	2.3.	Уравнение состояния твердых тел	. 60
	2.4.	Фононы в ионных кристаллах	. 64
		2.4.1. Макроскопическая теория оптических	
		ветвей колебаний	64
		2.4.2. Макроскопическая теория поляритонов	. 70
		2.4.3. Квантовая теория поляритонов	. 74
	2.5.	Определение спектра колебаний решетки с помо-	
	щью рассеяния нейтронов		
	2.6.	Контрольные вопросы	. 87
Гла	ава З	3. Плазменные волны в твердых телах. Плаз	-
	мон	Ы	. 89
	3.1.	Плазменные колебания в металлах и полупровод-	
		никах как коллективное движение электронов	. 89
		3.1.1. Длинноволновое приближение. Плазмоны	90
	3.2.	Область применимости длинноволнового прибли-	
		жения. Приближение хаотических фаз	94
	3.3.	Экранирование кулоновского взаимодействия элек-	
		тронов плазменными колебаниями	98
	3.4.	Экспериментальные наблюдения плазмонов	. 99
	3.5.	Контрольные вопросы	102
Гла	ава 4	. Электронные свойства кристаллов	. 103
	4.1.	Электроны в периодическом поле. Принципы од-	
		ноэлектронной теории	103
	4.2.	Тензор обратной эффективной массы электрона.	
		Метод эффективной массы	107
	4.3.	Вычисление эффективной массы электрона, $\vec{k}\vec{p}$ -	
		метод	109
	4.4.	Приближенные методы вычисления одноэлектрон-	
		ных состояний	111
		4.4.1. Приближение почти свободных электронов .	111
		4.4.2. Приближение сильной связи	. 114
	4.5.	Вторичное квантование системы электронов	121

	4.5.1.	Представление чисел заполнения для		
		электронов	23	
	4.5.2.	Дырочное представление	25	
4.6.	Типы	твердых тел. Зонная картина	27	
4.7.	Изоэне	ергетические поверхности. Плотность		
	электр	онных состояний13	30	
4.8.	Стати	стические свойства электронов в твердых		
	телах		36	
	4.8.1.	Статистика электронов в металлах 13	36	
	4.8.2.	Статистика электронов в полупроводниках		
		и полуметаллах	42	
	4.8.3.	Экспериментальные исследования теплоем-		
		кости металлов и выделение электронной со-		
		ставляющей14	49	
4.9.	Магне	тизм электронного газа	51	
	4.9.1.	Магнетизм электронного газа: слабые поля . 13	51	
	4.9.2.	Магнетизм электронного газа: сильные поля 13	57	
4.10.	Элеме	нтарные возбуждения в квантовой ферми-		
	жидкости, электронная ферми-жидкость металлов			
	4.10.1.	Элементарные возбуждения в квантовой		
		ферми-жидкости16	63	
	4.10.2.	Взаимодействие квазичастиц16	69	
	4.10.3.	Электронная ферми-жидкость металлов1	72	
4.11.	1. Экситоны Ванье-Мотта			
4.12.	Эксит	оны Френкеля	79	
4.13.	Контр	ольные вопросы	32	
Глава 5	. Элеі	ктрон - фононное взаимодействие	34	
Введ	цение .		34	
5.1.	Метод	потенциала деформации в ковалентных		
	кристаллах		35	
5.2.	Электј	Электрон-фононное взаимодействие в ионных		
	криста	илах	92	
	5.2.1.	Модель полярона Фрелиха	94	
	5.2.2.	Квазиклассическая теория полярона Пекара 19	95	
	5.2.3.	Квантовая теория взаимодействия электро-		
	~	нов с фононами в ионных кристаллах 19	96 -	
5.3.	Сверхи	троводимость)2	

	5.3.1. Эффективное взаимодействие между элек-		
	тронами, обусловленное фононами металла . 20	6	
	5.3.2. Каноническое преобразование Боголюбова в		
	теории сверхпроводимости	2	
5.4.	Контрольные вопросы	9	
Глава (6. Магнитоупорядоченные системы. Спиновые		
волны. Магноны			
6.1.	Классификация типов магнитоупорядоченных со-		
-	стояний твердых тел		
6.2.	Теория молекулярного поля Вейсса в описании		
	магнитных фазовых превращений		
	6.2.1. Модель "идеального" парамагнетика 22	3	
	6.2.2. Введение эффективного молекулярного		
	поля	4	
	6.2.3. Уравнение состояния магнетика. Характе-		
	ристики ферромагнитного фазового перехо-		
	да в приближении молекулярного поля $$ 22	7	
	6.2.4. Молекулярное поле и модель Гейзенберга 23	2	
6.3.	Спиновые гамильтонианы	3	
6.4.	Спиновые волны в ферромагнетиках. Магноны 23	8	
	6.4.1. Спиновые волны и магноны в ферромагне-		
	тиках без учета эффектов магнитной анизо-	~	
	тропии	9	
	6.4.2. Магноны в ферромагнетиках с учетом эф-		
	фектов магнитной анизотропии и магнит-	9	
65	ных дипольных взаимодеиствии	о С	
0.0. 6.6	Описание эффектов взаимодеиствия магнонов		
0.0.	$C_{1a1nc1n} + c_{CKne} + c_{b0nc1ba} + mainohobs.$ Tellindemköctib	8	
67	газа магнонов		
0.11	магнетиках	0	
6.8.	Контрольные вопросы 25	3	
0.01			
Глава 7	7. Влияние дефектов структуры на спектр эле-		
мен	тарных возбуждений в кристалле	4	
7.1.	Типы дефектов структуры	4	
7.2.	Влияние точечных дефектов структуры на спектр		
	элементарных возбуждений в кристалле 27	1	

	7.2.1.	Влияние точечных дефектов структуры кри- сталла на зонную картину электронного спек-
		тра
	7.2.2.	Влияние дефектов структуры на колебания решетки
	7.2.3.	Влияние дефектов структуры на диффузию и ионную проводимость в кристаллах 281
7.3.	Локај	изованные состояния и поверхностные
	элеме	нтарные возбуждения
	7.3.1.	Влияние поверхности на электронный спектр.
	732	Поверхностные плазмоны 901
	733	
	1.0.0.	имолействие материалов (металлов и полу-
		проводников)
	7.3.4.	Поверхностные фононы и поляритоны
	7.3.5.	Поверхностные магноны
7.4.	Контр	ольные вопросы
	-	-
Глава	8. Me	тод функционала плотности и его прило-
Глава же:	8. Мет ния к (тод функционала плотности и его прило- физике поверхностных явлений 320
Глава же: 8.1.	8. Мет ния к (Введе	тод функционала плотности и его прило- физике поверхностных явлений
Глава же: 8.1. 8.2.	8. Мет ния к Введе Исход	тод функционала плотности и его прило- физике поверхностных явлений
Глава же: 8.1. 8.2.	8. Мет ния к Введе Исход плотн	тод функционала плотности и его прило- физике поверхностных явлений
Глава же: 8.1. 8.2.	8. Мет ния к Введе Исход плотн 8.2.1.	тод функционала плотности и его прило- физике поверхностных явлений
Глава же: 8.1. 8.2.	8. Мет ния к о Введе Исход плотн 8.2.1.	год функционала плотности и его прило- физике поверхностных явлений
Глава же: 8.1. 8.2.	8. Мет ния к о Введе Исход плотн 8.2.1. 8.2.2.	год функционала плотности и его прило- физике поверхностных явлений
Глава же: 8.1. 8.2.	8. Мет ния к о Введе Исход плотн 8.2.1. 8.2.2. 8.2.3.	тод функционала плотности и его прило- физике поверхностных явлений
Глава же: 8.1. 8.2.	8. Мет ния к (Введе Исход плотн 8.2.1. 8.2.2. 8.2.3.	год функционала плотности и его прило- физике поверхностных явлений
Глава же 8.1. 8.2.	8. Мет ния к о Введе Исход плотн 8.2.1. 8.2.2. 8.2.3. 8.2.4.	год функционала плотности и его прило- физике поверхностных явлений
Глава же: 8.1. 8.2. 8.3.	8. Мет ния к о Введе Исход плотн 8.2.1. 8.2.2. 8.2.3. 8.2.4. Прим	год функционала плотности и его прило- физике поверхностных явлений
Глава же: 8.1. 8.2. 8.3.	8. Мет ния к о Введе Исход плотн 8.2.1. 8.2.2. 8.2.3. 8.2.4. Прим 8.3.1.	год функционала плотности и его прило- физике поверхностных явлений
Глава же 8.1. 8.2. 8.3.	8. Мет ния к о Введе Исход плотн 8.2.1. 8.2.2. 8.2.3. 8.2.4. Прим 8.3.1.	год функционала плотности и его прило- физике поверхностных явлений 320 ние 320 ные уравнения метода функционала 321 ости 321 Теория функционала плотности в формули- ровке Хоэнберга - Кона 321 Вариационный принцип Хоэнберга-Кона 323 Самосогласованные уравнения Кона – Шэма 325 Метод пробных функций. Приближение Томаса-Ферми 330 енение МФП к расчету поверхностной энергии 336 336 Расчет поверхностной энергии металлов в рамках модели желе 336
Глава же 8.1. 8.2. 8.3.	8. Мет ния к о Введе Исход плотн 8.2.1. 8.2.2. 8.2.3. 8.2.4. Прим 8.3.1. 8.3.2.	год функционала плотности и его прило- физике поверхностных явлений
Глава же: 8.1. 8.2. 8.3.	8. Мет ния к о Введе Исход плотн 8.2.1. 8.2.2. 8.2.3. 8.2.4. Прим 8.3.1. 8.3.2.	сод функционала плотности и его прило- физике поверхностных явлений 320 ние 320 ные уравнения метода функционала 320 ости 320 пые уравнения метода функционала 321 Теория функционала плотности в формули- ровке Хоэнберга - Кона 321 Вариационный принцип Хоэнберга-Кона 323 Самосогласованные уравнения 323 Кона – Шэма 325 Метод пробных функций. Приближение 330 енение МФП к расчету поверхностной энергии 336 336 Расчет поверхностной энергии металлов в 336 Учет влияния дискретности кристаллической решетки на величину поверхностной

	8.3.3.	Учет влияния градиентных поправок		
		4-го порядка в расчетах поверхностной		
		энергии металлов		345
	8.3.4.	Учет эффектов решеточной релаксации ме-		
		таллических поверхностей		347
8.4.	Приме	енение МФП к расчету работы выхода элек-		
	трона с поверхности металла			351
8.5.	Контр	ольные вопросы и задания		360
Глава 9	Э. Стр	уктурные фазовые переходы		363
9.1.	Введе	ние		363
9.2.	9.2. Модельный гамильтониан для описания структур			
-	ных ф	азовых переходов.		368
9.3.	Парам	иетры порядка		371
	9.3.1.	Основные параметры порядка		371
	9.3.2	Вторичные параметры порядка		374
9.4.	Феном	иенологическая теория Ландау		376
	9.4.1.	Рассмотрение систем с однокомпонентным		
		параметром порядка		376
	9.4.2.	Рассмотрение систем с многокомпонентным		
		параметром порядка		382
	9.4.3.	Учет влияния флуктуаций на поведение		
		систем при фазовых переходах		394
9.5.	Ренор	мгрупповая теория критических явлений		402
	9.5.1.	Критические показатели (индексы). Соот-		
		ношения между критическими индексами		402
	9.5.2.	Гипотеза подобия		404
	9.5.3.	Метод ренормгруппы и ε-разложения		414
	9.5.4.	Критическое поведение анизотропных		
		систем		424
9.6.	Контр	ольные вопросы и задания		428
Лит	гература			

Предисловие

Физика твердого тела является одним из основных разделов современной физики. Твердое тело, с его сложными электрическими, оптическими, тепловыми и магнитными свойствами, представляет чрезвычайно привлекательный объект как для фундаментальных исследований, так и прежде всего для технических приложений. В этом направлении физики удается проследить во всех деталях очень сложные явления, которым может быть дано адекватное теоретическое объяснение, основанное на квантовомеханических представлениях.

Одной из центральных концепций современной квантовой теории твердого тела является концепция элементарного возбуждения или квазичастицы. Твердое тело представляет собой пример системы взаимодействующих многих частиц, специфика которой состоит в том, что в ней можно осуществить достаточно четкое разделение на подсистемы со своими характерными особенностями. Поэтому твердое тело как объект исследования отличается разнообразием существующих в нем элементарных возбуждений, для статистического описания которых зачастую может быть определен соответствующий интервал температур, в котором поведение данной подсистемы подчиняется квантовой статистике идеальных бозе- или ферми-газов, а вне этого интервала взаимодействие квазичастиц может быть рассмотрено методами теории возмущений.

Концепция элементарного возбуждения в теории твердого тела возникла с внедрением в нее методов квантовой теории поля, которые сами при этом претерпели заметные изменения. Поэтому вопросы описания широкого многообразия свойств современных материалов строится сейчас на солидном фундаменте применения изощренных квантово-статистических полевых методов с использованием представления о разнообразных элементарных возбуждений - квазичастиц.

При развитии теоретического описания свойств твердого тела представления о тех или иных элементарных возбуждениях были введены изначально для идеальных кристаллов. В последующем для описания свойств реальных кристаллов с широким разнообразием различных дефектов структуры потребовалось решать вопросы модификации данных представлений, выделяя специфические стороны влияния размерности дефектов на энергетический спектр возбуждений и вводя концепцию локализации возбуждений на дефектах.

В настоящее время бурного развития и внедрения нанотехнологий возникла новая потребность в модификации представлений об элементарных возбуждениях в физике нанообъектов. Для того, чтобы понимать для каких типов нанообъектов можно еще применять эти представления, а в каких случаях их применение является ошибочным, необходимо молодым исследователям рекомендовать детальное изучение принципов теории элементарных возбуждений и области их применимости. Настоящее учебное пособие ориентировано на эти цели: детально рассмотрены принципы введения объемных и поверхностных элементарных возбуждений, модификация свойств элементарных возбуждений за счет влияния точечных дефектов.

В отличие от многих книг по теории твердого тела в данном учебном пособии впервые представлены основы метода функционала плотности (МФП) и последовательно изложена методика самосогласованного расчета поверхностной энергии и работы выхода металлов в рамках МФП с учетом градиентных поправок на неоднородность электронного газа в приповерхностной области для кинетической и обменно-корреляционной энергий. Рассмотрено влияние различных используемых в научной литературе приближений для обменно-корреляционных поправок к плотности энергии неоднородной электронной системы на значения поверхностной энергии и работы выхода, как для простых, так и для переходных металлов. Демонстрируются методика и результаты самосогласованного расчета величины смещения поверхностной ионной плоскости в различных металлах и проведен анализ влияния данных релаксационных эффектов на значения поверхностных характеристик для ряда металлов.

В данном учебном пособии заключительная глава посвящена структурным фазовым переходам как явлениям типичным для большинства твердых тел и описывающим изменения их макроскопического состояния при изменении термодинамических условий существования. Изучение структурных фазовых переходов характеризовалось бурным развитием в 60 - 70-х годы двадцатого века благодаря созданию экспериментальных методов, которые позволили более точно изучать микроскопические свойства. В частности, методы нейтронной спектроскопии, комбинационного рассеяния, а также магнитного резонанса оказались особенно эффективными. Они показали, насколько многочисленные и разнообразные явления могут протекать в системах, испытывающих структурные фазовые переходы. В учебном пособии описано развитие исследований в области изучения структурных фазовых переходов в рамках единого подхода, основанного на феноменологической теории Ландау; обсуждены ситуации, когда теория Ландау оказывается неадекватной, и проведено рассмотрение в рамках современной флуктуационной теории фазовых переходов с применением метода ε-разложения К. Вильсона.

Глава 1

Классификация твердых тел. Кристаллическая структура. Квантовые следствия трансляционной симметрии кристаллов

1.1. Классификация твердых тел и кристаллов

Вещество существует в твердом, жидком, газообразном и плазменном состояниях. В твердом состоянии вещество является кристаллическим или аморфным. Кристаллические твердые тела имеют упорядоченное пространственное расположение ионов, атомов или молекул. В аморфных твердых телах отсутствует дальний порядок в расположении частиц, но возможен ближний порядок, определяемый связями соседних частиц. Под ближним порядком понимают упорядоченное расположение атомов в сфере с радиусом в несколько межатомных расстояний. Под дальним порядком понимается симметричное упорядоченное распределение атомов во всем занимаемом объеме.

Отличительной особенностью аморфных твердых тел является отсутствие фиксированной температуры плавления: материал по мере нагревания постепенно размягчается и переходит в жидкое состояние, а также изотропность их физических характеристик, т.е. независимость всех физических свойств (механических, оптических и т. д.) от направления внешнего воздействия. Молекулы и атомы в аморфных твердых телах располагаются хаотично, образуя лишь небольшие локальные группы, содержащие несколько частиц. По своей структуре аморфные тела очень близки к жидкостям. Примерами аморфных твердых тел являются различные стекла [107] (силикатные, дипольные, металлические, спиновые и т.д.), естественные и искусственные смолы, клеи, парафин, воск и др.

Аморфное состояние многих веществ получается при высокой скорости затвердевания (остывания) жидкого расплава, или при

конденсации паров на охлаждённую заметно ниже температуры плавления поверхность - подложку. У металлов и сплавов аморфное состояние формируется, как правило, если расплав охлаждается за время порядка долей - десятков миллисекунд; для стёкол достаточно намного меньшей скорости охлаждения — сотни и тысячи лет [90].

Аморфные твердые тела находят широкое применение в полупроводниковой электронике. Однако теория аморфных твердых тел еще не построена, исследования физических свойств аморфных твердых тел является актуальным научным направлением [36, 38, 39].

В данной книге физика аморфных твердых тел не рассматривается. Основная часть материала книги (1-6 главы) посвящена теории идеальных кристаллов, не содержащих нарушений - дефектов в строго упорядоченном периодическом распределении атомов, ионов, молекул. Лишь в 7 главе рассмотрены различные типы дефектов структуры (точечные, линейные, поверхностные, объемные) и их влияние на основные представления, закономерности и характеристики, введенные для идеальных кристаллических твердых тел. Особое внимание уделено поверхностным элементарным возбуждениям в связи с возросшей ролью физики поверхности в современных фундаментальных и прикладных научных исследованиях.

1.1.1. Типы связей атомов в твердых телах. Ионные, ковалентные кристаллы, металлы, молекулярные кристаллы и кристаллы с водородной связью

По типу связи, характеру сил, связывающих между собой атомы (ионы), кристаллы классифицируются на ионные, ковалентные, металлические, молекулярные и кристаллы с водородной связью.

Ионные кристаллы состоят из чередующихся положительных и отрицательных ионов, которые образуются в результате переходов электронов от атомов одного элемента к атомам другого элемента. Такие ионы образуются, например, при взаимодействии щелочных или щелочноземельных элементов с галогенами. При переходе $3s^1$ -электрона натрия Na на свободный 3p-уровень хлора Cl ($3s^2$ $3p^5$) образуются сферически симметричные ионы

Na⁺ и Cl⁻ с полностью заполненными 3*p*-подгруппами и свободными валентными оболочками. Каждый из этих ионов действует как точечный (+) или (-) заряд и создает сферически симметричное кулоновское поле. Поэтому силы, действующие между ионами (ионная связь), ненаправленные и ненасыщенные. Каждый ион стремится окружить себя максимально большим числом ионов противоположного знака. В результате возникает гигантская "молекула" - ионный кристалл. В случае ионного кристалла NaCl чередующиеся ионы противоположного знака располагаются по закону шахматной доски.

Для ионных кристаллов характерны сильное поглощение излучения в ИК области, незначительная электропроводность при низких температурах и хорошая ионная проводимость при высоких температурах.

В ковалентных кристаллах связь образуется парами валентных электронов, имеющих противоположные проекции спинов. При этом плотность валентных электронов может оказаться значительной в области между ионами (в отличие от ионных кристаллов, в которых валентные электроны в основном локализованы у определенных ионов). Для ковалентной связи характерна пространственная направленность, обусловленная гибридизацией *s* - и *p* - состояний. Так, атом углерода, имеющий два валентных электрона в 2s - состоянии и два валентных электрона в 2p - состоянии, образует четыре электронные пары с соседними атомами, расположенными в вершинах тетраэдра (углеродная связь). Примером ковалентных кристаллов является алмаз. Если прочность s - связи принять за единицу, то прочность p - связи будет $\sqrt{3}$, а прочность sp - гибридизированной связи $(1 + \sqrt{3})/\sqrt{2} = 1.932$. Этот результат объясняет линейную центросимметричную форму молекулы BeF₂.

Прочность гибридной связи для sp^2 -элементов равна 1,991 и гибридные функции образуют плоскую симметричную конфигурацию с валентными углами 120⁰. Прочность этих гибридных связей превышает прочности не только *s* - и *p* - связей, но и гибридных *sp* - связей. Это и объясняет правильную треугольную форму молекулы BF₃. Прочность *sp*³ связи равна 2. Эта гибридизация объясняет тетраэдрическую структуру алмаза и других элементов IV В подгруппы. Теория гибридных состояний (Л. Полинг, 1928 г.) [12, 79] позволила не только объяснить ранее известные валентные конфигурации, но и предсказать новые типы конфигураций.

В переходных металлах участие в связях d - электронов с прочностью отдельной d - связи, равной $\sqrt{5} = 2.236$, позволило предсказать для dsp^2 - гибридизации квадратную конфигурацию, найденную вскоре в комплексах платины. Для случая d^2sp^3 - гибридизации образуется шесть эквивалентных гибридных связей, направленных к вершинам правильного октаэдра. Эта координация распространена в комплексах переходных металлов. Участие d - электронов в гибридизации повышает прочность связей. Наибольшая прочность связи, образуемой гибридными функциями из s-, p-, d - функций, равна 3. Для ковалентных кристаллов характерны большая твердость и малая электропроводность при низких температурах.

В ряде кристаллов связь является промежуточной между ионной и ковалентной. Так, в кристаллах соединения InSb плотность электронов больше у сурьмы Sb, чем у индия In. В кристаллах сернистого цинка ZnS валентные электроны сосредоточены в основном у атомов серы. Ковалентные и ионные связи рассматривают как два рода химической связи, которые приводят к образованию молекул.

В металлических кристаллах связь образуется взаимодействием периодически расположенных положительных ионов и коллективизированных валентных электронов, которые могут перемещаться по всему кристаллу (электронный газ или электронная жидкость). В металлах имеющегося числа валентных электронов у каждого атома обычно недостаточно для образования ковалентных двухэлектронных связей со всеми ближайшими соседями. Например, в кристалле лития Li (ОЦК - решетка) каждый атом имеет восемь ближайших соседей. Для образования двухэлектронных связей со всеми ближайшими соседями атом лития должен был бы иметь не один, а восемь валентных электронов. Таким образом, в металлических кристаллах (в отличие от ионных и ковалентных) сравнительно небольшое число валентных электронов связывает большое число положительных ионов. Для металлов характерны высокая электропроводность, большая теплопроводность и высокая пластичность.

Существует ряд промежуточных градаций от металлической до ковалентной. Характер связи при этом определяется степе-

нью застройки валентной электронной оболочки атомов. Элементы, завершающие застройку валентной оболочки, образуют ковалентные связи, обладающие свойством направленности и насыщенности. Элементы, начинающие застройку валентной оболочки, образуют металлические связи, являющиеся ненаправленными и ненасыщенными.

В молекулярных кристаллах, как и в ковалентных, основными структурными единицами являются нейтральные объекты - атомы и молекулы, между которыми действуют силы Ван-дер-Ваальса. При ковалентных связях энергия взаимодействия определяется степенью перекрытия электронных плотностей взаимодействующих атомов и убывает с расстоянием экспоненциально, так как электронная плотность убывает экспоненциально с увеличением расстояния от центра атома. Силы Ван-дер-Ваальса, их еще называют межмолекулярными дисперсионными силами, убывают с расстоянием обратно пропорционально шестой степени расстояния. Силы Ван-дер-Ваальса всегда имеют характер притяжения. Кроме того, замечательным свойством этих сил является то, что они действуют между объектами (атомами, молекулами) не только электрически нейтральными, но и не обладающими электрическими моментами. Так, например, они действуют между атомами Не, распределение заряда в которых обладает шаровой симметрией, так что эти атомы не обладают ни дипольным, ни квадрупольным, ни каким-либо высшим электрическим моментом. Второе важное свойство этих сил заключается в том, что эти силы не зависят от температуры. Природа этих сил квантовая.

Поясним на простом примере основную идею квантовой теории сил Ван-дер-Ваальса. Вместо реальных атомов рассмотрим два гармонических осциллятора с собственной частотой ω_0 (кстати такая модель атома используется в классической теории дисперсии). Положительные заряды закрепим на оси x, вдоль которой осциллируют отрицательные заряды. Пусть x_1 и x_2 - мгновенные смещения зарядов, p_1 и p_2 - импульсы осцилляторов. Расстояние между осцилляторами пусть будет R. Электрический дипольный момент первого атома есть ex_1 , а второго ex_2 . Если расстояние R между осцилляторами достаточно велико, то их энергия взаимодействия есть потенциальная энергия взаимодействия двух диполей:

$$V = \frac{ex_1 \cdot ex_2}{R^3} = \frac{e^2}{R^3} x_1 x_2.$$
(1.1)

Если осцилляторы покоятся, то $x_1 = x_2 = 0$ и их дипольные моменты равны нулю. Так как кроме того, оба "атома" электрически нейтральны, то никакого взаимодействия между ними не возникает. По классической теории взаимодействие осуществляется лишь между колеблющимися осцилляторами. Иное дело в квантовой теории. Даже при T = 0 квантовые осцилляторы характеризуются нулевыми колебаниями, которые приводят к тому, что средняя энергия взаимодействия осцилляторов не равна нулю. Для квантовых механических линейных гармонических колебаний с потенциальной энергией

$$V(x_1, x_2) = \frac{m\omega_0^2}{2}x_1^2 + \frac{m\omega_0^2}{2}x_2^2 + \frac{e^2}{R^3}x_1x_2$$
(1.2)

оператор Гамильтона имеет вид:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} \right) + V(x_1, x_2).$$
(1.3)

При введении нормальных координат q_1 , q_2 , которые связаны с x_1 , x_2 следующими соотношениями

$$x_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_1 + q_2), \quad x_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(q_1 - q_2),$$

потенциальная энергия $V(q_1, q_2)$ выразится в виде суммы квадратов q_1 , q_2 , а кинетическая энергия - в виде суммы квадратов соответствующих операторов импульса. В результате, будем иметь дело с двумя независимыми нормальными колебаниями с частотами ω_1 и ω_2 :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial q_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial q_2^2} \right) + \frac{m\omega_1^2 q_1^2}{2} + \frac{m\omega_2^2 q_2^2}{2}, \quad (1.4)$$

где

$$\omega_1^2 = \omega_0^2 + \frac{e^2}{mR^3}, \quad \omega_2^2 = \omega_0^2 - \frac{e^2}{mR^3}$$
17

Таким образом,

$$\hat{H}(q_1, q_2) = \hat{H}(q_1) + \hat{H}(q_2), \quad \Psi(q_1, q_2) = \Psi(q_1) \cdot \Psi(q_2), E = E_{1n_1} + E_{2n_2} = \hbar \omega_1 (n_1 + 1/2) + \hbar \omega_2 (n_2 + 1/2).$$
(1.5)

Нулевая энергия системы характеризуется выражением

$$E_0 = \frac{\hbar}{2}(\omega_1 + \omega_2). \tag{1.6}$$

Считая, что $\omega_0^2 \gg \frac{e^2}{mR^3}$, находим

$$\omega_{1} = \omega_{0} \left[1 + \frac{\lambda}{2m\omega_{0}^{2}} - \frac{1}{8} \left(\frac{\lambda}{m\omega_{0}^{2}} \right)^{2} + \cdots \right],$$

$$\omega_{2} = \omega_{0} \left[1 - \frac{\lambda}{2m\omega_{0}^{2}} - \frac{1}{8} \left(\frac{\lambda}{m\omega_{0}^{2}} \right)^{2} + \cdots \right],$$
(1.7)

где $\lambda = \frac{e^2}{R^3}$. Следовательно,

$$\omega_1 + \omega_2 = 2\omega_0 - \frac{1}{4} \frac{\lambda^2}{m^2 \omega_0^3},$$

и получаем

$$E_0(R) = \hbar\omega_0 - \frac{\hbar}{8} \frac{e^4}{m^2 \omega_0^3} \frac{1}{R^6} + \cdots$$
 (1.8)

В результате, потенциальная энергия взаимодействия осцилляторов - атомов, разделенных расстоянием R, задается выражением

$$V(R) = -\frac{\hbar}{8} \frac{e^4}{m^2 \omega_0^3} \frac{1}{R^6},$$
(1.9)

и она имеет характер притяжения. Ван-дер-Ваальсово притяжение есть результат уменьшения нулевой энергии колебаний при сближении осцилляторов. Формулу (1.9) для V(R) можно преобразовать к виду

$$V(R) = -\frac{\hbar\omega_0}{8}\frac{\beta^2}{R^6},$$

введя в нее коэффициент атомной поляризуемости $\beta = e^2/m\omega_0^2$. Расчет для реальных атомов, проведенный во втором порядке приближения, приводит в основном к тому же результату:

$$V(R) = -kI\frac{\beta^2}{R^6},$$
 (1.10)
18

где β - атомная поляризуемость в постоянном поле, I - ионизационный потенциал атома, k - некоторый численный коэффициент порядка единицы. Так как в формулу для сил Ван-дер-Ваальса входит атомная поляризуемость, определяющая также их оптические свойства (дисперсию света), то силы Ван-дер-Ваальса получили название дисперсионных.

Дисперсионные силы ненаправленны и ненасыщенны, поэтому кристаллы инертных газов имеют высокосимметричную кубическую ГЦК структуру, как и многие металлы. Дисперсионные силы универсальны и при достаточном сближении они действуют между атомами, ионами, молекулами, через контактирующие атомы соседних молекул. Межмолекулярные силы Ван-дер-Ваальса значительно слабее сил химической связи (энергии связи молекул кристаллов порядка 0,1 эВ на одну молекулу), но они действуют на значительно бо́льших расстояниях. Молекулярные кристаллы образуют водород, хлор, двуокись углерода в твердом состоянии, а также большинство органических веществ. Молекулярные кристаллы имеют низкие точки плавления и сильную сжимаемость, что обусловлено слабой связью, характерной для сил Ван-дер-Ваальса.

Водородная связь несколько сильнее связи Ван-дер-Ваальса (энергия связи кристаллов с водородной связью приблизительно 0,5 эВ на молекулу), но на порядок слабее ковалентной связи. Она обусловлена тем, что электрон водорода образует связь с одним атомом, а оставшийся протон образует связь с другим атомом. В результате атом водорода оказывается связанным с двумя атомами, хотя электрон водорода может участвовать только в одной ковалентной связи. Водородная связь образуется в системах, содержащих водород и электроотрицательные элементы F, O, N, C, Cl, S. Она способствует ассоциации молекул и полимеризации. Водородная связь проявляется в органических кристаллах, белках, живых организмах.

1.2. Кристаллическая структура твердых тел

1.2.1. Трансляционная симметрия. Пространственная решетка

Теорию физических свойств твердых тел было бы практически невозможно построить, если бы наиболее стабильные структуры для большинства твердых тел не представляли собой регулярных кристаллических решеток. Задачу N тел можно привести к виду, допускающему разумное рассмотрение, благодаря существованию трансляционной симметрии. Последнее означает, что существуют три базисных вектора $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$, таких, что рассматриваемая атомная структура остается неизменной при параллельных переносах (трансляциях) на любой вектор, представляющий собой линейную комбинацию этих трех векторов с целочисленными коэффициентами:

$$\vec{l} = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3, \tag{1.11}$$

где l_1, l_2, l_3 - целые числа.

Практически это есть лишь идеализация. Любое твердое тело, по меньшей мере, ограничено, и поэтому мы не можем переносить рассматриваемую структуру через ее границы. Однако для той области, в которой это имеет значение - слоя атомов вблизи границы, в такой слой входит всего около $N^{2/3}$ атомов для монокристалла из N атомов (один атом на 10^8 атомов образца). Кроме того, большинство кристаллических твердых тел обладает несовершенной структурой - дефекты решетки, примеси и дислокации нарушают регулярность расположения атомов. Эти несовершенства приводят к многим интересным физическим явлениям, но мы пока не будем рассматривать их. В ближайших семи главах мы ограничимся рассмотрением идеальной структуры твердых тел.

Группу трансляций мы будем представлять с помощью пространственной решетки. Можно начать с какой-либо точки, в которой расположен атом и построить всю кристаллическую решетку путем трансляций. Многогранник, образованный векторами $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$, называется элементарной ячейкой. Кристалл может быть построен путем трансляций элементарной ячейки.



Рис. 1.1. Неоднозначность выбора векторов основных трансляций на примере квадратной плоской решетки

Однако выбор векторов $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$, а следовательно и элементарной ячейки, не является однозначным, это видно из рис. 1.1.

Элементарную ячейку, кроме того, можно построить таким образом, чтобы она была центрально - симметричной (ячейка Вигнера-Зейтца). Для этого необходимо разделить пополам прямые, соединяющие узел решетки с соседними узлами, перпендикулярными к ним плоскостями. Многогранник, ограниченный этими плоскостями, и представляет собой ячейку Вигнера-Зейтца. Объемы примитивных ячеек и ячейки Вигнера-Зейтца одинаковы (рис. 1.2).

В элементарной ячейке могут находиться один или несколько атомов. Если в ячейке находится один атом, можно совместить узел решетки с этим атомом. В этом случае решетка называется решеткой Браве или простой решеткой. Если в ячейке находятся несколько атомов, решетку можно представить в виде нескольких простых решеток, вставленных друг в друга. При этом решетка описывается векторами $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ и базисными векторами \vec{A}_i , определяющими смещение дополнительных простых решеток относительно решетки с векторами $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$. Решетка такого вида называется решеткой с базисом.

В данной книге, чтобы не перегружать ее, мы не стали давать более подробные сведения о кристаллической структуре твердых тел, методах теории групп и точечной симметрии кристаллов. Изложение этих вопросов читатель может почерпнуть в доста-



Рис. 1.2. Ячейка Вигнера-Зейтца (а) и примитивная ячейка (б) в плоской гексагональной решетке

точно многих учебниках и монографиях по физике твердого тела, например в [4,33,45,65,92].

1.2.2. Обратная решетка кристаллов

В теории твердого тела, кроме понятия пространственной решетки в обычном пространстве, широко используется понятие обратной решетки в трехмерном абстрактном пространстве волновых векторов \vec{k} . Волновые вектора имеют размерность обратной длины. Обратная решетка представляет собой бесконечную совокупность точек, определяемых векторами обратной решетки:

$$\vec{g} = \sum g_i \vec{b}_i, \tag{1.12}$$

где g_i - целые числа, $g_i = 0, \pm 1, \pm 2, ..., a \vec{b}_i$ - элементарные векторы обратной решетки, связанные с векторами \vec{a}_i основных трансляций пространственной решетки с помощью равенств:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{v} [\vec{a}_2, \vec{a}_3], \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{v} [\vec{a}_3, \vec{a}_1], \quad \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{v} [\vec{a}_1, \vec{a}_2], \tag{1.13}$$



Рис. 1.3. Зона Бриллюэна простой кубической решетки

где $v = \vec{a}_1[\vec{a}_2, \vec{a}_3]$ - объем элементарной ячейки. Как легко видеть, выполняются следующие равенства между векторами прямой и обратной решеток: $\vec{a}_i \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$. Элементарные векторы \vec{b}_1 обратной решетки образуют параллелепипед основной ячейки обратной решетки с объемом $\vec{b}_1[\vec{b}_2, \vec{b}_3] = (2\pi)^3/v$. Параллелепипед основной ячейки обратной решетки так же, как и элементарная ячейка пространственной решетки, часто не отражает свойств симметрии решетки. Поэтому вместо него обычно выбирают ячейку в виде многогранника, грани которого являются плоскостями, проходящими через середины линий (перпендикулярно к ним), соединяющих точку $\vec{k} = 0$ с ближайшими узлами обратной решетки. Такая ячейка называется первой зоной Бриллюэна или просто зоной Бриллюэна.

В качестве примера рассмотрим введение зон Бриллюэна для некоторых обратных решеток:

А. Простая кубическая решетка (ПК) с векторами основных трансляций $\vec{a}_x, \vec{a}_y, \vec{a}_z$ ($|\vec{a}_x| = |\vec{a}_y| = |\vec{a}_z| = a$). Обратная решетка характеризуется элементарными векторами $\vec{b}_x = \frac{2\pi}{a^2}\vec{a}_x, \vec{b}_y = \frac{2\pi}{a^2}\vec{a}_y, \vec{b}_z = \frac{2\pi}{a^2}\vec{a}_z$. Зона Бриллюэна представляет собой куб с ребрами $2\pi/a$ (рис. 1.3).

Б. Объемноцентрированная кубическая решетка (ОЦК).



Рис. 1.4. Ячейка Вигнера-Зейтца в ОЦК-решетке (зона Бриллюэна в ГЦК-решетке)

Положение атомов в этой решетке определено векторами $\vec{l} + \vec{A}_{\alpha}$, $\alpha = 1, 2$, где $\vec{l} = l_x \vec{a}_x + l_y \vec{a}_y + l_z \vec{a}_z$, а векторы базиса равны $\vec{A}_1 = 0$, $\vec{A}_2 = (\vec{a}_x + \vec{a}_y + \vec{a}_z)/2$.

ОЦК можно рассматривать как кубическую решетку Браве с определенным выше базисом или как вставленные друг в друга две простые кубические решетки. Каждый атом окружен восемью соседями. Примитивная ячейка этой решетки содержит только один атом (кристаллографическая элементарная ячейка, обладающая симметрией кристаллического класса, содержит два атома). Она является параллелепипедом, образованным векторами основных трансляций: $\vec{a}_1 = (-\vec{a}_x + \vec{a}_y + \vec{a}_z)/2$, $\vec{a}_2 = (\vec{a}_x - \vec{a}_y + \vec{a}_z)/2$, $\vec{a}_3 = (\vec{a}_x + \vec{a}_y - \vec{a}_z)/2$ и положение всех атомов в ОЦК-решетке задается как $\vec{l} = l_1\vec{a}_1 + l_2\vec{a}_2$. Если $l_1 + l_2 + l_3$ - четное число, то \vec{l} определяет вершины куба, если нечетное, то их центры.

Элементарная ячейка Вигнера-Зейтца (симметричная ячейка, обладающая симметрией решетки Браве) для ОЦК кристалла представляет сложный многогранник - усеченный октаэдр (рис. 1.4).

Элементарные векторы обратной решетки для ОЦК структуры характеризуются выражениями $\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a^2}(\vec{a}_y + \vec{a}_z), \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a^2}(\vec{a}_z + + \vec{a}_x), \vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a^2}(\vec{a}_x + \vec{a}_y),$ и с точностью до множителя $4\pi/a^2$ совпадают с векторами основных трансляций ГЦК-решетки. Поэтому, зона Бриллюэна для ОЦК-решетки имеет такую же форму



Рис. 1.5. Ячейка Вигнера-Зейтца в ГЦК-решетке (зона Бриллюэна в ОЦК-решетке)

многогранника, как ячейка Вигнера-Зейтца для ГЦК-решетки ромбододекаэдр (рис. 1.5).

В. Гранецентрированная кубическая решетка (ГЦК). Положение атомов в этой решетке определяется векторами $\vec{l} + \vec{A}_{\alpha}$, $\alpha = 1, 2, 3, 4$, с векторами базиса $\vec{A}_1 = 0, \vec{A}_2 = (\vec{a}_u + \vec{a}_z)/2$, $\vec{A}_3 = (\vec{a}_z + \vec{a}_x)/2, \ \vec{A}_4 = (\vec{a}_x + \vec{a}_y)/2.$ ГЦК-решетку можно рассматривать, как кубическую решетку Браве с определенным выше базисом, или как вставленные друг в друга четыре простые кубические решетки. Поэтому кристаллографическая элементарная ячейка ГЦК-решетки содержит четыре атома, а примитивная ячейка - один атом и характеризуется параллелепипедом с векторами основных трансляций: $\vec{a}_1 = (\vec{a}_y + \vec{a}_z)/2, \ \vec{a}_2 = (\vec{a}_z + \vec{a}_x)/2,$ $\vec{a}_3 = (\vec{a}_x + \vec{a}_y)/2$. Каждый атом в ГЦК-решетке окружен двенадцатью соседями. Элементарные векторы обратной решетки равны $\vec{b}_{i(\Gamma \amalg K)} = \frac{4\pi}{a^2} \vec{a}_{i(O\amalg K)}$, где $\vec{a}_{i(O\amalg K)}$ - векторы основных трансляций для ОЦК-решетки, и, следовательно, зона Бриллюэна для ГЦК совпадает с решеткой Вигнера-Зейтца для ОЦК структур и является усеченным октаэдром (рис. 1.4).

1.3. Квантовые следствия трансляционной симметрии кристаллов

1.3.1. Собственные значения и собственные функции оператора трансляции

Строгую трансляционную симметрию имеет только идеальный кристалл бесконечных размеров. Все реальные кристаллы конечны. Наличие граничных поверхностей нарушает трансляционную симметрию. Если линейные размеры кристалла достаточно велики по сравнению со средней длиной векторов основных трансляций, то при исследовании объемных свойств можно не учитывать влияние поверхности. Тогда удобно ввести специальные граничные условия на поверхности кристалла, при которых трансляционная инвариантность сохраняется.

В качестве граничных условий принимают циклические граничные условия, которые обычно называют условиями Борна-Кармана. Чтобы ввести эти граничные условия, рассмотрим кристалл в виде параллелепипеда с ребрами $N_1 \vec{a}_1, N_2 \vec{a}_2, N_3 \vec{a}_3$, где N_1, N_2, N_3 - большие числа, $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ - основные векторы трансляций (N_1, N_2, N_3 - определяют границы основного кристалла). Математически условия Борна-Кармана сводятся к требованию, чтобы операторы трансляций на векторы $N_i \vec{a}_i$ (i = 1, 2, 3) были тождественны оператору трансляции на нулевой вектор, то есть

$$\hat{T}_{N_1\vec{a}_1} = \hat{T}_{N_2\vec{a}_2} = \hat{T}_{N_3\vec{a}_3} = \hat{T}_0.$$
(1.14)

При этом как бы предполагается, что к основному кристаллу приставлено бесконечное число таких же самых кристаллов, тогда трансляции любой точки основного кристалла на векторы $N_1\vec{a}_1, N_2\vec{a}_2, N_3\vec{a}_3$ будут переводить ее в соответствующую эквивалентную точку другого кристалла. Наиболее легко зрительно представляются граничные условия Борна-Кармана для линейной цепочки атомов, которые эквивалентны превращению цепочки в кольцо, когда положение N_1 атома совпадает с первым атомом.

Основной кристалл содержит $N = N_1 N_2 N_3$ элементарных ячеек, и объем основного кристалла V = Nv. Положение элементарных ячеек в основном кристалле определяется векторами трансляции \vec{l} решетки, пробегающими N значений. Соответственно, имеется N операторов трансляций $\hat{T}_{\vec{l}}$, которые образуют N-мерную группу трансляций. Эта группа абелева, поэтому все ее неприводимые представления одномерны. Следовательно, собственные значения операторов трансляции невырождены.

Для определения собственных функций $\Psi(\vec{r})$ и собственных значений оператора трансляций $t_{\vec{a}}$ надо решить уравнение

$$\hat{T}_{\vec{a}}\Psi(\vec{r}) = t_{\vec{a}}\Psi(\vec{r}). \tag{1.15}$$

Оператор трансляции $\hat{T}_{\vec{a}}$ преобразует \vec{r} в $\vec{r} + \vec{a}$. При этом собственные функции $\Psi(\vec{r})$ преобразуются в соответствии с равенством

$$\hat{T}_{\vec{a}}\Psi(\vec{r}) = \Psi(\hat{T}_{\vec{a}}^{-1}\vec{r}) = \Psi(\vec{r}-\vec{a}).$$
(1.16)

Таким образом, уравнение (1.15) сводится к виду

$$\Psi(\vec{r} - \vec{a}) = t_{\vec{a}} \Psi(\vec{r}). \tag{1.17}$$

Из условия нормировки функци
и $\Psi(\vec{r})$ в основном объемеVкристалла и равенства

$$\int_{V} |\Psi(\vec{r} - \vec{a})|^2 d^3 \vec{r} = \int_{V} |\Psi(\vec{r})|^2 d^3 \vec{r},$$
(1.18)

следующего из трансляционной симметрии кристалла, получаем

$$|t_{\vec{a}}|^2 = 1, \quad t_{\vec{a}}^{(\vec{k})} = e^{-i\vec{k}\vec{a}},$$
 (1.19)

где \vec{k} - произвольный вещественный вектор, имеющий размерность, обратную длине. Таким образом, собственные значения $t_{\vec{a}}^{(\vec{k})}$ и собственные функции $\Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ оператора трансляции характеризуются вещественным вектором \vec{k} :

$$\hat{T}_{\vec{a}}\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{-i\vec{k}\vec{a}}\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}).$$
(1.20)

Из данного соотношения непосредственно следует, что волновые вектора $\vec{k'}$ и $\vec{k},$ связанные соотношением

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{g},\tag{1.21}$$

где \vec{g} - произвольный вектор обратной решетки кристалла, изза связи $\vec{g}\vec{a}=2\pi n~(n=\pm 1,\pm 2,..)$ эквивалентны по отношению

к собственному значению $e^{-i\vec{k}\vec{a}}$ оператора трансляции. Неэквивалентные векторы \vec{k} могут находиться, следовательно, только в одной из основных ячеек обратной решетки. Обычно, в качестве таковой выбирают первую зону Бриллюэна (центр зоны - $\vec{k} = 0$). Этот выбор предпочтительнее других, так как первая зона Бриллюэна отражает свойства симметрии кристалла. Итак, собственные значения и собственные функции оператора трансляции классифицируются значениями волнового вектора \vec{k} , лежащими в первой зоне Бриллюэна \vec{k} -пространства. Такие волновые вектора называются приведенными. Явное вычисление допустимых значений приведенных волновых векторов \vec{k} можно осуществить, если учесть, что согласно цикличным граничным условиям собственные значения операторов трансляций должны удовлетворять равенствам

$$e^{-i\vec{k}\vec{a}_1N_1} = e^{-i\vec{k}\vec{a}_2N_2} = e^{-i\vec{k}\vec{a}_3N_3} = 1.$$
 (1.22)

Используя $\vec{a}_i \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij}$, легко убедиться, что эти равенства удовлетворяются, если

$$\vec{k} = \sum_{i=1}^{3} \frac{\vec{b}_i n_i}{N_i},$$
(1.23)

где \vec{b}_j - элементарные векторы обратной решетки, $n_i = 0, \pm 1, \pm 2$, абсолютные значения этих целых чисел ограничены условием, чтобы все значения \vec{k} лежали внутри первой зоны Бриллюэна, то есть $-\pi < \vec{k}\vec{a}_i \leq \pi, i = 1, 2, 3, ...$ При выполнении этих условий выражение (1.23) определяет N различных значений приведенных волновых векторов \vec{k} . Каждое из этих значений соответствует неприводимому представлению группы трансляций.

Расстояния $\Delta \vec{k}_i$ между соседними значениями \vec{k} вдоль элементарных векторов \vec{b}_i обратной решетки равны $\Delta \vec{k}_i = \vec{b}_i/N_i$. Чем больше N_i , тем меньше $\Delta \vec{k}_i$. На одно значение приведенного волнового вектора приходится объем \vec{k} - пространства, равный $\Delta \vec{k}_1[\Delta \vec{k}_2, \Delta \vec{k}_3] = (2\pi)^3/Nv$, поэтому в единице объема \vec{k} пространства имеется $Nv/(2\pi)^3$ различных волновых векторов. В связи с этим при больших N спектр значений для волнового вектора можно считать квазинепрерывным и сумму по векторам \vec{k} , лежащим в первой зоне Бриллюэна, можно заменить интегралом по правилу

$$\sum_{\vec{k}} \dots = \frac{Nv}{(2\pi)^3} \int_v \dots d^3 \vec{k}, \qquad (1.24)$$

где интегрирование осуществляется по объему первой зоны Бриллюэна.

Приведенный волновой вектор \vec{k} характеризует собственные значения оператора трансляции $\hat{T}_{\vec{a}}$ на вектор решетки. Интересно сравнить его с вектором \vec{k} , определяющим собственные значения оператора трансляции в свободном пространстве. В отличие от кристалла свободное пространство инвариантно относительно смещения на произвольный вектор \vec{r} , в частности, и на бесконечно малый вектор $\delta \vec{r}$. Оператор бесконечно малого смещения $\hat{T}_{\delta \vec{r}}$ выражается через оператор импульса

$$\hat{T}_{\delta\vec{r}}\Psi(\vec{r}) = (1 - \delta\vec{r}\nabla)\Psi(\vec{r}) = (1 - i\frac{\delta\vec{r}\vec{p}}{\hbar})\Psi(\vec{r}).$$

Оператор смещения на конечный вектор $\vec{r} = \sum_i \delta \vec{r_i}$ образуется путем последовательного применения бесконечно малых смещений

$$\hat{T}_{\vec{r}} = \lim_{\delta \vec{r}_i \to 0} \Pi_i \hat{T}_{\delta \vec{r}_i} = e^{\frac{-i\vec{r}\hat{p}}{\hbar}}.$$

В состояниях $\Psi_{\vec{p}}(\vec{r})$ с определенным значением импульса \vec{p} выполняется равенство

$$T_{\vec{r}}\Psi_{\vec{p}}(\vec{r}) = e^{\frac{-i\vec{p}\vec{r}}{\hbar}}\Psi_{\vec{p}} = e^{-i\vec{k}\vec{r}}\Psi_{\vec{p}},$$

где $\vec{p} = \hbar \vec{k}$. Следовательно, собственное значение оператора трансляции в свободном пространстве определяется волновым вектором \vec{k} , который связан с импульсом.

По аналогии и приведенному волновому вектору \vec{k} в кристалле сопоставляют вектор $\vec{p} = \hbar \vec{k}$, который называется квазиимпульсом. Он отличается от обычного импульса следующими свойствами: 1) квазиимпульс принимает дискретные значения в кристалле конечных размеров, и ему нельзя сопоставить дифференциальный оператор импульса; 2) вследствие эквивалентности векторов \vec{k} и $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{g}$ в кристалле квазиимпульс определяется с точностью до преобразования $\vec{p}' = \vec{p} + \hbar \vec{g}$, где \vec{g} - произвольный вектор обратной решетки; 3) закон сохранения квазиимпульса в кристалле записывается в виде

$$\Delta \vec{p} = \begin{cases} 0\\ \hbar \vec{g}, \end{cases} \tag{1.25}$$

величину $\hbar \vec{g}$ иногда рассматривают как импульс, переданный всей решетке; 4) в свободном пространстве равенство $\lambda = 2\pi/|\vec{k}| = 2\pi\hbar/|\vec{p}|$ справедливо для любых сколь угодно больших значений \vec{p} . В кристалле это равенство имеет смысл только для $\lambda > 2a$.

1.3.2. Свойства стационарных состояний кристалла, базирующиеся на его трансляционной симметрии. Зонная структура

Стационарные состояния кристалла имеют определенную энергию и описываются собственными функциями оператора Гамильтона \hat{H} . Вследствие трансляционной симметрии оператор \hat{H} коммутирует с оператором трансляции $\hat{T}_{\vec{a}}$, то есть

$$[\hat{H}, \hat{T}_{\vec{a}}] = 0.$$

Таким образом, собственные функции оператора \hat{H} должны быть одновременно собственными функциями оператора трансляции. Следовательно, эти функции классифицируются по неприводимым представлениям группы трансляций, то есть зависят от приведенного волнового вектора \vec{k} и удовлетворяют уравнениям

$$\hat{T}_{\vec{a}}\Psi_{\vec{k},n} = e^{-i\vec{k}\vec{a}}\Psi_{\vec{k},n}, \quad \hat{H}\Psi_{\vec{k},n} = E_n(\vec{k})\Psi_{\vec{k},n}, \tag{1.26}$$

где n - отличает все остальные квантовые числа, от которых может зависеть энергия стационарного состояния. При фиксированных n энергия $E_n(\vec{k})$ принимает N квазинепрерывных значений, совокупность которых называют энергетической полосой или энергетической зоной. При стремлении N к бесконечности функция $E_n(\vec{k})$ принимает непрерывные значения. Совокупность энергетических зон $E_n(\vec{k})$ для разных значений n называется зонной структурой кристалла.

Следствием эквивалентности векторов \vec{k} и $\vec{k} + \vec{g}$ является равенство

$$E_n(\vec{k}) = E_n(\vec{k} + \vec{g}).$$
 (1.27)

Используя это равенство, можно продолжить функцию $E_n(\vec{k})$, определенную для значений \vec{k} , лежащих в первой зоне Бриллюэна, на все \vec{k} -пространство. Образованная таким образом функция $E_n(\vec{k})$ будет периодической с периодами, совпадающими с векторами \vec{b}_i основных трансляций в обратной решетке.

1.4. Контрольные вопросы

1. Дать классификацию типов связей атомов в твердых телах и соответствующих типов кристаллов. Охарактеризовать ионный, ковалентный, металлический, водородный типы связей. Охарактеризовать природу сил Ван-дер-Ваальса в молекулярных кристаллах.

2. Ввести основные понятия, характеризующие кристаллическую структуру твердых тел, трансляционную симметрию кристаллов, пространственную и обратную решетки кристаллов.

3. Определить и охарактеризовать собственные значения и собственные функции оператора трансляции.

4. Перечислить и охарактеризовать основные отличительные свойства квазиимпульса.

5. Охарактеризовать основные квантовые следствия трансляционной симметрии кристаллов.

6. Сформулировать общие свойства стационарных энергетических состояний кристалла, базирующиеся на его трансляционной симметрии.

Глава 2

Колебания кристаллической решетки. Фононы

Введение

Движение атомов, ионов, составляющих кристаллическую решетку, играет большую роль во многих областях физики твердого тела. Тепловое движение заставляет ионы решетки колебаться относительно своих положений равновесия. Удерживающими силами являются силы химической связи. Все упругие свойства, сжимаемость и распространение акустических волн в твердых телах определяются этими силами.

Если сообщить тепловую энергию одному из ионов решетки, то с помощью взаимодействия между ионами она быстро распределится на всю решетку. Таким образом, возбуждение локального колебания приводит к коллективному колебанию совокупности ионов. Квантование колебательного движения ионов решетки приводит к введению квазичастиц-фононов - квантов поля колебательного движения, элементарных возбуждений кристаллической системы.

В ковалентных и молекулярных кристаллах основными структурами единицами являются нейтральные объекты - атомы и молекулы. В ионных кристаллах движение ионов сопровождается появлением внутри кристалла электромагнитного поля. Поэтому теория колебательного движения в ионных кристаллах более сложна, чем теория движения атомов в ковалентных и молекулярных кристаллах.



Рис. 2.1. Линейная цепочка атомов (а); эквивалентная упругая струна (б)

2.1. Фононы в ковалентных и молекулярных кристаллах

2.1.1. Фононы в одномерном кристалле с одним атомом в элементарной ячейке

Рассмотрим в начале для простоты одномерный кристалл, состоящий из одинаковых атомов массы m, равновесные положения которых определяются вектором решетки $\vec{l} = n\vec{a}, n = 1, ..., N$. Предположим, что поперечные и продольные смещения атомов независимы. Пусть ξ_n - одно из таких смещений для атома, занимающего узел n (рис. 2.1).

Кинетическая энергия выражается через скорости смещений $\dot{\xi_n}$:

$$T = \frac{m}{2} \sum_{n} \dot{\xi}_n^2. \tag{2.1}$$

В потенциальной энергии $V(\xi_n)$ смещений нейтральных атомов из положений равновесия можно учитывать только взаимодействия соседних атомов. Кроме того, ограничимся пока рассмотрением гармонического приближения малых колебаний:

$$V = \frac{\gamma}{2} \sum_{n} (\xi_n - \xi_{n-1})^2, \qquad (2.2)$$

где γ - константа упругого взаимодействия.

Введем циклические условия: $\xi_n = \xi_{n+N}$. Одномерной решетке соответствует зона Бриллюэна в \vec{k} - пространстве с границами: $-\pi < \vec{k}\vec{a} \le \pi$. Внутри этой зоны располагаются N неэквивалентных волновых векторов $\vec{k} = \frac{\vec{b}}{N}\alpha = \frac{2\pi\vec{a}}{Na^2}\alpha$, где $\alpha = 0, \pm 1, ... \pm N/2$.

От смещений отдельных атомов ξ_n удобно перейти к новым обобщенным координатам A_k , которые характеризуют коллективные движения атомов, соответствующие определенным значениям \vec{k} . Для этого введем преобразование:

$$\xi_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} A_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{a}n}.$$
(2.3)

Новые переменные удовлетворяют условию $A_{\vec{k}} = A^*_{-\vec{k}}$ или $A^*_{\vec{k}} = A_{-\vec{k}}$, чтобы ξ_n оставалось вещественным. Суммирование производится по всем допустимым значениям волновых векторов. Будем использовать два важных равенства

$$\frac{1}{N}\sum_{n}e^{i(\vec{k}+\vec{k}')\vec{a}n} = \delta_{\vec{k}',-\vec{k}}, \quad \frac{1}{N}\sum_{\vec{k}}e^{i(n+n')\vec{a}\vec{k}} = \delta_{n',-n}.$$
 (2.4)

Аналогом таких дискретных сумм является представление дельта-функции в виде интеграла

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{ikx} dk = 2\pi\delta(x).$$

В результате осуществления преобразования $\xi_n \to A_{\vec{k}}$, согласно (2.3), будут реализовываться следующие соотношения

$$\sum_{n} \dot{\xi}_{n}^{2} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k},\vec{k}'} \sum_{n} \dot{A}_{\vec{k}} \dot{A}_{\vec{k}'} e^{i(\vec{k}+\vec{k}')\vec{a}n} = \sum_{\vec{k}} \dot{A}_{\vec{k}} \dot{A}_{-\vec{k}},$$

$$\sum_{n} (\xi_{n} - \xi_{n-1})^{2} = \frac{1}{N} \sum_{n,\vec{k},\vec{k}'} A_{\vec{k}} A_{\vec{k}'} e^{i(\vec{k}+\vec{k}')\vec{a}n} (1 - e^{-i\vec{k}\vec{a}}) (1 - e^{-i\vec{k}'\vec{a}}) =$$

$$= 2 \sum_{\vec{k}} A_{\vec{k}} A_{-\vec{k}} (1 - \cos\vec{k}\vec{a}) = 4 \sum_{\vec{k}} \sin^{2}(\frac{\vec{k}\vec{a}}{2}) A_{\vec{k}} A_{-\vec{k}}.$$
(2.5)

В результате, кинетическая и потенциальная энергии кристалла выразятся через новые коллективные координаты и их временные производные в следующем виде:

$$T = \frac{m}{2} \sum_{\vec{k}} \dot{A}_{\vec{k}} \dot{A}_{-\vec{k}}, \quad V = \frac{m}{2} \sum_{\vec{k}} \omega^2(\vec{k}) A_{\vec{k}} A_{-\vec{k}}, \tag{2.6}$$

где $\omega^2(\vec{k}) = \omega^2(-\vec{k}) = 4\frac{\gamma}{m}\sin^2(\vec{k}\vec{a}/2).$

Функция Лагранжа принимает вид

$$L = T - V = \frac{m}{2} \sum_{\vec{k}} \left[\dot{A}_{\vec{k}} \dot{A}_{-\vec{k}} - \omega^2(\vec{k}) A_{\vec{k}} A_{-\vec{k}} \right].$$
(2.7)

Обобщенные импульсы, соответствующие обобщенным координатам $A_{\vec{k}}$, вводятся как $P_{\vec{k}} = \partial L / \partial \dot{A}_{\vec{k}} = m \dot{A}_{-\vec{k}}$. Функция Гамильтона, как функция обобщенных координат $A_{\vec{k}}$ и импульсов $P_{\vec{k}}$, тогда принимает вид:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} \left[\frac{P_{\vec{k}} P_{-\vec{k}}}{m} + m\omega^2(\vec{k}) A_{\vec{k}} A_{-\vec{k}} \right].$$
(2.8)

Переход к гамильтонову формализму позволяет осуществить процедуру квантования системы путем замены обобщенных координат и импульсов операторами $(A_{\vec{k}}, P_{\vec{k}}) \rightarrow (\hat{A}_{\vec{k}}, \hat{P}_{\vec{k}})$, удовлетворяющим перестановочным соотношениям

$$[\hat{A}_{\vec{k}}, \hat{P}_{\vec{k}'}] = i\hbar\delta_{\vec{k}, \vec{k}'}, \quad [\hat{A}_{\vec{k}}, \hat{A}_{\vec{k}'}] = 0, \quad [\hat{P}_{\vec{k}}, \hat{P}_{\vec{k}'}] = 0.$$
(2.9)

Тогда функция Гамильтона переходит в оператор Гамильтона

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} \left[\frac{\hat{P}_{\vec{k}} \hat{P}_{-\vec{k}}}{m} + m\omega^2(\vec{k}) \hat{A}_{\vec{k}} \hat{A}_{-\vec{k}} \right].$$
(2.10)

Данный гамильтониан не описывает систему как совокупность квантовых гармонических осцилляторов, так как он содержит смешанные члены с \vec{k} и $-\vec{k}$ и является недиагональным. С целью диагонализации оператора Гамильтона (2.10) от операторов $\hat{P}_{\vec{k}}$ и $\hat{A}_{\vec{k}}$ можно перейти к новым операторам $b_{\vec{k}}$, $b_{\vec{k}}^+$ с помощью
соотношений:

$$\hat{A}_{\vec{k}} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega(\vec{k})}} (b_{\vec{k}} + b_{-\vec{k}}^{+}),$$

$$\hat{P}_{\vec{k}} = i\sqrt{\frac{m\hbar\omega(\vec{k})}{2}} (b_{\vec{k}}^{+} - b_{-\vec{k}}).$$
(2.11)

Новые операторы удовлетворяют следующим перестановочным соотношениям:

$$[b_{\vec{k}}, b_{\vec{k}'}^+] = \delta_{\vec{k}, \vec{k}'}, \quad [b_{\vec{k}}, b_{\vec{k}'}] = 0, \quad [b_{\vec{k}}^+, b_{\vec{k}'}^+] = 0.$$
(2.12)

Операторы, удовлетворяющие таким соотношениям, называются операторами Бозе. Подставив $\hat{P}_{\vec{k}}$ и $\hat{A}_{\vec{k}}$, выраженные через операторы $b_{\vec{k}}, b^+_{\vec{k}}$, в оператор Гамильтона, получим

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} \varepsilon(\vec{k}) (b^+_{\vec{k}} b_{\vec{k}} + b_{\vec{k}} b^+_{\vec{k}}) = \sum_{\vec{k}} \varepsilon(\vec{k}) (b^+_{\vec{k}} b_{\vec{k}} + 1/2), \qquad (2.13)$$

где $\varepsilon(\vec{k}) = \hbar\omega(\vec{k})$. Данный оператор Гамильтона имеет диагональный вид, чьи диагональные матричные элементы уже имеют смысл энергий квантовых состояний системы, соответствующих различным значениям волнового вектора \vec{k} .

Выясним физический смысл новых введенных операторов. Эти операторы действуют в пространстве функций $|n_{\vec{k}_1}, ... n_{\vec{k}_N} >$, которые зависят от чисел заполнения $n_{\vec{k}}$ $(n_{\vec{k}} = 0, 1, 2, 3...)$ квантовых состояний, характеризующихся волновыми векторами \vec{k} . Обозначим функцию \vec{k} -го состояния с числом квазичастиц $n_{\vec{k}}$ в этом состоянии как $|n_{\vec{k}} >= |0, ..., n_{\vec{k}}, ..0 >$. Тогда для выполнения перестановочных соотношений следует определить действие операторов $b_{\vec{k}}$ и $b_{\vec{k}}^+$ на функции $|n_{\vec{k}} >$ следующими правилами:

$$b_{\vec{k}}^{+}|n_{\vec{k}}\rangle = \sqrt{n_{\vec{k}} + 1}|n_{\vec{k}} + 1\rangle, \quad b_{\vec{k}}|n_{\vec{k}}\rangle = \sqrt{n_{\vec{k}}}|n_{\vec{k}} - 1\rangle.$$
(2.14)

Будем представлять, что функции $|n_{\vec{k}} >$ нормированы условием $< n_{\vec{k}} | n_{\vec{k}'} > = \delta_{\vec{k},\vec{k}'}$. Из данных соотношений следует, что оператор $b^+_{\vec{k}}$ увеличивает, а $b_{\vec{k}}$ уменьшает число квазичастиц $n_{\vec{k}}$ на единицу в состоянии, определенном функцией $|n_{\vec{k}} >$. Кроме того,

$$b_{\vec{k}}^{+}b_{\vec{k}}|n_{\vec{k}}\rangle = n_{\vec{k}}|n_{\vec{k}}\rangle, \quad b_{\vec{k}}b_{\vec{k}}^{+}|n_{\vec{k}}\rangle = (n_{\vec{k}}+1)|n_{\vec{k}}\rangle. \tag{2.15}$$

Таким образом, оператор $b_{\vec{k}}^+ b_{\vec{k}} = \hat{n}_{\vec{k}}$ соответствует оператору числа бозонов в состоянии \vec{k} .

Основное состояние кристалла описывается функцие
й $\ |0>.$ В этом состоянии энергия

$$E_0 = <0|\hat{H}|0> = \frac{1}{2}\sum_{\vec{k}}\varepsilon(\vec{k})$$
 (2.16)

имеет наименьшее значение и называется энергией "нулевых" колебаний. Энергия кристалла в состоянии $|n_{\vec{k}} >$ определяется как

$$E_{n_{\vec{k}}} = < n_{\vec{k}} |\hat{H}| n_{\vec{k}} > = E_0 + n_{\vec{k}} \varepsilon(\vec{k}).$$
(2.17)

Таким образом, мы получили систему элементарных возбуждений кристаллической решетки, связанных с колебаниями решетки и характеризующихся энергией $\varepsilon(\vec{k}) = \hbar\omega(\vec{k})$, соответствующих состояниям с волновым вектором \vec{k} , а также квазиимпульсом $\hbar \vec{k}$. Эти возбуждения являются бозонами, их число в состоянии \vec{k} задается числами заполнения $n_{\vec{k}}$, которые могут принимать любые значения. Данные элементарные возбуждения называются фононами.

Функция $|n_{\vec{k}} >$ состояния с $n_{\vec{k}}$ фононами может быть получена путем последовательного применения оператора $b_{\vec{k}}^+$ к функции нулевого состояния:

$$|n_{\vec{k}}\rangle = \frac{1}{(n_{\vec{k}}!)^{1/2}} (b_{\vec{k}}^+)^{n_{\vec{k}}} |0\rangle.$$
(2.18)

Частота фононов $\omega(\vec{k}) = \omega(-\vec{k}) = 2\sqrt{\frac{\gamma}{m}} |\sin \frac{(\vec{k}\vec{a})}{2}|$, чья зависимость от волнового вектора \vec{k} носит название закона дисперсии и изображена на рис. 2.2.

Зная закон дисперсии фононов, можно определить фазовую v_f и групповую v_g скорости соответствующих элементарных возбуждений

$$v_f = \frac{\omega(\vec{k})}{k} = \frac{2}{k} \sqrt{\frac{\gamma}{m}} |\sin\frac{(\vec{k}\vec{a})}{2}|,$$

$$v_g = \frac{d\omega(\vec{k})}{dk} = a \sqrt{\frac{\gamma}{m}} |\cos\frac{(\vec{k}\vec{a})}{2}|.$$
(2.19)
$$37$$



Рис. 2.2. Закон дисперсии акустических фононов в одномерной цепочке атомов

Когда волновой вектор приближается к границе зоны Бриллюэна $ka \to \pi$ (или $\lambda \to 2a$) фазовая скорость $v_f \to \frac{2a}{\pi} \sqrt{\frac{\gamma}{m}}$, а групповая скорость v_q стремится к нулю.

Длинноволновые возбуждения с $\vec{k}\vec{a} = \frac{2\pi a}{\lambda} \ll 1$ характеризуются величинами $\omega(k) = ka\sqrt{\frac{\gamma}{m}}$. Длинноволновые возбуждения можно рассматривать как упругие волны в среде. Скорость упругих волн - скорость звука определяется как $v_{ac} = \sqrt{\frac{E}{\rho}}$. В нашем случае плотность вещества кристалла $\rho = m/a$, а модуль Юнга как отношение силы упругости к вызвавшей ее относительной деформации равен $E = \frac{\gamma(\xi_n - \xi_{n-1})}{(\xi_n - \xi_{n-1})/a} = \gamma a$ и, следовательно, $v_{ac} = a\sqrt{\gamma/m}$ и $\omega(k) \simeq kv_{ac}$ при $ka \ll 1$, то есть рассмотренные возбуждения в пределе $ka \ll 1$ совпадают с акустическими волнами в упругой среде. Поэтому эти возбуждения называются *акустическими фононами*.



Рис. 2.3. Одномерная цепочка атомов с двумя атомами в элементарной ячейке)

2.1.2. Фононы в одномерном кристалле с двумя атомами в элементарной ячейке

Пусть в одномерной решетке в каждой элементарной ячейке имеется два нейтральных атома с массами m_1 и m_2 . Положение элементарных ячеек определяется вектором $\vec{l} = n\vec{a}$. Смещения атомов из равновесных положений 0 и a/2 в элементарной ячейке с номером n обозначим как $\xi_{n,1}$ и $\xi_{n,2}$ (рис. 2.3).

Кинетическая энергия смещений атомов из равновесных положений имеет вид

$$T = \frac{1}{2} \sum_{n,\alpha} m_{\alpha} \dot{\xi}_{n,\alpha}^2, \qquad (2.20)$$

где $\alpha = 1, 2.$

В гармоническом приближении при учете взаимодействия только соседних атомов потенциальная энергия выражается квадратичной функцией

$$V = \frac{\gamma}{2} \sum_{n} \left[2(\xi_{n,1} - \xi_{n,2})^2 + (\xi_{n,1} - \xi_{n-1,2})^2 + (\xi_{n,2} - \xi_{n+1,1})^2 \right], \quad (2.21)$$

где γ - коэффициент упругости, характеризующий силы взаимодействия. Циклические граничные условия принимают вид $\xi_{n,\alpha} = \xi_{n+N,\alpha}$, где N - число элементарных ячеек в кристалле.

От смещений $\xi_{n,\alpha}$ удобно перейти к коллективным обобщенным координатам $e_{\alpha}(\vec{k})A_{\vec{k}}$ с помощью преобразований

$$\xi_{n,\alpha} = \frac{1}{\sqrt{m_{\alpha}N}} \sum_{\vec{k}} e_{\alpha}(\vec{k}) A_{\vec{k}} e^{i\vec{k}n\vec{a}}, \qquad (2.22)$$

где $e_{\alpha}(\vec{k}) = e_{\alpha}(-\vec{k})$ - вещественные функции (играют роль собственных векторов динамической матрицы), \vec{k} - приведенный волновой вектор, который принимает N значений $\vec{k} = \frac{\vec{b}}{N}\mu = \frac{2\pi\vec{a}}{Na^2}\mu$, $\mu = 0, \pm 1, ..., \pm \frac{N}{2}, \ -\pi \leq \vec{k}\vec{a} < \pi$.

Из условия вещественности $\xi_{n,\alpha}$ следует, что $A_{\vec{k}} = A^*_{-\vec{k}}$. Подставив выражение для $\xi_{n,\alpha}$ через обобщенные координаты в соотношения для кинетической и потенциальной энергий при использовании равенства $\frac{1}{N}\sum_{n}e^{i(\vec{k}+\vec{k}')n\vec{a}} = \delta_{\vec{k}',-\vec{k}}$, получим

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k},\alpha} e_{\alpha}^{2}(\vec{k}) \dot{A}_{\vec{k}} \dot{A}_{-\vec{k}}, \quad V = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k},\alpha,\beta} D_{\alpha\beta}(\vec{k}) e_{\alpha}(\vec{k}) e_{\beta}(\vec{k}) A_{\vec{k}} A_{-\vec{k}},$$
(2.23)

где

$$D_{11}(\vec{k}) = 4\gamma/m_1, \quad D_{22}(\vec{k}) = 4\gamma/m_2,$$
$$D_{12}(\vec{k}) = D_{21}(-\vec{k}) = D_{21}^*(\vec{k}) = -\frac{2\gamma}{\sqrt{m_1m_2}}(1 + \exp(i\vec{k}\vec{a}))$$

- матричные элементы силовой матрицы $D_{\alpha\beta}(\vec{k})$.

Составим функцию Лагранжа L = T - V. Тогда уравнения Лагранжа

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_{\alpha,\vec{k}}} - \frac{\partial L}{\partial q_{\alpha,\vec{k}}} = 0,$$

где $q_{\alpha,\vec{k}} = e_{\alpha}A_{-\vec{k}}$, принимают вид

$$e_{\alpha}(\vec{k})\ddot{A}_{\vec{k}} + \sum_{\beta} D_{\alpha\beta}(\vec{k})e_{\beta}(\vec{k})A_{\vec{k}} = 0.$$

$$(2.24)$$

Эта система двух дифференциальных уравнений с помощью подстановки $\ddot{A}_{\vec{k}} = -\omega^2(\vec{k})A_{\vec{k}}$ преобразуется в систему линейных однородных алгебраических уравнений относительно неизвестных функций $e_{\alpha}(\vec{k})$:

$$\omega^2(\vec{k})e_\alpha(\vec{k}) - \sum_\beta D_{\alpha\beta}(\vec{k})e_\beta(\vec{k}) = 0.$$
(2.25)

Условия существования нетривиальных решений системы сводится к равенству нулю определителя

$$|D_{\alpha\beta}(\vec{k}) - \omega^2(\vec{k})\delta_{\alpha\beta}| = 0.$$
(2.26)

Это характеристическое уравнение второго порядка относительно $\omega^2(\vec{k})$ - нормальной частоты колебаний, которое имеет два



Рис. 2.4. Закон дисперсии акустических и оптических колебаний в одномерном кристалле с двумя атомами в элементарной ячейке

значения

$$\omega_s^2(\vec{k}) = 2\gamma \left[\frac{1}{\mu} + (-1)^s \sqrt{\frac{1}{\mu^2} - \frac{4}{m_1 m_2} \sin^2(\frac{\vec{k}\vec{a}}{2})} \right], \qquad (2.27)$$

где $s=1,2,~\mu=m_1m_2/(m_1+m_2)$ - приведенная масса двух атомов. Две функции $\omega_s(\vec{k})$ определяют частоты двух ветвей колебаний. При $\vec{k}\vec{a}\ll 1$

$$\omega_1(\vec{k}) \simeq \sqrt{\frac{4\gamma}{m_1 + m_2}} |\sin(\frac{\vec{k}\vec{a}}{2})| \simeq \vec{k}\vec{a}\sqrt{\frac{\gamma}{m_1 + m_2}},$$

$$\omega_2(\vec{k}) \simeq 2\sqrt{\frac{\gamma}{\mu}} [1 - \frac{2\mu}{m_1 + m_2}\sin^2(\frac{\vec{k}\vec{a}}{2})] \simeq 2\sqrt{\frac{\gamma}{\mu}}.$$
(2.28)

Функция $\omega_1(\vec{k})$ совпадает с частотой акустических волн в одномерной решетке с одним атомом в элементарной ячейке, если его масса равна сумме масс m_1 и m_2 . Поэтому $\omega_1(\vec{k})$ называется акустической ветвью. Функция $\omega_2(\vec{k})$ характеризует колебания, частоты которых не стремятся к нулю при $\vec{k} \to 0$, то есть при приближении к центру зоны Бриллюэна. Она называется *опти*-

ческой ветвью колебаний. Пусть $m_1 \ge m_2$, тогда на границе зоны Бриллюэна, то есть при $k = \pi/a$ частоты $\omega_1(\frac{\pi}{a}) = 2\sqrt{\frac{\gamma}{m_1}},$ $\omega_2(\frac{\pi}{a}) = 2\sqrt{\frac{\gamma}{m_2}}.$

Характер зависимости $\omega_s(\vec{k})$ можно изобразить в виде графиков, представленных на рис. 2.4. Подставив частоты $\omega_s(\vec{k})$ в (2.25), получим уравнения

$$\omega_s^2(\vec{k})e_{\alpha,s}(\vec{k}) - \sum_{\beta} D_{\alpha\beta}(\vec{k})e_{\beta,s}(\vec{k}) = 0, \qquad (2.29)$$

определяющие функции $e_{\alpha,s}$. Решения $e_{\alpha,s}$, соответствующие разным s, ортогональны между собой. Поскольку они определяются из данных соотношений только с точностью до постоянного множителя, то их можно нормировать условием $\sum_{\alpha} e_{\alpha,s} e_{\alpha,s'} = \delta_{s,s'}$. Таким образом, $e_{\alpha,s}$ - орты нормальных координат колебаний. Если подставить явное выражение для матричных элементов силовой матрицы в уравнение (2.29) для $e_{\alpha,s}$, то при $\vec{k}\vec{a} \ll 1$ находим

$$\frac{e_{1s}(\vec{k})}{e_{2s}(\vec{k})} \simeq \frac{4\gamma}{\sqrt{m_1 m_2} \ \left[\frac{4\gamma}{m_1} - \omega_s^2(\vec{k})\right]}.$$
(2.30)

Отношение амплитуд смещений атомов определяется равенством

$$\frac{\xi_{n,1}}{\xi_{n,2}} \simeq \frac{e_{1s}(\vec{k})\sqrt{m_2}}{e_{2s}(\vec{k})\sqrt{m_1}}.$$

Таким образом, для акустической ветви колебаний $\xi_{n,1}/\xi_{n,2} \approx 1$, то есть атомы в одной элементарной ячейке колеблются в одинаковом направлении. Для оптической ветви $\xi_{n,1}/\xi_{n,2} \simeq -m_2/m_1$, то есть атомы в элементарной ячейке совершают колебания в противоположных направлениях. На рис. 2.5. представлена рассчитанная зависимость отношения амплитуд смещения атомов $\xi_{n,1}/\xi_{n,2}$ цепочки для произвольного значения волнового вектора k в рамках первой зоны Бриллюэна для акустической и оптической ветвей колебаний, а на рис. 2.6 дано наглядное изображение смещений атомов для этих ветвей колебаний при k = 0 и $k = \pi/a$.

В ионных кристаллах в элементарную ячейку входят ионы с противоположными зарядами. Поэтому оптические колебания



Рис. 2.5. Зависимость отношения амплитуд смещения атомов $\xi_{n,1}/\xi_{n,2}$ от волнового вектора k в одномерном кристалле с двумя атомами в элементарной ячейке для акустической (верхняя кривая) и оптической (нижняя кривая) ветвей колебаний

связаны с большим изменением дипольного момента ячейки. Они определяют оптическое поведение кристалла в этой области частот. Последнее свойство и вызвало название этой ветви колебаний.

В соответствии с двумя наборами собственных нормальных координат, определяемых $e_{\alpha,s}$, кинетическую и потенциальную энергии можно записать в виде:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k},\alpha,s,s'} e_{\alpha,s}(\vec{k}) e_{\alpha,s'}(\vec{k}) \dot{A}_{\vec{k},s} \dot{A}_{-\vec{k},s'} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k},s} \dot{A}_{\vec{k},s} \dot{A}_{-\vec{k},s},$$

$$V = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k},\alpha,s,s'} D_{\alpha\beta}(\vec{k}) e_{\alpha,s}(\vec{k}) e_{\beta,s'}(\vec{k}) A_{\vec{k},s} A_{-\vec{k},s'} =$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{\vec{k},s} \omega_s^2(\vec{k}) A_{\vec{k},s} A_{-\vec{k},s}.$$
(2.31)

Обобщенной координате $A_{\vec{k}\,s}$ соответствует обобщенный импульс

$$P_{\vec{k},s} = \frac{\partial T}{\partial \dot{A}_{\vec{k},s}} = \dot{A}_{-\vec{k},s}$$
43



Рис. 2.6. Графическое изображение смещений атомов цепочки для акустической (а, в) и оптической (б, г) ветвей колебаний при k = 0 (а,б) и $k = \pi/a$ (в, г)

и, следовательно, функция Гамильтона принимает вид:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k},s} [P_{\vec{k},s} P_{-\vec{k},s} + \omega_s^2(\vec{k}) A_{\vec{k},s} A_{-\vec{k},s}].$$
(2.32)

Переход к квантовому оператору Гамильтона осуществляется заменой обобщенных координат и импульсов операторами:

$$A_{\vec{k},s} \to \hat{A}_{\vec{k},s} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_s(\vec{k})}} (b_{\vec{k},s} + b_{-\vec{k},s}^+);$$

$$P_{\vec{k},s} \to \hat{P}_{\vec{k},s} = i\sqrt{\frac{\hbar\omega_s(\vec{k})}{2}} (b_{\vec{k},s}^+ - b_{-\vec{k},s}),$$
(2.33)

где операторы $\hat{A}_{\vec{k},s}$ и $\hat{P}_{\vec{k},s}$ удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$[\hat{A}_{\vec{k},s},\hat{P}_{\vec{k}',s'}] = i\hbar\delta_{\vec{k},\vec{k}'}\delta_{s,s'}, \quad [\hat{A}_{\vec{k},s},\hat{A}_{\vec{k}',s'}] = [\hat{P}_{\vec{k},s},\hat{P}_{\vec{k}',s'}] = 0,$$

а операторы рождения и уничтожения фононов удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$[b_{\vec{k},s}, b_{\vec{k}',s'}^+] = \delta_{\vec{k},\vec{k}'} \delta_{s,s'}; \quad [b_{\vec{k},s}, b_{\vec{k}',s'}] = [b_{\vec{k},s}^+, b_{\vec{k}',s'}^+] = 0.$$

Тогда оператор Гамильтона запишется в виде:

$$\hat{H} = \sum_{\vec{k},s} \hbar \omega_s(\vec{k}) (b^+_{\vec{k},s} b_{\vec{k},s} + 1/2);$$
(2.34)

а оператор смещения атомов из равновесных положений

$$\hat{\xi}_{n,\alpha}^{(s)} = \sqrt{\frac{\hbar}{2Nm_{\alpha}}} \sum_{\vec{k},s} \frac{e_{\alpha,s}(\vec{k})}{\sqrt{\omega_s(\vec{k})}} (b_{\vec{k},s} + b_{-\vec{k},s}^+).$$
(2.35)

2.1.3. Фононы в трехмерном кристалле

Рассмотрим вначале кристаллы, у которых в состав элементарной ячейки входит по одному атому (моноатомные кристаллы). Пусть m - масса атомов и $r_{\vec{n},\alpha}$ ($\alpha = 1, 2, 3$) - три компоненты вектора смещения атома из узла ячейки, определяемый вектором решетки $\vec{n} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$. Тогда кинетическая энергия

$$T = \frac{m}{2} \sum_{n,\alpha} \dot{r}_{\vec{n},\alpha}^2.$$
(2.36)

В трехмерном кристалле число соседей у каждого атома растет пропорционально квадрату расстояния. Поэтому обычно нельзя ограничиться учетом взаимодействия только между ближайшими соседями. В соответствии с этим запишем потенциальную энергию кристалла в гармоническом приближении в виде

$$V = \frac{\gamma}{2} \sum_{\vec{n},\alpha,\vec{m},\beta} V_{\alpha\beta} (\vec{n} - \vec{m}) r_{\vec{n},\alpha} r_{\vec{m},\beta}, \qquad (2.37)$$

где компоненты тензора второго ранга $V_{\alpha\beta}$ удовлетворяют условиям

$$V_{\alpha\beta}(\vec{n}-\vec{m}) = V_{\beta\alpha}(\vec{m}-\vec{n}), \quad \sum_{\vec{n}} V_{\alpha\beta}(\vec{n}-\vec{m}) = 0.$$
(2.38)

Последнее равенство следует из того, что равна нулю суммарная сила, действующая на отдельный атом со стороны всех остальных, если она обусловлена переносом всего кристалла как целого:

$$F_{\vec{m},\beta} = -\frac{\partial V}{\partial r_{\vec{m},\beta}} = -\sum_{\vec{n},\alpha} V_{\alpha\beta}(\vec{n}-\vec{m})r_{\vec{n},\alpha}.$$

При смещении кристалла как целого $r_{\vec{n},\alpha} = r_{\alpha}$ и

$$F_{\vec{m},\beta} = -\sum_{\vec{n},\alpha} V_{\alpha\beta}(\vec{n} - \vec{m})r_{\alpha} = 0$$

и так как r_{α} - произвольны, то равны нулю должны быть коэффициенты при каждом r_{α} . Используем циклические граничные условия, предположив, что в основной области кристалла имеется N элементарных ячеек ($N = N_1 N_2 N_3$),

$$r_{\vec{n},\alpha} = r_{\vec{n}+N\vec{a},\alpha}.$$

В результате получаем набор дискретных значений волнового вектора с компонентами

$$k_{\alpha} = \frac{b_{\alpha} n_{\alpha}}{N_{\alpha}},$$

где $n_{\alpha} = 0 \pm 1, ... \pm N_{\alpha}/2$ с $-\pi \le k_{\alpha}a_{\alpha} < \pi$.

Проведем каноническое преобразование перехода к коллективным переменным

$$r_{\vec{n},\alpha} = \frac{1}{\sqrt{mN}} \sum_{\vec{k}} e_{\alpha}(\vec{k}) A_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{n}}, \qquad (2.39)$$

где введенные переменные обладают следующими свойствами: $A_{\vec{k}} = A^*_{-\vec{k}}$, а $e_{\alpha}(\vec{k}) = e_{\alpha}(-\vec{k})$ - вещественные функции. В результате преобразования получаем:

$$K = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k},\alpha} e_{\alpha}^{2}(\vec{k}) \dot{A}_{\vec{k}} \dot{A}_{-\vec{k}}, \quad V = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k},\alpha,\beta} D_{\alpha\beta}(\vec{k}) e_{\alpha}(\vec{k}) e_{\beta}(\vec{k}) A_{\vec{k}} A_{-\vec{k}},$$
(2.40)

где

$$D_{\alpha\beta}(\vec{k}) = D^*_{\beta\alpha}(\vec{k}) = D^*_{\alpha\beta}(-\vec{k}) = \frac{1}{m} \sum_n V_{\alpha\beta}(\vec{n}) e^{i\vec{k}\vec{n}}$$

- матричные элементы силовой матрицы.

Введем функцию Лагранжа L=T-V.Тогда уравнения Лагранжа

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_{\vec{k},\alpha}} - \frac{\partial L}{\partial q_{\vec{k},\alpha}} = 0.$$

где $q_{\vec{k},\alpha} = e_{\alpha}(\vec{k})A_{-\vec{k}}$, принимают вид:

$$e_{\alpha}(\vec{k})\ddot{A}_{\vec{k}} + \sum_{\beta} D_{\alpha\beta}(\vec{k})e_{\beta}(\vec{k})A_{\vec{k}} = 0.$$

$$(2.41)$$

С помощью подстановки $\ddot{A}_{\vec{k}} = -\omega^2(\vec{k})A_{\vec{k}}$ эти дифференциальные уравнения преобразуются в систему трех алгебраических уравнений относительно неизвестных $e_{\alpha}(\vec{k})$:

$$\omega^2(\vec{k})e_\alpha(\vec{k}) - \sum_\beta D_{\alpha\beta}(\vec{k})e_\beta(\vec{k}) = 0.$$
(2.42)

Характеристическое уравнение

$$|\omega^2(\vec{k})\delta_{\alpha\beta} - D_{\alpha\beta}(\vec{k})| = 0, \qquad (2.43)$$

как условие существования нетривиальных решений системы, задает три корня $\omega_s^2(\vec{k})$ (s = 1, 2, 3) - собственные частоты коллективных возбуждений. Соответствующие им три решения определяют три вектора $\vec{e}_s(\vec{k})$ с компонентами $e_{\alpha,s}(\vec{k})$. Эти векторы взаимно ортогональны, и так как они определяются с точностью до произвольного постоянного множителя, то можно положить

$$\sum_{\alpha} e_{\alpha,s}(\vec{k}) e_{\alpha,s'}(\vec{k}) = \delta_{s,s'}, \qquad (2.44)$$

вводя тем самым требование ортонормированности для $\vec{e_s}(\vec{k}).$ При $\vec{k} \to 0$ матричные элементы

$$D_{\alpha\beta}(\vec{k}) = \frac{1}{m} \sum_{\vec{n}} V_{\alpha\beta}(\vec{n}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{n}},$$

согласно

$$\sum_{\vec{n}} V_{\alpha\beta}(\vec{n} - \vec{m}) = 0,$$

стремятся к нулю. Поэтому предельные значения всех трех частот $\omega_s(\vec{k}) \to 0$ при $\vec{k} \to 0$. Эти решения называются тремя ветвями акустических колебаний.

В кристаллах кубической сингонии один из векторов $\vec{e}_s(\vec{k})$ направлен вдоль вектора \vec{k} . Соответствующие колебания называются продольными. Два других - взаимно перпендикулярны и перпендикулярны \vec{k} . Они определяют ветви поперечных колебаний. В изотропном кристалле частота $\omega_s(\vec{k})$ зависит от направления \vec{k} . При этом две ветви поперечных колебаний $\omega_t(\vec{k})$ имеют одинаковые частоты для каждого \vec{k} . Частота продольной волны $\omega_l(\vec{k})$ обычно выше. В анизотропных кристаллах три решения $\vec{e_s}(\vec{k})$ взаимно ортогональны, однако только для некоторых выделенных направлений в кристалле один из них совпадает с \vec{k} .

В соответствии с тремя решениями компоненты вектора смещения атомов в кристалле будут определяться тремя коллективными переменными $A_{\vec{k},s}$ для каждого вектора \vec{k} :

$$r_{\vec{n},\alpha} = \frac{1}{\sqrt{mN}} \sum_{\vec{k},s} e_{\alpha,s}(\vec{k}) A_{\vec{k},s} e^{i\vec{k}\cdot\vec{n}}, \quad s = 1, 2, 3.$$
(2.45)

При использовании соотношений ортонормированности (2.44) и уравнений (2.42) для $e_{\alpha,s}(\vec{k})$ получим:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k},s} \dot{A}_{\vec{k},s} \dot{A}_{-\vec{k},s}, \quad V = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k},s} \omega_s^2(\vec{k}) A_{\vec{k},s} A_{-\vec{k},s}.$$
 (2.46)

Вводя обобщенные импульсы $P_{\vec{k},s} = \frac{\partial L}{\partial A_{\vec{k},s}} = \dot{A}_{-\vec{k},s}$ и преобразуя с их помощью выражения для кинетической энергии, получим функцию Гамильтона в следующем виде:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k},s} [P_{\vec{k},s} P_{-\vec{k},s} + \omega_s^2(\vec{k}) A_{\vec{k},s} A_{-\vec{k},s}].$$
(2.47)

Проведем процедуру квантования и перехода к оператору Гамильтона:

$$\begin{aligned} A_{\vec{k},s} &\to \hat{A}_{\vec{k},s} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_s(\vec{k})}} (b_{\vec{k},s} + b_{-\vec{k},s}^+), \\ P_{\vec{k},s} &\to \hat{P}_{\vec{k},s} = i\sqrt{\frac{\hbar\omega_s(\vec{k})}{2}} (b_{\vec{k},s}^+ - b_{-\vec{k},s}), \\ H(P_{\vec{k},s}, A_{\vec{k},s}) &\to \hat{H} = \sum_{\vec{k},s} \hbar\omega_s(\vec{k}) (b_{\vec{k},s}^+ b_{\vec{k},s} + 1/2), \end{aligned}$$
(2.48)

где операторы рождения $b^+_{\vec{k},s}$ и $b_{\vec{k},s}$ уничтожения удовлетворяют обычным перестановочным соотношениям для бозе-операторов

$$\begin{bmatrix} b_{\vec{k},s}, b_{\vec{k}',s'}^+ \end{bmatrix} = \delta_{\vec{k},\vec{k}'} \delta_{s,s'}, \quad \begin{bmatrix} b_{\vec{k},s}, b_{\vec{k}',s'} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_{\vec{k},s}^+, b_{\vec{k}',s'}^+ \end{bmatrix} \delta_{\vec{k},\vec{k}'} = 0,$$
48



Рис. 2.7. Закон дисперсии акустических и оптических колебаний в трехмерном кристалле с двумя атомами в элементарной ячейке

а оператор $\hat{n}_{\vec{k},s} = b^+_{\vec{k},s} b_{\vec{k},s}$ характеризует число фононов в каждой ветви *s* колебаний в состояниях $|n_{\vec{k},s}\rangle$, при этом оператор вектора смещения задается соотношением:

$$\hat{\vec{r}}_{n} = \sqrt{\frac{\hbar}{2mN}} \sum_{\vec{k},s} \frac{\vec{e}_{s}(\vec{k})}{\sqrt{\omega_{s}(\vec{k})}} (b_{\vec{k},s} + b^{+}_{-\vec{k},s}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{n}}.$$
 (2.49)

Полученные результаты можно обобщить и на случай кристаллов с ν атомами в элементарной ячейке. Фононный спектр таких кристаллов состоит из 3ν ветвей с частотами $\omega_s(\vec{k})$, $s = 1, ..., 3\nu$. Частоты трех из этих ветвей стремятся к нулю при $\vec{k} \to 0$. Они называются акустическими ветвями. Остальные $3(\nu - 1)$ ветвей колебания называются оптическими. В качестве примера на рис. 2.7. дано графическое представление закона дисперсии акустических и оптических колебаний для трехмерного кристалла с двумя атомами в элементарной ячейке.

Оператор Гамильтона для идеального газа бозе-квазичастиц акустических и оптических фононов многоатомного кристалла принимает вид:

$$\hat{H} = \sum_{\vec{k},s} \hbar \omega_s(\vec{k}) (b^+_{\vec{k},s} b_{\vec{k},s} + 1/2);$$
(2.50)

а операторы смещения атомов в элементарных ячейках характеризуются выражениями

$$\hat{\vec{r}}_{n,\alpha} = \sqrt{\frac{\hbar}{2N}} \sum_{\vec{k},s} \frac{\vec{e}_{\alpha}^{(s)}(\vec{k})}{\sqrt{m_{\alpha}\omega_{s}(\vec{k})}} (b_{\vec{k},s} + b_{-\vec{k},s}^{+}) e^{i\vec{k}\vec{n}},$$
(2.51)

где
$$\sum_{l=1}^{3} \sum_{\alpha=1}^{\nu} e_{\alpha l}^{(s)}(\vec{k}) e_{\alpha l}^{(s')}(\vec{k}') = \delta_{s,s'} \delta_{\vec{k},\vec{k}'}$$
, $\alpha = 1, ...\nu$.

2.1.4. Взаимодействие между фононами

Мы рассмотрели подход к описанию колебаний атомов на языке элементарных возбуждений - фононов в так называемом гармоническом приближении, когда потенциальная энергия колебания атомов содержала только члены, квадратичные по смещениям атомов из положения равновесия. При этом оператор Гамильтона имеет вид:

$$H = \sum_{\vec{k},s} \hbar \omega_s(\vec{k}) (b^+_{\vec{k},s} b_{\vec{k},s} + 1/2).$$
(2.52)

Оператор числа фононов $\hat{n}_{\vec{k},s} = b^+_{\vec{k},s} b^-_{\vec{k},s}$ коммутирует с оператором Гамильтона $[\hat{H}, \hat{n}_{\vec{k},s}] = 0$, поэтому число фононов в каждом состоянии является интегралом движения. Следовательно, в гармоническом приближении фононы независимы и не взаимодействуют между собой.

Такая простая картина нарушается при учете в разложении потенциальной энергии кристалла по степеням смещений из положений равновесия членов кубической и более высоких степеней, то есть

$$W = \frac{1}{3!} \sum V_{\alpha,\beta,\gamma} (\vec{m} - \vec{n}, \vec{l} - \vec{n}) r_{\vec{n},\alpha} r_{\vec{m},\beta} r_{\vec{l},\gamma} + \dots$$
(2.53)

Слагаемые называются ангармоническими поправками. Если в данном выражении заменить смещения $r_{\vec{n},\alpha}$ операторами

$$\hat{r}_{\vec{n},\alpha} = \sqrt{\frac{\hbar}{2mN}} \sum_{\vec{k},s} \frac{e_{s,\alpha}(\vec{k})}{\sqrt{\omega_s(\vec{k})}} \hat{\varphi}_{\vec{k},s} e^{i\vec{k}\cdot\vec{n}}, \qquad (2.54)$$



Рис. 2.8. Диаграммное представление трехфононных процессов: слияния двух фононов в один - а); распада одного фонона на два других - б)

где $\hat{\varphi}_{\vec{k},s} = b_{\vec{k},s} + b^+_{-\vec{k},s}$, то получим оператор ангармонического возмущения

$$\hat{W} = \sum V_{s,s',t}(\vec{k}, \vec{k'}, \vec{q}) \hat{\varphi}_{\vec{k},s} \hat{\varphi}_{\vec{k'},s'} \hat{\varphi}_{-\vec{q},t}, \qquad (2.55)$$

$$V_{s,s',t}(\vec{k},\vec{k'},\vec{q},) = \frac{1}{12} \sqrt{\frac{\hbar^3}{2m^3 N^3 \omega_s \omega_{s'} \omega_t}} \times \\ \times \sum_{\alpha,\beta,\gamma,\vec{n},\vec{m}} V_{\alpha,\beta,\gamma} e_{s,\alpha}(\vec{k}) e_{s',\beta}(\vec{k'}) e_{t,\gamma}(-\vec{q}) e^{i(\vec{k}\vec{n}+\vec{k'}\vec{m})},$$
(2.56)

где $\vec{q} = \vec{k} + \vec{k'} + \vec{g}$, \vec{g} - вектор, который равен нулю, либо такому вектору обратной решетки, при котором волновой вектор \vec{q} остается в первой зоне Бриллюэна. Слагаемые в \hat{W} , соответствующие \vec{q} при $\vec{g} \neq 0$, ответственны за процессы, которые получили название "процессов переброса". Имеется только четыре типа матричных элементов оператора \hat{W} на функциях от чисел заполнения:

и эрмитово сопряженные им матричные элементы.

Первый тип матричных элементов соответствует процессам исчезновения трех фононов, а эрмитово сопряженные им соот-



Рис. 2.9. Иллюстрация процесса переброса при слиянии двух фононов в один

ветствуют процессам рождения трех фононов. Все эти процессы запрещены законами сохранения энергии.

Второй тип матричных элементов описывает процессы слияния двух фононов в один (рис. 2.8, а). Матричные элементы, эрмитово сопряженные, описывают процессы распада одного фонона на два другие (рис. 2.8, б).

Процессы слияния и распада могут происходить только при выполнении закона сохранения энергии

$$\omega_t(\vec{q}) = \omega_s(\vec{k}) + \omega_{s'}(\vec{k}').$$

Если при этом $\vec{q} = \vec{k} + \vec{k}'$, то выполним и закон сохранения квазиимпульсов фононов. Если же осуществляется процесс переброса, то есть

$$\vec{q} = \vec{k} + \vec{k}' + \vec{g}$$

где \vec{g} - вектор обратной решетки, то квазиимпульс не сохраняет-ся.

Таким же образом можно показать, что учет в потенциальной энергии членов четвертого порядка по смещениям атомов приводит к четырехфононным процессам, в которых два фонона рассеиваются друг на друге, или один фонон распадается на три других, или три фонона сливаются в один.

Рисунок 2.9 иллюстрирует явление слияния двух фононов \vec{k}, s и $\vec{k'}, s'$ в один фонон \vec{q}, t при нарушении закона сохранения квазиимпульса (процесс переброса). Пунктиром изображена кривая $\omega_{s'}(\vec{k'})$, соответствующая значению волнового вектора $\vec{k'}$, перенесенная в точку А. Точка В пересечения пунктирий линии с кривой $\omega_t(\vec{q})$ определяет значения $\vec{k'}$ и частот $\omega_{s'}(\vec{k'})$ и $\omega_t(\vec{q})$, для которых выполняется закон сохранения энергии

$$\omega_t(\vec{q}) = \omega_s(\vec{k}) + \omega_{s'}(\vec{k}').$$

При этом $\vec{q} = \vec{k} + \vec{k'} - \frac{2\pi}{a^2}\vec{a}$, где $\frac{2\pi}{a^2}\vec{a}$ - вектор обратной решетки.

Операторы ангармонического возмущения обусловливают тепловое расширение кристаллов и установление термодинамического равновесия среди фононов. Они ответственны за теплопроводность твердых тел. При тепловом возбуждении кристалла в нем рождаются фононы. Они распространяются в кристалле со скоростью звука и переносят тепловую энергию. Поток тепла \vec{J} направлен в область меньших температур и определяется выражением

$$\vec{J} = -\kappa \nabla T,$$

где κ - коэффициент теплопроводности. Если взаимодействие между фононами отсутствует или осуществляется без процессов переброса, то суммарный импульс всех фононов сохраняется. В этом случае фононы будут переносить энергию даже без градиента температур, то есть отсутствует теплосопротивление (~ 1/ κ). Наличие теплосопротивления указывает, что в процессе взаимодействия фононов нарушается закон сохранения импульса, то есть осуществляются процессы переброса. Однако процессы переброса возможны только при взаимодействии фононов с энергией $\hbar\omega$, превышающей некоторую критическую энергию E_0 . При низких температурах среднее число таких фононов ~ $\exp(-E_0/kT)$. Следовательно, при низких температурах теплосопротивление ~ $\exp(-E_0/k_BT)$, а теплопроводность ~ $\exp(E_0/k_BT)$.

Такая температурная зависимость была выявлена экспериментально [115] для кристаллов алмаза ($E_0 \sim 0.38 k_B T_D$) и твердого гелия ($E_0 \sim 0.43 k_B T_D$), где T_D - температура Дебая для соответствующих материалов.

2.2. Фононная теплоемкость твердых тел

В кристалле в каждом квантовом состоянии \vec{k} , *s* может быть возбуждено любое число $n_{\vec{k},s}$ фононов. Следовательно, фононы образуют газ квазичастиц, подчиняющихся статистике Бозе. Из-за взаимодействия фононов, обусловленных ангармоническими эффектами, число фононов в кристалле не сохраняется, и они перераспределяются по разным состояниям так, что наступает тепловое равновесие, соответствующее определенной температуре. Так, среднее число фононов в состоянии равновесия определя-

ется из условия минимума свободной энергии $\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu = 0$

(фононы непрерывно поглощаются и излучаются кристаллической решеткой) и, следовательно, статистические свойства квантового газа фононов характеризуется функцией распределения Бозе-Эйнштейна [60]

$$\langle n_{\vec{k},s} \rangle = \left(\exp \frac{\varepsilon_s(\vec{k}) - \mu}{k_B T} - 1 \right)^{-1}, \qquad (2.58)$$

в которой необходимо использовать значение химического потенциала $\mu = 0.$

Применим полученные соотношения для квазичастиц - фононов к расчету решеточной теплоемкости кристалла, связанной с колебаниями атомов. Состояния фононов характеризуются волновым вектором \vec{k} и заданием ветви колебаний *s*. При этом, если отсчитывать энергию от энергии основного состояния E_0 , операторы энергии и числа фононов будут

$$\hat{H} = \sum_{\vec{k},s} \hbar \omega_s(\vec{k}) b^+_{\vec{k},s} b^-_{\vec{k},s} + \hat{W}, \qquad \hat{N} = \sum_{\vec{k},s} b^+_{\vec{k},s} b^-_{\vec{k},s}, \qquad (2.59)$$

где \hat{W} - оператор ангармонических поправок. Этот оператор вносит малый вклад в энергию фононов; однако он обеспечивает установление термодинамического равновесия в системе и ответственен за несохранение числа фононов. Мы будем учитывать \hat{W} только тем, что в распределении Бозе-Эйнштейна для среднего числа фононов (2.58) положим $\mu = 0$

$$\langle n_{\vec{k},s} \rangle = \left(\exp \frac{\hbar \omega_s(\vec{k})}{k_B T} - 1 \right)^{-1}.$$
 (2.60)

В соответствии с общими выражениями статистической физики для идеального бозе-газа [60] запишем следующее выражение для свободной энергии кристалла

$$F = k_B T \sum_{\vec{k},s} \ln\left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega_s(\vec{k})}{k_B T}\right)\right],$$
(2.61)

в котором мы уже сразу положили $\mu = 0$.

Особенно просто вычисляется свободная энергия для изотропных кристаллов в предельных случаях низких и высоких температур.

А. Низкие температуры.

Предположим, что температура такова, что возбуждаются только фононы акустической ветви с энергией, пропорциональной волновому вектору

$$\hbar\omega_s(\vec{k}) \simeq \hbar u_s k, \quad ak_{max} \approx 0, 1, \tag{2.62}$$

где u_s - скорость звука соответствующей ветви колебаний. По порядку величины $u_s \sim 10^5$ см/сек. Если постоянная решетки $a \approx 10^{-8}$ см, то $\hbar \omega_{max} = \hbar u_s k_{max} \approx 10^{-15}$ эрг. Таким образом, поставленные выше условия удовлетворяются, если температура кристалла меньше 10° К.

При большом числе N элементарных ячеек в кристалле сумму по волновым векторам можно заменить интегралом. В соответствии с

$$\sum_{\vec{k}} \dots = \frac{Nv}{(2\pi)^3} \int \dots d^3k$$

имеем

$$\sum_{\vec{k},s} \dots = \frac{Nv}{(2\pi)^3} \sum_s \int_0^{k_{max}} \dots d^3k = \frac{Nv}{2\pi^2} \sum_s \int_0^{\omega_{max}} \dots \frac{\omega^2 d\omega}{u_s^3}.$$
 (2.63)

Таким образом, формула свободной энергии кристалла принимает вид

$$F = \frac{3Nvk_BT}{2\pi^2\bar{u}^3} \int_0^\infty \ln\left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right)\right] \omega^2 d\omega, \qquad (2.64)$$

где $3\bar{u}^{-3} \equiv \sum_{s} u_s^{-3}$; верхний предел в интеграле принят равным бесконечности, так как большие частоты не дают вклада в интеграл. Вводя новую переменную $x = \hbar \omega / k_B T$ и интегрируя по частям, получаем

$$F = \frac{N \upsilon \pi^2 (k_B T)^4}{30 (\hbar \bar{u})^3}.$$
 (2.65)

Следовательно, полная энергия фононов при температуре T равна

$$E = -k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{k_B T} \right) = \frac{\pi^2 N v (k_B T)^4}{10 (\hbar \bar{u})^3}, \qquad (2.66)$$

а теплоемкость кристалла

$$C_v = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{2\pi^2 k_B N v (k_B T)^3}{5(\hbar \bar{u})^3} \sim T^3.$$
(2.67)

Б. Высокие температуры.

Если выполняется неравенство $\hbar\omega_s(\vec{k}) \ll k_B T$ для всех фононов, то формулу свободной энергии кристалла можно заменить приближенным выражением

$$F \simeq k_B T \sum_{\vec{k},s} \ln\left(\frac{\hbar\omega_s(\vec{k})}{k_B T}\right).$$
(2.68)

В этом случае полная энергия

$$E \simeq 3(N\nu - 1)vk_BT \approx 3N\nu vk_BT, \qquad (2.69)$$

где *v* - число атомов в элементарной ячейке кристалла. Теплоемкость кристалла характеризуется классическим выражением

$$C_v \simeq 3N\nu v k_B, \qquad (2.70)$$

получившим название закона Дюлонга-Пти.

В. Средние температуры.

При средних температурах вычисление свободной энергии фононов с помощью формулы свободной энергии кристалла требует знания детальной зависимости $\omega_s(\vec{k})$ от *s* и \vec{k} . Приближенное вычисление свободной энергии кристалла базируется на следующих упрощениях: а) при вычислении вклада в свободную энергию *F* фононов оптических ветвей колебаний пренебрегают зависимостью их частоты от волнового вектора (приближение Эйнштейна), то есть полагают $\omega_s(\vec{k}) = \omega_{s,0}$, тогда

$$F_{opt} = k_B T N \sum_{s} \ln \left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega_{s,0}}{k_B T}\right) \right], \qquad (2.71)$$

где суммирование распространяется на $3\nu - 3$ ветви оптических колебаний кристалла, содержащего N элементарных ячеек с ν атомами в каждой; б) при вычислении вклада в свободную энергию акустических фононов используют приближение Дебая. Это приближение состоит в том, что энергии фононов трех акустических ветвей колебаний полагаются равными

$$\hbar\omega_s(\vec{k}) = \begin{cases} \bar{u}k, & k \le \omega_{max}/\bar{u}, \\ 0, & k > \omega_{max}/\bar{u}, \end{cases}$$
(2.72)

где \bar{u} - средняя скорость акустических фононов с $3/\bar{u}^3 = (2/u_t^3 + +1/u_l^3)$, а ω_{max} определяется из условия, чтобы полное число фононов, вычисляемое с помощью интеграла

$$\int_{0}^{\omega_{max}} g(\omega)d\omega = \frac{3Nv}{2\pi^2\bar{u}^3} \int_{0}^{\omega_{max}} \omega^2 d\omega = \frac{Nv\omega_{max}^3}{2\pi^2\bar{u}^3},$$
(2.73)

равнялось 3N. Здесь функция $g(\omega)$ - функция распределения частот. Из этого условия получаем

$$\hbar\omega_{max} = k_B T_{max} = \bar{u} \left(\frac{6\pi^2}{v}\right)^{1/3}.$$
(2.74)

Тогда свободная энергия акустических фононов вычисляется с помощью выражения свободной энергии кристалла для низкой

температуры, в котором средняя скорость фононов \bar{u} выражается через ω_{max} :

$$F_{ac} = \frac{9Nvk_BT}{\omega_{max}^3} \int_0^{\omega_{max}} \omega^2 \ln\left[1 - \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right)\right] d\omega.$$
(2.75)

Вводя переменную $x = \hbar \omega / k_B T$ и дебаевскую температуру $T_D = = \hbar \omega_{max} / k_B$, после интегрирования по частям получаем окончательное выражение

$$F_{ac} = Nvk_B T[3\ln(1 - e^{-\xi}) - D(\xi)], \quad \xi \equiv \frac{T_D}{T}, \quad (2.76)$$

где

$$D(\xi) \equiv \frac{3}{\xi^3} \int_0^{\xi} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$
(2.77)

- функция Дебая, имеющая следующие предельные значения:

$$D(\xi) = \begin{cases} 1 - \frac{3}{8}\xi + \frac{1}{20}\xi^2, & \xi \ll 1, \\ \frac{\pi^4}{5\xi^3} + O(e^{-\xi}), & \xi \gg 1. \end{cases}$$
(2.78)

Полная энергия акустических фононов в кристалле

$$E_{ac} = 3Nvk_BTD(\xi) \tag{2.79}$$

и теплоемкость кристалла

$$C_{ac} = 3Nvk_B \left(4D(\xi) - \frac{3\xi}{e^{\xi} - 1} \right), \quad \xi = \frac{T_D}{T}.$$
 (2.80)

При высоких, а также низких температурах относительно T_D для теплоемкости, соответственно, получаем

$$C_{ac} = \begin{cases} 3Nvk_B \left(1 - \frac{1}{20}\xi^2 + \cdots\right), & \xi \ll 1, \\ \frac{12\pi^4 Nvk_B}{5\xi^3} + O(e^{-\xi}), & \xi \gg 1. \end{cases}$$
(2.81)

Простота дебаевского приближения состоит в том, что весь спектр акустических фононов кристалла выражается через один параметр - дебаевскую температуру T_D . В таблице 2.1 приведены значения дебаевской температуры T_D для ряда материалов.

Таблица 2.1. Дебаевские температуры для некоторых

KD	UCT	'алл	TOB.

Кристалл	Pb	Na	Ag	W	Cu	${\rm Fe}$
T_D, K	94.5	160	225	270	339	467
Кристалл	Be	Ge	Si	KBr	NaCl	С, алмаз
T_D, K	1160	366	658	180	320	1850

Полная энергия оптических фононов в кристалле в приближении Эйнштейна

$$E_{opt} = Nvk_BT \sum_{s=1}^{3(\nu-1)} \frac{\sigma_s}{e^{\sigma_s} - 1}, \quad \sigma_s = \frac{\hbar\omega_{s,0}}{k_BT}$$
(2.82)

и теплоемкость кристалла

$$C_{opt} = Nvk_B \sum_{s=1}^{3(\nu-1)} \frac{\sigma_s^2 e^{\sigma_s}}{(e^{\sigma_s} - 1)^2} = Nk_B \sum_{s=1}^{3(\nu-1)} E(\sigma_s), \qquad (2.83)$$

где $E(\sigma_s)$ - функция Эйнштейна.

Функция Эйнштейна характеризуется следующими предельными зависимостями:

$$E(\sigma_s) = \begin{cases} 1 - \frac{\sigma_s^2}{12}, & \sigma_s \ll 1, \\ \sigma_s^2 e^{-\sigma_s}, & \sigma_s \gg 1, \end{cases}$$
(2.84)

а соответственно и вклад оптических фононов в теплоемкость кристалла

$$C_{opt} = Nvk_B \begin{cases} 3(\nu - 1) - \sum_{s=1}^{3(\nu - 1)} \frac{1}{12} \left(\frac{\hbar\omega_{s,0}}{k_B T}\right)^2, & \frac{\hbar\omega_{s,0}}{k_B T} \ll 1, \\ & \sum_{s=1}^{3(\nu - 1)} \left(\frac{\hbar\omega_{s,0}}{k_B T}\right)^2 e^{-\hbar\omega_{s,0}/k_B T}, & \frac{\hbar\omega_{s,0}}{k_B T} \gg 1. \end{cases}$$
(2.85)

Таким образом, в области низких температур $(T_D/T \gg 1)$ вклад оптических фононов в теплоемкость кристалла экспоненциально мал и решеточная теплоемкость кристалла определяется только акустическими фононами, т.е.

$$C_v \sim Nvk_B \left(\frac{T}{T_D}\right)^3.$$
 (2.86)

В области высоких температур ($\hbar \omega_s / k_B T \ll 1$) теплоемкость кристалла характеризуется классическим законом Дюлонга-Пти

$$C_v \simeq 3N\nu v k_B. \tag{2.87}$$

В области средних температур решеточная теплоемкость кристалла определяется аддитивными вкладами акустических (2.80) и оптических (2.83) фононов.

2.3. Уравнение состояния твердых тел

Уравнение состояния устанавливает связь давления P с объемом V и температурой T твердого тела. Выведем уравнение состояния твердых тел рассматривая для упрощения одноатомные кристаллы в дебаевском приближении.

Наиболее прямой путь получения уравнения состояния состоит в вычислении свободной энергии кристалла F(T, V), т.к. тогда термодинамическое соотношение

$$P = -\left(\frac{\partial F(T,V)}{\partial V}\right)_T \tag{2.88}$$

как раз и будет задавать искомое уравнение состояния. Применим каноническое распределение Гиббса, согласно которому термодинамический потенциал свободной энергии F характеризуется простой связью со статистической суммой Z

$$F = -k_B T \ln Z. \tag{2.89}$$

Рассмотрение колебаний атомов в гармоническом приближении приводит к системе невзаимодействующих квазичастиц - фононов с энергией

$$\varepsilon_{\vec{q},s} = \hbar \omega_{\vec{q},s} (n_{\vec{q},s} + 1/2),$$
 (2.90)

где волновой вектор \vec{q} принимает N значений, равным числу элементарных ячеек в кристалле, число ветвей колебаний s = 1, 2, 3для одноатомных кристаллов, $n_{\vec{q},s}$ - число фононов в состоянии (\vec{q}, s) , которое может принимать любое значение, вплоть до бесконечности. Тогда статистическую сумму для системы фононов можно представить в виде

$$Z = \prod_{\vec{q},s} Z_{\vec{q},s}(\omega_{\vec{q},s}); \qquad (2.91)$$

с

$$Z_{\vec{q},s} = \sum_{n_{\vec{q},s}=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega_{\vec{q},s}}{k_B T}(n_{\vec{q},s} + \frac{1}{2})} = \frac{e^{-\frac{\hbar\omega_{\vec{q},s}}{2k_B T}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega_{\vec{q},s}}{k_B T}}}.$$
 (2.92)

В результате свободная энергия характеризуется выражением

$$F = -k_B T \ln Z = -k_B T \sum_{\vec{q},s} \ln \frac{e^{-\frac{\hbar \omega_{\vec{q},s}}{2k_B T}}}{1 - e^{-\frac{\hbar \omega_{\vec{q},s}}{k_B T}}}.$$
 (2.93)

От суммирования по волновым векторам и ветвям колебаний можно перейти к интегрированию по частотам колебаний, вводя функцию распределения частот колебаний $g(\omega)$ в дебаевском приближении, согласно выражениям (2.72) и (2.73). В результате

$$F = -k_B T \int_{0}^{\omega_{max}} \ln \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_T}}} g(\omega) d\omega =$$

$$= -k_B T \frac{3V}{2\pi^2 \bar{u}^3} \int_{0}^{\omega_{max}} \omega^2 \ln \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}} d\omega.$$
(2.94)

Вводя переменную $x = \hbar \omega / k_B T$ и дебаевскую температуру $T_D = \hbar \omega_{max} / k_B$, при использовании соотношения (2.74), дающим для T_D соотношение

$$T_D = \frac{\hbar \bar{u}}{k_B} \left(6\pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3},$$

61

получаем

$$F = -9Nk_BT \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_{0}^{T_D/T} x^2 \ln \frac{e^{-\frac{x}{2}}}{1 - e^{-x}} dx =$$

$$= \frac{9NkT_D}{8} + 9Nk_BT \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_{0}^{T_D/T} x^2 \ln (1 - e^{-x}) dx.$$
(2.95)

Вводя обозначение $F_0 = 9Nk_BT_D/8$ для свободной энергии кристалла при T = 0 и проводя интегрирование по частям, получаем последовательно выражения

$$F = F_0 + 3Nk_B T \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \left\{ \left(\frac{T_D}{T}\right)^3 \ln\left(1 - e^{-T_D/T}\right) - \int_0^{\frac{T_D}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \right\} =$$
$$= F_0 + 3Nk_B T \ln\left(1 - e^{-T_D/T}\right) - 3Nk_B T \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} =$$
$$= F_0 + 3Nk_B T \left[\ln\left(1 - e^{-T_D/T}\right) - \frac{1}{3}D\left(\frac{T_D}{T}\right)\right],$$
(2.96)

где согласно выражению (2.77) введена $D(T_D/T)$ - функция Дебая.

Так как в полученном выражении для свободной энергии кристалла зависимость от объема V заключена в параметре T_D , то для определения давления в соответствии с (2.88) применим операцию промежуточного дифференцирования по T_D в виде

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial T_D}\right)_{T,N} \left(\frac{\partial T_D}{\partial V}\right)_N = \\ = \left[-\left(\frac{\partial F_0}{\partial T_D}\right) - 3Nk_B \left(\frac{T}{T_D}\right) D\left(\frac{T_D}{T}\right)\right] \left(\frac{\partial T_D}{\partial V}\right),$$
(2.97)

при

$$\frac{\partial T_D}{\partial V} = -\frac{1}{3} \frac{T_D}{V}.$$
(2.98)

В результате получаем уравнение состояния кристалла

$$P = \frac{3Nk_BT_D}{8V} + \frac{Nk_BT}{V}D\left(\frac{T_D}{T}\right) = P_0 + P_T,$$
 (2.99)

где первый член P_0 от температуры не зависит, а зависящая от температуры составляющая давления P_T определяется функцией Дебая, характеризующаяся следующей асимптотической зависимостью

$$D\left(\frac{T_D}{T}\right) = \begin{cases} 1, & T \gg T_D\\ \frac{\pi^4}{5} \left(\frac{T}{T_D}\right)^3, & T \ll T_D. \end{cases}$$
(2.100)

Выведем из уравнения состояния так называемое *coomнowe*ние Грюнайзена. Введем в рассмотрение параметр Грюнайзена

$$\gamma_G = -\frac{\partial \ln T_D}{\partial \ln V} = -\frac{\partial \ln \omega_{max}}{\partial \ln V}, \qquad (2.101)$$

который с учетом (2.98) равен просто $\gamma_G = 1/3$.

В соответствии с выражением (2.79) удельная энергия акустических фононов характеризуется выражением

$$E_T = 3Nk_B T D\left(\frac{T_D}{T}\right). \tag{2.102}$$

Тогда соотношение (2.97) можно записать в виде

$$P = P_0 + \frac{\gamma_G E_T}{V}, \qquad (2.103)$$

которое будучи продиф
ференцированным по температуре Tс учетом, что удельная тепло
емкость

$$c_V = \left(\frac{\partial E_T}{\partial T}\right)_V$$

дает следующее уравнение

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\gamma_G c_V}{V}.$$
 (2.104)
63

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V} = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P}}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T}},$$
(2.105)

и введем коэффициент теплового расширения

$$\alpha = \frac{1}{3V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

и коэффициент изотермической сжимаемости

$$K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T.$$

В результате уравнение (2.104) с учетом термодинамического тождества и введенных термодинамических коэффициентов примет вид

$$3V\alpha = \gamma_G K_T c_V, \qquad (2.106)$$

которое и получило название соотношения Грюнайзена. Оно характеризует требование, что отношение $V\alpha/(K_T c_V)$ должно не зависеть от температуры для твердых тел.

2.4. Фононы в ионных кристаллах

2.4.1. Макроскопическая теория оптических ветвей колебаний

Большинство диэлектриков относится к ионным кристаллам. В таких кристаллах кулоновская энергия играет главную роль во взаимодействиях ионов на больших расстояниях. На малых расстояниях экспоненциально возрастает отталкивание замкнутых электронных оболочек ионов, обусловленное обменным взаимодействием. Суммарный электрический заряд каждой ячейки кристалла равен нулю. Отклонения ионов из положений равновесия приводят к появлению упругих и электрических сил, возвращающих их в положения равновесия. При длинноволновых акустических колебаниях ионы, входящие в состав одной элементарной ячейки, смещаются одинаково, ее электрическая нейтральность не нарушается и в колебаниях участвуют только упругие силы. Поэтому акустические колебания в ионных кристаллах существенно не отличаются от акустических колебаний атомов в ковалентных кристаллах. Однако оптические колебания, связанные с относительным перемещением электрически заряженных ионов, обладают рядом особенностей.

С целью упрощения будем рассматривать кубические кристаллы, содержащие по два иона в элементарной ячейке. К таким кристаллам относятся NaCl, CsCl, ZnS и другие. Будем исследовать только длинноволновые ($ka \ll 1$) элементарные возбуждения. Относительно таких возбуждений кристаллы кубической сингонии изотропны. При исследовании длинноволновых возбуждений кристалл можно рассматривать как непрерывную среду и использовать макроскопическое описание. Такая макроскопическая теория длинноволновых оптических колебаний в ионных кристаллах была развита в работе [152].

Оптические длинноволновые колебания в ионных кристаллах, содержащих по два иона в элементарной ячейке, соответствуют смещениям $\vec{R}_+ - \vec{R}_-$ решеток положительных ионов относительно отрицательных. Такое относительное движение характеризуется приведенной массой $\mu = m_+m_-/(m_++m_-)$. Если v - объем элементарной ячейки, то $\rho = \mu/v$ - плотность приведенной массы.

Введем вектор смещения

$$\vec{\xi} = \frac{\vec{R}_{+} - \vec{R}_{-}}{\sqrt{\rho}}.$$
(2.107)

Тогда плотность кинетической энергии относительного движения ионов:

$$T = \frac{\bar{\xi}^2}{2},$$
 (2.108)

а плотность потенциальной энергии упругих сил

$$V_{\xi} = \frac{\omega^2}{2} \vec{\xi}^2.$$
 (2.109)

В ионных кристаллах наряду с упругими силами, пропорциональными смещениям $\vec{F} = -\omega^2 \vec{\xi}$, существенную роль играют

электрические дальнодействующие взаимодействия между ионами. Смещения ионов из равновесных положений создают электрическую поляризацию, последняя вызывает появление поля, которое в свою очередь взаимодействует с ионами. Удельная поляризация \vec{P} обусловлена как смещением ионов, так и внутренней поляризацией ионов (смещение электронов относительно ядер) под влиянием электрического поля. Поэтому в общем виде можно написать

$$\vec{P} = \gamma_1 \vec{\xi} + \gamma_2 \vec{E}, \qquad (2.110)$$

где γ_1, γ_2 - некоторые параметры.

Плотность потенциальной энергии, связанная с поляризацией, будет определяться выражением:

$$V_P = -\int_{0}^{\vec{E}} \vec{P} d\vec{E} = -\gamma_1 \vec{\xi} \vec{E} - \frac{1}{2} \gamma_2 \vec{E}^2.$$
(2.111)

Плотность полной потенциальной энергии

$$V = V_{\xi} + V_P = \frac{1}{2} (\omega^2 \xi^2 - 2\gamma_1 \vec{E} \vec{\xi} - \gamma_2 \vec{E}^2).$$
 (2.112)

В результате, уравнение движения примет следующий вид:

$$\ddot{\vec{\xi}} = -\omega^2 \vec{\xi} + \gamma_1 \vec{E}. \tag{2.113}$$

Часть удельной поляризации, обусловленная только внутренней поляризуемостью ионов, равна

$$P_{\infty} = \gamma_2 \vec{E}.$$

С другой стороны, эту же величину можно определить формулой

$$\vec{P}_{\infty} = \frac{\varepsilon_{\infty} - 1}{4\pi} \vec{E}$$

через диэлектрическую проницаемость кристалла ε_{∞} при частотах, меньших частот собственных колебаний электронов в ионах (~ $10^{15}c^{-1}$), но больших частот колебаний ионов (~ $10^{13}c^{-1}$).

Сравнивая находим

$$\gamma_2 = \frac{\varepsilon_\infty - 1}{4\pi}.$$

Для определения параметра γ_1 примем, что в статическом поле $\vec{E_0}$ согласно уравнению движения (2.113) ионы смещаются на величину $\vec{\xi_0} = \gamma_1 \vec{E_0} / \omega^2$, при этом в соответствии с (2.110) возникает удельная поляризация:

$$\vec{P}_0 = (\frac{\gamma_1^2}{\omega^2} + \gamma_2)\vec{E}_0.$$
(2.114)

Сравнивая это значение с удельной поляризацией, выраженной через диэлектрическую проницаемость ε_0 в статическом поле

$$\vec{P}_0 = \frac{\varepsilon_0 - 1}{4\pi} \vec{E}_0,$$

получаем

$$\gamma_1 = \omega \sqrt{\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{4\pi}}.$$

Исследуем теперь собственные длинноволновые оптические колебания ионов (то есть колебания без внешних сил), соответствующих определенному значению \vec{k} ($\vec{k}a \ll 1$). В изотропной среде такие колебания подразделяются на продольные $\xi_t ||\vec{k}| \ll 1$ поперечные $\xi_t \perp \vec{k}$. Если не учитывать запаздывания взаимодействия, переносимого поперечным электрическим полем \vec{E}_t , то при поперечных колебаниях $\vec{E}_t = 0$ и уравнение движения, а также решение для них принимает вид:

$$\ddot{\vec{\xi}}_t + \omega^2 \vec{\xi}_t = 0, \quad \to \quad \vec{\xi}_t = \vec{\xi}_t(0) e^{-i\omega_t t}, \quad \omega = \omega_t.$$
(2.115)

Таким образом, частота ω_t собственных поперечных колебаний ионов (без учета запаздывания взаимодействия) определяется только упругими силами. Для продольных колебаний ионов векторы $\vec{\xi_l}, \vec{P_l}, \vec{E_l}$ параллельны и уравнения для них принимают вид:

$$\vec{P}_{l} = \gamma_{1}\vec{\xi_{l}} + \gamma_{2}\vec{E}_{l},
\ddot{\vec{\xi}_{l}} + \omega_{t}^{2}\vec{\xi_{l}} - \gamma_{1}\vec{E}_{l} = 0.$$
(2.116)

Средняя плотность электрических зарядов ρ_{ch} в кристалле равна нулю, поэтому из уравнения электростатики $div\vec{D} = 4\pi\rho_{ch}$ получаем $div(\vec{E} + 4\pi\vec{P}) = 0$. Для продольных составляющих из этого равенства следует, что $\vec{E_l} + 4\pi\vec{P_l} = 0$. С помощью уравнений, связывающих $\vec{P_l}$ и $\vec{E_l}$ с $\vec{\xi_l}$, можно исключить из уравнения движения поле $\vec{E_l}$ и получить уравнение собственных продольных колебаний ионов:

$$\vec{\xi}_l + \omega_l^2 \vec{\xi}_l = 0, \quad \to \quad \vec{\xi}_l = \vec{\xi}_l(0) e^{-i\omega_l t},$$
 (2.117)

где

$$\omega_l^2 = \omega_t^2 + \frac{4\pi\gamma_1^2}{1+4\pi\gamma_2^2} = \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty}\omega_t^2.$$
(2.118)

Таким образом, частоты длинноволновых продольных и поперечных оптических собственных колебаний связаны в ионных кристаллах простым соотношением

$$\omega_l = \omega_t \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty}},\tag{2.119}$$

которое известно как соотношение Лиддена-Сакса-Теллера.

Рассмотрим теперь вынужденные колебания ионов кристалла под влиянием внешнего поперечного поля $E_{\omega}(t) \sim exp(-i\omega t)$. В этом случае уравнение движения приобретает вид:

$$\ddot{\vec{\xi}} + \omega_t^2 \vec{\xi} = \gamma_1 \vec{E}_\omega(t). \tag{2.120}$$

Положив $\vec{\xi} = \vec{\xi}_0 exp(-i\omega t)$, получим решение для вынужденных колебаний

$$\vec{\xi}_{\omega} = \frac{\gamma_1}{\omega_t^2 - \omega^2} \vec{E}_{\omega}(t).$$
(2.121)

Теперь удельная поляризация, возникающая под влиянием внешнего поля $\vec{E}_{\omega}(t)$ частоты ω , характеризуется выражением:

$$\vec{P}_{\omega}(t) = \gamma_1 \vec{\xi}_{\omega}(t) + \gamma_2 \vec{E}_{\omega}(t) = (\frac{\gamma_1^2}{\omega_t^2 - \omega^2} + \gamma_2) \vec{E}_{\omega}(t).$$
(2.122)

C другой стороны, удельная поляризация определяется диэлектрической проницаемостью $\varepsilon(\omega)$:

$$\vec{P}_{\omega}(t) = \frac{\varepsilon(\omega) - 1}{4\pi} \vec{E}_{\omega}(t). \qquad (2.123)$$

Сравнивая (2.122) и (2.123), получаем при использовании полученных выше выражений для γ_1 и γ_2 :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty})\omega_t^2}{\omega_t^2 - \omega^2} = \frac{\varepsilon_{\infty}(\omega_l^2 - \omega^2)}{\omega_t^2 - \omega^2}.$$
 (2.124)



Рис. 2.10. Зависимость диэлектрической проницаемости ионного кристалла ε , квадратов показателя преломления n^2 и коэффициента поглощения κ^2 от частоты

Из данного соотношения следует, что нуль диэлектрической проницаемости соответствует собственным частотам продольных колебаний, а полюс - частотам поперечных колебаний. На рис. 2.10 графически представлена зависимость диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\omega)$ ионного кристалла от частоты ω . При частотах $\omega < \omega_t$ и $\omega > \omega_l$ диэлектрическая проницаемость $\varepsilon(\omega) > 0$, а в интервале частот $\omega_t < \omega < \omega_l$ диэлектрическая проницаемость кристалла $\varepsilon(\omega) < 0$.

Диэлектрическая проницаемость с помощью уравнения Максвелла определяет закон прохождения электромагнитных волн через кристалл. В кристалле плоская волна частоты ω имеет вид: $\vec{E}(\vec{r},t) = \vec{E}_0 exp[i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)]$, где волновой вектор \vec{k} зависит от частоты посредством равенства

$$\vec{k^2} = \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(\omega). \tag{2.125}$$

Полагая $\vec{k} = \vec{k}_1 + i \vec{k}_2$ и вводя показатель преломления $n(\omega)$ и

коэффициент поглощения $\kappa(\omega)$ с помощью соотношения

$$(\vec{k}_1 + i\vec{k}_2)^2 = \frac{\omega^2}{c^2}(n + i\kappa)^2$$
(2.126)

из (2.125) получаем, что

$$n^2 - \kappa^2 = \varepsilon(\omega), \quad n\kappa = 0.$$
 (2.127)

Следовательно, при $\varepsilon>0$ и $\kappa=0$

$$n(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)},$$

поэтому плоская волна распространяется с вещественным волновым вектором (область прозрачности)

$$k_1 = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon(\omega)}, \quad k_2 = 0.$$
 (2.128)

При $\varepsilon(\omega) < 0, n = 0, \kappa = \sqrt{-\varepsilon(\omega)}$ плоская волна распространяется с мнимым волновым вектором

$$k_1 = 0, \quad k_2 = \frac{\omega}{c}\sqrt{-\varepsilon(\omega)},$$

то есть в области частот $\omega_t < \omega < \omega_l$, при которых $\varepsilon(\omega) < 0$ при прохождении электромагнитной волны в кристалле ее амплитуда экспоненциально уменьшается (область поглощения).

2.4.2. Макроскопическая теория поляритонов

При исследовании характеристик поперечных оптических фононов в ионных кристаллах мы учитывали только статическое кулоновское взаимодействие между ионами. Запаздывающее взаимодействие переносится поперечными электромагнитными волнами, которые порождаются при поперечных оптических колебаниях ионов. Взаимодействие квантов свободного электромагнитного поля - фотонов и фононов поперечных оптических колебаний особенно велико, когда их энергии почти равны. В этих условиях стационарным состоянием кристалла отвечают "смесь" состояний фононов и фотонов. Эти новые элементарные возбуждения были названы *поляритонами*. Макроскопическая теория поляритонов в изотропных средах может быть развита, если при исследовании поперечных колебаний ионов мы сохраним поперечное поле:

$$\ddot{\vec{\xi}}_t + \omega_t^2 \vec{\xi}_t = \gamma_1 \vec{E}_t, \quad \vec{P}_t = \gamma_1 \vec{\xi}_t + \gamma_2 \vec{E}_t$$
(2.129)

и дополним их уравнениями Максвелла

$$rot\vec{H} = \frac{1}{c}(\dot{\vec{E}}_t + 4\pi\dot{\vec{P}}_t), \quad rot\vec{E}_t = -\frac{\vec{H}}{c},$$

$$div\vec{H} = 0, \quad div(\vec{E}_t + 4\pi\vec{P}_t) = 0,$$
(2.130)

связывающими поперечные поля \vec{H} , \vec{E}_t с поперечной удельной поляризацией \vec{P}_t .

Так как для поперечных колебаний $\vec{H} \perp (\vec{E} || \vec{P} || \vec{\xi}_t) \perp \vec{k}$, то решение уравнений будем искать в виде

$$\frac{E_x}{E_{x0}} = \frac{P_x}{P_{x0}} = \frac{\xi_x}{\xi_{x0}} = \frac{H_y}{H_{y0}} = exp[i(kz - \omega t)].$$
 (2.131)

Тогда получим систему уравнений:

$$(\omega_t^2 - \omega^2)\xi_x + \gamma_1 E_x = 0, \quad kH_y = \frac{\omega}{c}(E_x + 4\pi P_x),$$

$$P_x = \gamma_1\xi_x + \gamma_2 E_x, \quad kE_x = \frac{\omega}{c}H_y.$$
(2.132)

Условие нетривиальной разрешимости этой системы сводится к равенству:

$$\frac{c^2k^2}{\omega^2} = 4\pi(\gamma_2 + \frac{\gamma_1^2}{\omega_t^2 - \omega^2}) + 1.$$
 (2.133)

Подставляя $\gamma_1 = \omega_t \sqrt{\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{4\pi}}$ и $\gamma_2 = \frac{\varepsilon_\infty - 1}{4\pi}$, получим

$$\frac{c^2k^2}{\omega^2} = \frac{\varepsilon_{\infty}(\omega_l^2 - \omega^2)}{\omega_t^2 - \omega^2}.$$
(2.134)

Правая часть этого равенства совпадает с диэлектрической проницаемостью кристалла $\varepsilon(\omega)$. Уравнение позволяет вычислить значение волнового вектора \vec{k} распространяющейся электромагнитной волны определенной частоты ω . С другой стороны, разрешая это уравнение относительно ω

$$\varepsilon_{\infty}\omega^4 - \omega^2(\varepsilon_{\infty}\omega_l^2 + k^2c^2) + k^2c^2\omega_t^2 = 0, \qquad (2.135)$$
определим частоты новых элементарных возбуждений - поляритонов как функцию вещественного волнового вектора \vec{k}

$$\omega_{1,2}^2 = \frac{\varepsilon_0 \omega_t^2 + c^2 k^2 \pm \sqrt{(\omega_t^2 \varepsilon_0 + c^2 k^2)^2 - 4\omega_t^2 c^2 k^2 \varepsilon_\infty}}{2\varepsilon_\infty} \qquad (2.136)$$

при использовании $\omega_t^2/\omega_l^2 = \varepsilon_\infty/\varepsilon_0.$ При малых значениях $k~(k\ll \frac{\omega\sqrt{\varepsilon_0}}{c})$ два решения принимают вил:

$$\omega_1^2(k) \simeq \frac{c^2 k^2}{\varepsilon_0}, \quad \omega_2^2(k) \simeq \omega_t^2 \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty} + c^2 k^2 (\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0}) = \\ = \omega_l^2 + c^2 k^2 (\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0}).$$
(2.137)

При больших значениях k $(k \gg \frac{\omega\sqrt{\varepsilon_0}}{c})$, но еще удовлетворяющих условию макроскопического описания $ka \ll 1$

$$\omega_1^2 \simeq \omega_t^2, \quad \omega_2^2 \simeq \frac{c^2 k^2}{\varepsilon_\infty} + \omega_l^2 - \omega_t^2 \simeq \frac{c^2 k^2}{\varepsilon_\infty}.$$
 (2.138)

Таким образом, имеются две ветви элементарных возбуждений поляритонов: первая ветвь с частотами, лежащими в интервале $0 < \omega_1(\vec{k}) < \omega_t,$ и вторая ветвь с частотами в интервале $\omega_l \le \omega_2(\vec{k}) < \infty.$

При больших значениях к возбуждения первой ветви совпадают с поперечными фононами, а второй - с фотонами в среде с диэлектрической проницаемостью ε_{∞} . Однако в окрестности значений $k = \omega_t \sqrt{\varepsilon_0}/c$ поляритоны представляют собой весьма сложную "смесь" фотонов и фононов. В области прозрачности при малых k первая ветвь поляритонов представляет собой фотоны в кристалле с диэлектрической проницаемостью ε_0 . На рисунке 2.11 представлено графическое изображение закона дисперсии для поляритонов.

Поляритонные возбуждения являются стационарными электромагнитными волнами внутри кристалла. Энергия этих волн включает и энергию поляризационных колебаний кристалла. Первая поляритонная ветвь описывает фотоны с $\omega < \omega_t$, а вторая фотоны с $\omega > \omega_l$.

В рассмотренном случае не учитывалась дисперсия поперечных фононов. Также следует иметь в виду, что формула (2.124)



Рис. 2.11. Зависимости частот двух ветвей поляритонных колебаний от волнового вектора и квадратов показателя преломления n^2 и коэффициента поглощения κ^2 от частоты

справедлива только вне области поглощения ($\omega \neq \omega_t$). Поэтому найденные поляритонные ветви соответствуют электромагнитным волнам в кристалле в области прозрачности. При учете конечного времени жизни поперечных фононов и поляритонные состояния будут обладать конечным временем жизни.

Необходимо также учитывать, что макроскопическая диэлектрическая проницаемость определена только для кристаллов достаточно больших размеров по сравнению с длиной электромагнитного излучения. Поэтому о поляритонных состояниях можно говорить только в случае кристаллов, размеры которых больше длины волны излучения.

В предыдущих рассуждениях предполагалось, что электромагнитное поле находится в кристалле и не покидает его. Это справедливо только для кристаллов, окруженных идеальными зеркалами, или имеющими бесконечные размеры. Из кристаллов конечных размеров электромагнитное поле излучается. Это приводит к дополнительному сокращению времени жизни поляритонов.

2.4.3. Квантовая теория поляритонов

представляют собой элементарные возбуждения Поляритоны ионных кристаллов, в которых участвуют поперечное электромагнитное поле и относительные смещения ионов. Смешения ионов из положений равновесия создают в кристалле поляризацию. Кроме того, поляризация кристалла возникает и при закрепленных ионах при смещении их электронов относительно ядер. Эта электронная поляризация кристалла в области частот колебаний ионов характеризуется диэлектрической проницаемостью ε_{∞} . Мы учтем электронную поляризацию, если будем считать, что электромагнитные волны распространяются в кристалле как в непрерывной среде с диэлектрической проницаемостью ε_{∞} . Следовательно, их скорость, в отличие от скорости света в пустоте c, будет равна $c/\sqrt{\varepsilon_{\infty}}$.

Чтобы провести квантование такого поля, рассмотрим плотность функции Лагранжа

$$L_f = \frac{1}{8\pi} (\varepsilon_{\infty} \vec{E}^2 - \vec{H}^2), \qquad (2.139)$$

где \vec{E} и \vec{H} - напряженности электрического и магнитного полей, которые выражаются через векторный потенциал \vec{A} с помощью равенств

$$\vec{E} = -\frac{1}{c}\dot{\vec{A}}, \quad \vec{H} = rot\vec{A}, \quad div\vec{A} = 0.$$
 (2.140)

Записывая уравнение Лагранжа в виде

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial L_f}{\partial \vec{A}} - \frac{\partial L_f}{\partial \vec{A}} = 0$$
(2.141)

с учетом, что

$$\frac{\partial L_f}{\partial \vec{A}} = -\frac{1}{4\pi} rotrot \vec{A},$$

получим первое уравнение Максвелла

$$\frac{\varepsilon_{\infty}}{c}\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = rot\vec{H}.$$
(2.142)

Три других уравнения Максвелла следуют автоматически из равенств (2.140)

$$\frac{1}{c}\frac{\partial \dot{H}}{\partial t} = -rot\vec{E}, \quad div\vec{H} = 0, \quad div\vec{E} = 0.$$
(2.143)

Из (2.142) и (2.140) находим уравнение для векторного потенциала

$$\ddot{\vec{A}} - \frac{c^2}{\varepsilon_{\infty}} \nabla^2 \vec{A} = 0.$$
(2.144)

Согласно (2.139) обобщенный импульс \vec{B} , сопряженный векторному потенциалу \vec{A} , определяется выражением

$$\vec{B} = \frac{\partial L_f}{\partial \vec{A}} = \frac{\varepsilon_{\infty}}{4\pi c^2} \dot{\vec{A}}.$$
(2.145)

Функция Гамильтона электромагнитного поля в кристалле, выраженная через векторный потенциал и обобщенный импульс, принимает вид

$$H_f = \frac{1}{8\pi} \int (\varepsilon_{\infty} \vec{E}^2 + \vec{H}^2) d^3 r = \int \left(\frac{2\pi c^2}{\varepsilon_{\infty}} \vec{B}^2 + \frac{1}{8\pi} (rot\vec{A})^2\right) d^3 r.$$
(2.146)

Будем полагать, что кристалл кубической сингонии с постоянной решетки *a* имеет форму куба с ребром L = Na и объемом $V = L^3$. На электромагнитное поле, заключенное в кристалле, и на смещения ионов накладываются циклические граничные условия. Тогда можно провести фурье-преобразования

$$\vec{A}(\vec{r},t) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{q},\alpha} \vec{e}_{\alpha}(\vec{q}) A_{\vec{q},\alpha}(t) e^{i\vec{q}\vec{r}}, \quad A_{\vec{q},\alpha} = A^*_{-\vec{q},\alpha}, \qquad (2.147)$$

$$\vec{B}(\vec{r},t) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{q},\alpha} \vec{e}_{\alpha}(\vec{q}) B_{\vec{q},\alpha}(t) e^{-i\vec{q}\vec{r}}, \quad B_{\vec{q},\alpha} = B^{*}_{-\vec{q},\alpha}, \qquad (2.148)$$

где компоненты волнового вектора \vec{q} пробегают бесконечный ряд дискретных значений

$$q_i = \frac{2\pi n_i}{L}, \quad i = 1, 2, 3; \quad n_i = 0, \pm 1, \pm 2, ...,$$
 (2.149)

 $ec{e}_{lpha}(ec{q})$ - единичные векторы поляризации волн, удовлетворяющие условиям

$$\vec{q}\vec{e}_{\alpha} = 0, \quad \vec{e}_{\alpha}\vec{e}_{\beta} = \delta_{\alpha,\beta}, \quad \alpha,\beta = 1,2.$$
 (2.150)

Векторный потенциал (2.147) удовлетворяет уравнению (2.144), если $A_{\vec{q},\alpha}(t)$ изменяются во времени по гармоническому закону

$$A_{\vec{q},\alpha}(t) = A_{\vec{q},\alpha}(0)e^{-i\omega_{\vec{q}}t}, \quad \omega_{\vec{q}}^2 = \frac{c^2}{\varepsilon_{\infty}}\vec{q}^2.$$
(2.151)

Переход к квантовому описанию состоит в замене $A_{\vec{q},\alpha}$ и $B_{\vec{q},\alpha}$ операторами, удовлетворяющими перестановочным соотношениям

$$[\hat{A}_{\vec{q},\alpha},\hat{B}_{\vec{q}',\alpha'}] = i\hbar\delta_{\vec{q}\vec{q}'}\delta_{\alpha\alpha'}.$$

В представлении чисел заполнения операторы $\hat{A}_{\vec{q},\alpha}$ и $\hat{B}_{\vec{q},\alpha}$ выражаются через бозе-операторы рождения $a^+_{\vec{q},\alpha}$ и уничтожения $a_{\vec{q},\alpha}$ элементарных возбуждений электромагнитного поля (фотонов)

$$\hat{A}_{\vec{q},\alpha} = \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega_{\vec{q}}\varepsilon_{\infty}}} (a_{\vec{q},\alpha} + a_{\vec{q},\alpha}^+), \quad \hat{B}_{\vec{q},\alpha} = i\sqrt{\frac{\hbar\omega_{\vec{q}}\varepsilon_{\infty}}{8\pi c^2}} (a_{\vec{q},\alpha}^+ - a_{\vec{q},\alpha}).$$
(2.152)

При этом

 $[a_{\vec{q},\alpha}, a^+_{\vec{q}',\alpha'}] = \delta_{\vec{q},\vec{q}'} \delta_{\alpha,\alpha'}, \quad [a_{\vec{q},\alpha}, a_{\vec{q}',\alpha'}] = 0.$

Проведя преобразования (2.152) в (2.147) и (2.148), получим операторы векторного потенциала и сопряженного к нему обобщенного импульса

$$\hat{\vec{A}}(\vec{r},t) = \sum_{\vec{q},\alpha} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_{\vec{q}}\varepsilon_{\infty}}} \vec{e}_{\alpha}(\vec{q}) e^{i\vec{q}\vec{r}} (a_{\vec{q},\alpha} + a^+_{-\vec{q},\alpha}),$$

$$\hat{\vec{B}}(\vec{r},t) = \sum_{\vec{q},\alpha} i \sqrt{\frac{\hbar\omega_{\vec{q}}\varepsilon_{\infty}}{8\pi c^2 V}} \vec{e}_{\alpha}(\vec{q}) e^{-i\vec{q}\vec{r}} (a^+_{\vec{q},\alpha} - a_{-\vec{q},\alpha}).$$
(2.153)

Переходя в (2.146) к операторам (2.153), интегрируя по объему кристалла и учитывая равенство

$$[\vec{q}\vec{e}_{\alpha}(\vec{q})][\vec{q}\vec{e}_{\alpha'}(\vec{q})] = \vec{q}^2\delta_{\alpha\alpha'},$$

получим гамильтониан электромагнитного поля в кристалле

$$\hat{H} = \sum_{\vec{q},\alpha} \hbar \omega_{\vec{q}} \left(a^+_{\vec{q},\alpha} a_{\vec{q},\alpha} + \frac{1}{2} \right).$$
(2.154)

Оператор напряженности электрического поля

$$\vec{E}(\vec{r},t) = i \sum_{\vec{q},\alpha} \sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_{\vec{q}}}{V\varepsilon_{\infty}}} \vec{e}_{\alpha}(\vec{q}) e^{i\vec{q}\vec{r}} (a_{\vec{q},\alpha} - a_{\vec{q},\alpha}^{+})$$
(2.155)

получается из (2.140) при переходе к операторам (2.153). В изотропной среде электромагнитные волны поперечны и взаимодействуют они только с поперечной поляризацией кристалла. Пусть \vec{P} - вектор удельной поляризации, обусловленной только смещением ионов из положений равновесия. Тогда плотность энергии взаимодействия поля поперечной поляризации с полем напряженности \vec{E} будет

$$U_{int} = -\vec{P}\vec{E}.$$
 (2.156)

Пренебрегая дисперсией частот ω_t поперечных оптических колебаний, можно записать плотность кинетической и потенциальной энергии поля поляризации кристалла в виде

$$T = \frac{1}{2}\beta \dot{\vec{P}}^2, \quad U = \frac{1}{2}\beta \omega_t^2 \vec{P}^2.$$
(2.157)

Параметры β и ω_t , входящие в (2.157), будут определены ниже.

Итак, плотность функции Лагранжа для поля поляризации кристалла, взаимодействующего с электромагнитным полем, согласно (2.157) и (2.156) определяется выражением

$$L_P = \frac{1}{2}\beta(\dot{\vec{P}}^2 - \omega_t^2 \vec{P}^2) + \vec{P}\vec{E}.$$
 (2.158)

С помощью (2.158) находим уравнения Лагранжа для поля поляризации

$$\beta(\ddot{\vec{P}} + \omega_t^2 \vec{P}) = \vec{E}.$$
(2.159)

Таким образом, в отсутствие поля \vec{E} собственные колебания вектора поляризации удовлетворяют уравнению

$$\ddot{\vec{P}} + \omega_t^2 \vec{P} = 0,$$

из которого следует, что величина ω_t является собственной частотой поперечных колебаний поляризации. В статическом поле $\vec{E} = \vec{E}_0$ согласно (2.159) при смещении ионов возникает поляризация

$$\vec{P}_0 = \frac{\vec{E}_0}{\beta \omega_t^2}$$

Если ε_0 - диэлектрическая проницаемость кристалла в статическом поле, то удельная поляризация $\vec{P_0}$ определяется также равенством

$$\vec{P}_0 = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{4\pi} \vec{E}_0.$$

Сравнивая эти два выражения, находим

$$\beta = \frac{4\pi}{\omega_t^2(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)}.$$
(2.160)

Плотность функции Лагранжа электромагнитного поля и поперечной поляризации равна сумме (2.139) и (2.158), то есть

$$L = \frac{1}{8\pi} \left[\frac{\varepsilon_{\infty}}{c^2} \dot{\vec{A}}^2 - (rot\vec{A})^2 \right] + \frac{1}{2\beta} (\dot{\vec{P}}^2 - \omega_t^2 \vec{P}^2) - \frac{1}{c} \vec{P} \dot{\vec{A}}.$$
 (2.161)

Сопряженные импульсы \vec{B} и $\vec{\Pi}$ к векторному потенциалу \vec{A} и поляризации \vec{P} определяются по общим правилам

$$\vec{B} = \frac{\partial L}{\partial \dot{\vec{A}}} = \frac{\varepsilon_{\infty}}{4\pi c^2} \dot{\vec{A}} - \frac{1}{c} \vec{P}, \quad \vec{\Pi} = \frac{\partial L}{\partial \dot{\vec{P}}} = \beta \dot{\vec{P}}.$$
(2.162)

Следовательно, плотность энергии

$$E = \frac{1}{8\pi} \left\{ \frac{\varepsilon_{\infty}}{c^2} \dot{\vec{A}}^2 + (rot\vec{A})^2 \right\} + \frac{1}{2}\beta(\dot{\vec{P}}^2 + \omega_t^2\vec{P}^2).$$
(2.163)

Чтобы облегчить переход к квантовому описанию, надо в этом выражении обобщенные скорости заменить с помощью (2.162) обобщенными импульсами. Тогда получим полную функцию Гамильтона при интегрировании по объему кристалла

$$H = H_f + H_p + H_{int}, (2.164)$$

где

$$H_f = \int d^3r \left[\frac{2\pi c^2}{\varepsilon_{\infty}} \vec{B}^2 + \frac{(rot\vec{A})^2}{8\pi} \right], \qquad (2.165)$$

$$H_p = \frac{v}{2\beta} \sum_n \left[\vec{\Pi}_n^2 + \beta^2 \omega_t^2 \vec{P}_n^2 \right], \qquad (2.166)$$

$$H_{int} = \frac{4\pi cv}{\varepsilon_{\infty}} \sum_{n} \vec{B}(n)\vec{P}_{n}, \qquad (2.167)$$

где v - объем элементарной ячейки кристалла; \vec{P}_n , $\vec{\Pi}_n$ - значения удельной поляризации и сопряженного к ней импульса для *n*-й ячейки кристалла.

Выражение (2.165) совпадает с (2.146). Как было показано выше, заменяя \vec{A} и \vec{B} операторами (2.153), мы преобразуем его в оператор Гамильтона (2.154). Функция Гамильтона поля поляризации (2.166) преобразуется в оператор Гамильтона

$$\hat{H}_p = \sum_{\vec{k},\alpha} \hbar \omega_l \left(b^+_{\vec{k},\alpha} b^-_{\vec{k},\alpha} + \frac{1}{2} \right)$$
(2.168)

при замене \vec{P}_n и $\vec{\Pi}_n$ операторами

$$\hat{\vec{P}}_n = \sqrt{\frac{\hbar}{2\beta V\omega_l}} \sum_{\vec{k},\alpha} \vec{e}_\alpha(\vec{k}) e^{i\vec{k}\vec{n}} (b_{\vec{k},\alpha} + b^+_{-\vec{k},\alpha}), \qquad (2.169)$$

$$\hat{\vec{\Pi}}_{n} = i \sqrt{\frac{\hbar\beta\omega_{l}}{2V}} \sum_{\vec{k},\alpha} \vec{e}_{\alpha}(\vec{k}) e^{-i\vec{k}\vec{n}} (b^{+}_{\vec{k},\alpha} - b_{-\vec{k},\alpha}).$$
(2.170)

В (2.168)-(2.170) суммирование выполняется по всем N значениям вектора \vec{k} , лежащим в первой зоне Бриллюэна и по двум значениям α , характеризующим две возможные поляризации поперечных колебаний ионов. Наконец, переходя в (2.167) к операторам (2.153) и (2.169), получим оператор взаимодействия поля поляризации и электромагнитного поля

$$\hat{H}_{int} = \sum_{\vec{k},\alpha} \hbar D_{\vec{k}} (a_{-\vec{k},\alpha} - a^+_{\vec{k},\alpha}) (b_{\vec{k},\alpha} + b^+_{-\vec{k},\alpha}), \qquad (2.171)$$

где

$$D_k = -D_k^* = -\frac{i}{2}\sqrt{\frac{\omega_t \omega_{\vec{q}}(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)}{\sqrt{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty}}}, \quad \vec{k} = \vec{q}.$$
 (2.172)

Из (2.171) следует, что фотоны с волновыми векторами \vec{q} , лежащими вне первой зоны Бриллюэна, не взаимодействуют с фононами оптических поперечных колебаний ионов в кристалле. Опуская энергии нулевых колебаний и часть оператора \hat{H}_f с векторами \vec{q} , не попадающими в первую зону Бриллюэна, можно записать оператор Гамильтона системы взаимодействующих поперечных оптических фононов и фотонов в виде

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k},\alpha} \hat{H}_{\vec{k},\alpha}, \qquad (2.173)$$
79

где

$$\hat{H}_{\vec{k},\alpha} = \hbar \omega_{\vec{k}} (a^+_{\vec{k},\alpha} a_{\vec{k},\alpha} + a^+_{-\vec{k},\alpha} a_{-\vec{k},\alpha}) + \hbar \omega_l (b^+_{\vec{k},\alpha} b_{\vec{k},\alpha} + b^+_{-\vec{k},\alpha} b_{-\vec{k},\alpha}) - \\ -D_k [(a^+_{\vec{k},\alpha} - a_{-\vec{k},\alpha})(b_{\vec{k},\alpha} + b^+_{-\vec{k},\alpha}) + (a^+_{-\vec{k},\alpha} - a_{\vec{k},\alpha})(b_{-\vec{k},\alpha} + b^+_{\vec{k},\alpha})].$$

$$(2.174)$$

В изотропных кристаллах $\omega_{\vec{k}}$ и D_k не зависят от индекса поляризации α , ниже для упрощения записи мы будут этот индекс опускать.

Диагонализация оператора (2.174) осуществляется каноническим преобразованием к новым бозе-операторам

$$\beta_{\mu} = u_{\mu_1} a_{\vec{k}} + u_{\mu_2} b_{\vec{k}} - v_{\mu_1} a^+_{-\vec{k}} - v_{\mu_2} b^+_{-\vec{k}}, \quad \mu = 1, 2, \qquad (2.175)$$

где $u_{\mu i}$ и $v_{\mu i}$ - четыре вещественные четные функции \vec{k} , которые выбираются так, чтобы оператор (2.174) принял вид

$$\hat{H}_{\vec{k}} = \sum_{\mu=1}^{2} \hbar \omega_{\mu}(\vec{k}) \beta_{\mu}^{+} \beta_{\mu} + E_{0}$$
(2.176)

и операторы β_{μ} удовлетворяли бозевским перестановочным соотношениям

$$[\beta_{\mu}, \beta_{\mu'}^+] = \delta_{\mu\mu'}.$$
 (2.177)

Подставив (2.175) и (2.177) и учтя коммутацию операторов фононов с операторами фотонов, получим систему уравнений

$$\sum_{l=1}^{2} (u_{\mu l} u_{\mu' l} - v_{\mu l} v_{\mu' l}) = \delta_{\mu \mu'}.$$
 (2.178)

Значения $\hbar\omega_{\mu}$ в (2.176) для каждого \vec{k} в первой зоне Бриллюэна соответствуют энергии новых элементарных возбуждений поляритонов.

Для определения $\hbar \omega_{\mu}$ вычислим коммутатор $[\beta_{\mu}, \hat{H}_{\vec{k}}]$ двумя способами:

а) подставим в коммутатор значение (2.176), тогда

$$[\beta_{\mu}, \hat{H}_{\vec{k}}] = \hbar \omega_{\mu}(\vec{k}) \beta_{\mu}; \qquad (2.179)$$

б) подставим в коммутатор значения (2.174) и (2.175), тогда

$$\frac{1}{\hbar}[\beta_{\mu}, \hat{H}_{\vec{k}}] = [u_{\mu 1}\omega_{\vec{k}} + D_k(u_{\mu 2} + v_{\mu 2})]a_{\vec{k}} + [u_{\mu 2}\omega_l - D_k(u_{\mu 1} - v_{\mu 1})]b_{\vec{k}} + [v_{\mu 1}\omega_{\vec{k}} - D_k(u_{\mu 2} + v_{\mu 2})]a_{-\vec{k}}^+ + [v_{\mu 1}\omega_l - D_k(u_{\mu 1} - v_{\mu 1})]b_{-\vec{k}}^+.$$
(2.180)

Сравнивая (2.179) с (2.180) при учете (2.175), находим систему уравнений

$$(\omega_{\mu} - \omega_{\vec{k}})u_{\mu 1} = D_k(u_{\mu 2} + v_{\mu 2}), \quad (\omega_{\mu} + \omega_{\vec{k}})v_{\mu 1} = D_k(u_{\mu 2} + v_{\mu 2}), (\omega_{\mu} - \omega_l)u_{\mu 2} = D_k(v_{\mu 1} - u_{\mu 1}), \quad (\omega_{\mu} + \omega_l)v_{\mu 2} = D_k(u_{\mu 1} - v_{\mu 1}).$$

$$(2.181)$$

Из этих уравнений следуют равенства

$$v_{\mu 1} = \frac{\omega_{\mu} - \omega_{\vec{k}}}{\omega_{\mu} + \omega_{\vec{k}}} u_{\mu 1}, \quad v_{\mu 2} = \frac{\omega_l - \omega_{\mu}}{\omega_l + \omega_{\mu}} u_{\mu 2},$$

позволяющие исключить $v_{\mu 1}$ и $v_{\mu 2}$. Таким образом, получаем систему двух однородных уравнений

$$(\omega_{\mu} - \omega_{\vec{k}})(\omega_{\mu} + \omega_{l})u_{\mu 1} - 2\omega_{l}D_{k}u_{\mu 2} = 0,$$

$$2\omega_{\vec{k}}D_{k}u_{\mu 1} + (\omega_{\mu} + \omega_{\vec{k}})(\omega_{\mu} - \omega_{l})u_{\mu 2} = 0.$$
(2.182)

Условие разрешимости этой системы сводится к уравнению

$$\omega^4 - \omega^2 \left(\omega_l^2 + \frac{c^2 k^2}{\varepsilon_\infty} \right) + \frac{\omega_t^2 c^2 k^2}{\varepsilon_\infty} = 0, \qquad (2.183)$$

определяющему две ветви новых элементарных возбуждений

$$\omega_{\mu}^{2}(\vec{k}) = \frac{1}{2\varepsilon_{\infty}} \bigg[\omega_{t}^{2}\varepsilon_{0} + c^{2}k^{2} \pm \sqrt{(\varepsilon_{0}\omega_{t}^{2} + c^{2}k^{2})^{2} - 4\omega_{t}^{2}c^{2}k^{2}\varepsilon_{\infty}} \bigg].$$
(2.184)

Эти значения в точности совпадают с решениями (2.136), полученными в классической теории.

Решая уравнение (2.183) относительно c^2k^2 при фиксированной частоте ω , определим диэлектрическую проницаемость кристалла

$$\varepsilon(\omega) \equiv \frac{c^2 k^2}{\omega^2} = \frac{\varepsilon_{\infty}(\omega_l^2 - \omega_2)}{\omega_l^2 - \omega^2},$$
(2.185)

характеризующую отклик кристалла на внешнее воздействие. Выражение (2.185) имеет смысл и для частот ω , лежащих в области ($\omega_t \leq \omega \leq \omega_t$) в спектре поляритонов. В этой области k является чисто мнимым и определяет закон убывания амплитуды плоской волны частоты ω при ее прохождении в кристалле. При учете (2.119) диэлектрическая проницаемость (2.185) преобразуется к виду

$$\varepsilon(\omega) \equiv \frac{c^2 k^2}{\omega^2} = \frac{\omega_t^2(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)}{\omega_t^2 - \omega^2} + \varepsilon_\infty.$$
(2.186)

2.5. Определение спектра колебаний решетки с помощью рассеяния нейтронов

Для исследования колебаний атомов в твердых телах широко используется рассеяние медленных (энергия меньше 0,025 эВ) нейтронов. Длина волны таких нейтронов меньше $2 \cdot 10^{-8}$ см, то есть сравнима с расстояниями между ядрами в твердом теле (~ 10^{-8} см), поэтому в рассеянии наблюдаются интерференционные эффекты, обусловленные согласованным рассеянием нейтронов на многих ядрах. Интерференция особенно значительна в кристаллах одноизотопных ядер, не имеющих спина.

Если в состав кристалла входят ядра с разным изотопным составом или ядра, имеющие отличный от нуля спин, то часть рассеяния будет некогерентной (*изотопная и спиновая некогерентности*).

В этом параграфе будут даны основы теории когерентного рассеяния на кристаллах одноизотопного состава с одним ядром в элементарной ячейке. Более полная теория изложена в обзорах [160,209] и монографиях [9,40,41,74].

Оператор взаимодействия медленного нейтрона массы μ с кристаллом, состоящим из атомов одноизотопного элемента с нулевым спином, можно записать в виде

$$\hat{V}(\vec{r}) = -\frac{2\pi\hbar^2 A}{\mu} \sum_{n} \delta(\vec{r} - \vec{R}_n), \qquad (2.187)$$

где А - амплитуда рассеяния медленного нейтрона ядром;

$$\vec{R}_{\vec{n}} = \vec{n} + \vec{\xi}_{\vec{n}}$$
82

- радиус-вектор, определяющий положение ядра вблизи узла \vec{n} ;

$$\vec{\xi}_{\vec{n}} = \sum_{\vec{q},s} \sqrt{\frac{\hbar}{2MN\omega_s(\vec{q})}} \vec{e}_s(\vec{q}) [b_{\vec{q}s} e^{i\vec{q}\vec{n}} + b_{\vec{q}s}^+ e^{-i\vec{q}\vec{n}}]$$
(2.188)

- оператор смещения ядра атома из узла *й* решетки.

Когерентное рассеяние нейтронов кристаллом может быть либо упругим, либо неупругим. Обозначим начальное и конечное состояния нейтрона плоскими волнами

$$\varphi_a(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_a\vec{r}}, \quad \varphi_b(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_b\vec{r}}, \quad (2.189)$$

нормированными на один нейтрон в единице объема. При упругом рассеянии энергия нейтрона не изменяется, то есть

$$\frac{\hbar^2}{2\mu}(k_b^2 - k_a^2) = 0. (2.190)$$

При неупругом рассеянии нейтрона в кристалле возникает или исчезает один или несколько фононов. Поэтому энергия нейтрона меняется в соответствии с законом сохранения энергии. Например, при поглощении нейтроном одного фонона должно выполняться равенство

$$\frac{\hbar^2}{2\mu}(k_b^2 - k_a^2) = \hbar\omega_s(\vec{q}), \quad \vec{k}_b = \vec{k}_a + \vec{q}, \quad (2.191)$$

а при испускании - равенство

$$\frac{\hbar^2}{2\mu}(k_a^2 - k_b^2) = \hbar\omega_s(\vec{q}), \quad \vec{k}_b = \vec{k}_a - \vec{q}.$$
(2.192)

Начальное $|a\rangle$ и конечное $|b\rangle$ состояния системы, состоящей из нейтрона и кристалла в первом приближении, можно записать в виде

$$|a\rangle = \varphi_a(\vec{r}) \prod_{\vec{q},s} |n_{\vec{q}s}\rangle, \quad |b\rangle = \varphi_b(\vec{r}) \prod_{\vec{q},s} |n'_{\vec{q}s}\rangle, \tag{2.193}$$

где $|n_{\vec{q}s}\rangle$ - волновая функция колебательного состояния с $n_{\vec{q}s}$ фононами ветви s и с волновым вектором \vec{q} .

В борновском приближении вероятность перехода в единицу времени из начального состояния в конечное состояние под влиянием возмущения определяется золотым правилом Ферми

$$\frac{dw_{ba}}{dt} = \frac{2\pi}{\hbar} \overline{|\langle b|\hat{V}|a\rangle|^2} \, d\rho, \qquad (2.194)$$

где $d\rho = \mu k_b/(8\pi^3\hbar^2)$ - плотность числа конечных состояний на единицу телесного угла рассеянного нейтрона. Черта над матричным элементом означает, что результат усредняется по возможным начальным состояниям колебаний решетки. Разделив $d\omega_{ba}/dt$ на плотность потока падающих частиц $\hbar k_a/\mu$, получим дифференциальное сечение рассеяния в единицу телесного угла.

При упругом рассеянии состояние колебаний решетки не меняется, поэтому матричный элемент, входящий в (2.194), принимает вид

$$|\langle b|\hat{V}|a\rangle| = -\frac{2\pi\hbar^2 A}{\mu} \sum_{\vec{n}} e^{i\vec{Q}\vec{n}} |\langle \Phi_a|e^{i\vec{Q}\vec{\xi}_{\vec{n}}}|\Phi_a\rangle|, \qquad (2.195)$$

где

$$\Phi_a = \prod_{\vec{q},s} |n_{\vec{q}s}\rangle, \quad \vec{Q} \equiv \vec{k}_a - \vec{k}_b.$$
(2.196)

Учитывая равенство

$$\langle n_s | e^{\alpha b_s + \beta b_s^+} | n_s \rangle = \exp\left[-\alpha \beta \left(n_s + \frac{1}{2}\right)\right],$$

следующее из операторного тождества

$$\exp \alpha b_s + \beta b_s^+ = \exp\left(-\frac{1}{2}\alpha\beta\right) \exp \beta b_s^+ \exp \alpha b_s,$$

можно после подстановки выражений из (2.188) и (2.196) в (2.195) преобразовать данный матричный элемент к виду

$$|\langle \Phi_a | e^{i\vec{Q}\vec{\xi}_{\vec{n}}} | \Phi_a \rangle|^2 = \exp\left(-2W\right), \qquad (2.197)$$

где

$$W = \sum_{\vec{q},s} \left(\bar{n}_{\vec{q}s} + \frac{1}{2} \right) (\vec{e}_s(\vec{q})\vec{Q})^2 \frac{\hbar}{2MN\omega_s(\vec{q})},$$

$$\bar{n}_{\vec{q}s} = \left[\exp \frac{\hbar\omega_{\vec{q}s}}{k_BT} - 1 \right]^{-1}.$$

$$84$$
(2.198)

Учитывая (2.197), имеем

$$\overline{|\langle b|\hat{V}|a\rangle|^2} = \left|\frac{2\pi\hbar A}{\mu}\right|^2 e^{-2W} \left|\sum_{\vec{n}} e^{i\vec{Q}\vec{n}}\right|^2.$$
(2.199)

При $N \to \infty$ имеет место равенство

$$\left|\sum_{\vec{n}} e^{i\vec{Q}\vec{n}}\right|^2 = \frac{(2\pi)^3 N}{V} \delta(\vec{k}_b - \vec{k}_a + \vec{g}), \qquad (2.200)$$

где \vec{g} - вектор обратной решетки.

Подставив (2.199) в (2.194), при учете (2.200) получаем окончательное выражение

$$\frac{dw_{ba}}{dt} = \frac{\hbar k_b N}{\mu V} |A|^2 e^{-2W} \delta(\vec{k}_b - \vec{k}_a + \vec{g}).$$
(2.201)

Множитель $\exp(-2W)$ называется фактором Дебая - Валлера. Он зависит от температуры и свойств кристалла и приводит к ослаблению упругого когерентного рассеяния для всех углов рассеяния $\theta \neq 0$. Величина W возрастает с ростом угла рассеяния, энергии нейтрона и температуры кристалла. При температуре кристалла, близкой к дебаевской, $W \sim \frac{\mu}{M}$, где M - масса ядра рассеивателя. Следовательно, для тяжелых ядер $\exp(-W) \sim 1$ и смещение ядер из положений равновесия существенно не влияет на интенсивность когерентного рассеяния.

Функция (2.201) имеет резкие максимумы в направлении векторов рассеяния, удовлетворяющих условиям Брегга:

$$\vec{k}_b - \vec{k}_a = \vec{g}, \quad |\vec{k}_b| = |\vec{k}_a|.$$
 (2.202)

Условия Брегта выполняются всегда для рассеяния вперед ($\vec{g} = 0$). Поскольку рассеянием называют отклонение нейтронов от первоначального направления, то случай $\vec{g} = 0$ следует исключать. Для кристаллов конечных размеров дельта-функция в (2.201) должна быть заменена функцией, имеющей максимум с конечной угловой шириной, по порядку величины равной $(k_a L)^{-2}$, где L - средние линейные размеры кристалла.

Условия Брегга (2.202) можно также записать в виде

$$\sin\frac{\theta}{2} = \frac{1}{2} \left| \frac{\vec{g}}{\vec{k}} \right|_{85} 2d\sin\frac{\theta}{2} = \lambda, \qquad (2.203)$$

где θ - угол рассеяния, $d = 2\pi/|\vec{g}|$ - расстояние между брегговскими плоскостями. Вклад в рассеяние дают только значения $|\vec{g}|$, удовлетворяющие неравенствам

$$|\vec{g}| < 2|\vec{k}| \quad \lambda \le 2d.$$

Нейтроны с длиной волны, превышающей удвоенное наибольшее расстояние между кристаллическими плоскостями, проходят кристалл, не рассеиваясь в стороны. На этом свойстве основано действие фильтров, обрезающих в проходящем пучке нейтронов коротковолновую область спектра. В качестве фильтров берутся мелкокристаллические вещества, обладающие малым поглощением нейтронов и только когерентным рассеянием. Часто используют окись бериллия (d = 4, 4A) и графит (d = 6, 7A).

При неупругом рассеянии нейтрона с поглощением одного фонона, наряду с законом сохранения энергии (2.191) должен выполняться закон сохранения импульсов

$$\vec{k}_b - \vec{k}_a = \vec{g} + \vec{q}.$$
 (2.204)

Если однофононное когерентное рассеяние можно экспериментально выделить из многофононного, то, измеряя энергию рассеяния при разных углах рассеяния, можно с помощью (2.191) и (2.192) определить закон дисперсии $\omega_s(\vec{q})$.

Используя (2.204) и условие периодичности фононных частот $\omega_s(\vec{q}) = \omega_s(\vec{q} + \vec{g}),$ преобразуем (2.191) к виду

$$(k_b^2 - k_a^2) = \frac{2\mu}{\hbar} \omega_s (\vec{k}_b - \vec{k}_a).$$
(2.205)

Для данного начального вектора \vec{k}_a для каждой ветви колебаний *s* уравнение (2.205) описывает в *k*-пространстве поверхность S_s , которую называют *поверхностью рассеяния*. Для нейтронов, рассеянных при испускании фонона, уравнение (2.205) заменяется уравнением

$$(k_a^2 - k_b^2) = \frac{2\mu}{\hbar} \omega_s (\vec{k}_a - \vec{k}_b).$$
 (2.206)

Это уравнение не имеет решений при $|\vec{k}_a|$, меньшем некоторого критического значения \vec{k}_1 . Согласно (2.204) это значение должно удовлетворять неравенству

$$\begin{aligned} |\vec{k}_1| \le \pi |\vec{g}_0|, \\ 86 \end{aligned}$$

где \vec{g}_0 - наименьший вектор обратной решетки. Вероятность рассеяния нейтрона с рождением или поглощением одного фонона пропорциональна

$$\frac{1}{\omega_s^2(\vec{q})} |(\vec{k}_b - \vec{k}_a)\vec{e}_s(\vec{q})|^2.$$

Кривая распределения нейтронов по энергии при неупругом когерентном рассеянии в данном направлении обладает тремя максимумами, соответствующих частотам фононов трех ветвей колебаний.

При наличии нескольких беспорядочно расположенных в решетке изотопов или ядер, обладающих спином, рассеяние частично происходит на каждом ядре независимо (некогерентно). При некогерентном рассеянии закон сохранения импульсов не выполняется. Энергия нейтрона не зависит от угла рассеяния. Из естественных элементов почти целиком некогерентно рассеивают кристаллы ванадия и водорода [204]. Среди металлических элементов почти полное когерентное рассеяние дает алюминий [118].

Если магнитный момент оболочки атома не равен нулю, то взаимодействие между магнитным моментом нейтрона и магнитным моментом атома приводит к дополнительному рассеянию, которое называют *магнитным рассеянием*. Изучение магнитного рассеяния нейтронов дает ценнейшие сведения о магнитной структуре вещества [40].

2.6. Контрольные вопросы

1. Каков закон дисперсии акустических фононов в длинноволновом приближении? Физический смысл коэффициента при зависимости частоты акустического фонона от волнового вектора.

2. Как зависит энергетический спектр фононов от размерности системы и числа атомов в элементарной ячейке?

3. Почему оптические ветви колебаний получили такое название? Обосновать.

4. Основные принципы введения взаимодействия фононов в твердых телах. Какие свойства твердых тел обусловлены эффектами взаимодействия фононов? 5. Выделить основные отличительные свойства фононного спектра в ионных кристаллах от фононного спектра в ковалентных и молекулярных кристаллах. Дать определение поляритона.

6. Как связана диэлектрическая проницаемость ионного кристалла с собственными частотами оптических колебаний атомов?

7. Каковы особенности частотного диапазона, в котором диэлектрическая проницаемость ионного кристалла отрицательна?

Глава 3

Плазменные волны в твердых телах. Плазмоны

3.1. Плазменные колебания в металлах и полупроводниках как коллективное движение электронов

Рассмотрим элементарные возбуждения, связанные с коллективным движением электронов относительно ионов в твердых телах. Эти элементарные возбуждения обусловлены кулоновским взаимодействием между электронами и положительными ионами. Им соответствуют продольные волны, которые получили название плазменных волн. Кванты плазменных волн называют *плазмонами*.

Плазменные колебания возникают в металлах и полупроводниках, то есть в твердых телах, имеющих слабо связанные с ионами электроны. В основном состоянии электроны полностью компенсируют положительный заряд ионов и каждая элементарная ячейка кристалла нейтральна. Пусть n_0 - среднее число электронов в единице объема кристалла, соответствующее такому нейтральному состоянию. Отклонение электронной плотности n от среднего значения n_0 приводит к нарушению нейтральности и появлению электрических сил, восстанавливающих равновесие. Так возникают колебания плотности электронов относительно среднего значения n_0 .

В простейшей теории плазменных колебаний в твердых телах дискретное распределение положительных ионов заменяется однородно распределенным положительным зарядом с плотностью, равной средней плотности заряда электронов n_0 . Такая модель твердого тела называется моделью "желе". Валентные электроны и электроны проводимости рассматриваются как электронный газ, разрежения и сжатия которого относительно среднего значения приводят к продольным колебаниям. Плотность электронов в твердом теле порядка 10^{23} см⁻³. При большой плотности электронов кинетическая энергия их "нулевого движения" (T = 0) значительно превышает энергию теплового движения, поэтому последнее не принимается во внимание.

3.1.1. Длинноволновое приближение. Плазмоны

Рассмотрим длинноволновые плазменные колебания в изотропном кристалле. Для длинноволновых колебаний электроны можно рассматривать как непрерывную среду. Изменение электронной плотности относительно среднего значения n_0 можно записать в виде:

$$\delta n(r,t) = n(\vec{r},t) - n_0 = n_0 div \vec{R}(\vec{r},t), \qquad (3.1)$$

где $\vec{R}(\vec{r},t)$ - вектор малого смещения электронного газа из своего нормального положения. Изменение плотности электронов нарушает нейтральность. Появляется электростатический потенциал $\varphi(\vec{r},t)$, удовлетворяющий уравнению Пуассона:

$$\nabla^2 \varphi(\vec{r}, t) = 4\pi e n_0 div \vec{R}(\vec{r}, t). \tag{3.2}$$

Если *m* - масса электрона, то кинетическая энергия смещений электронов

$$T = \frac{mn_0}{2} \int \dot{\vec{R}}^2(\vec{r}, t) d^3r.$$
 (3.3)

Потенциальная энергия, возникающая при смещении электронов, будет слагаться из изменения упругой и электростатической энергий:

$$U = \frac{1}{2} \int [\gamma (div\vec{R})^2 - e\delta n\varphi] d^3r, \qquad (3.4)$$

где γ - модуль упругости электронного газа без учета влияния заряда электронов. Мы рассматриваем только продольные смещения, то есть полагаем $rot \vec{R} = 0$. В приближении модели "желе" на сдвиговые волны не действуют какие-либо восстанавливающие силы, поскольку такие волны не изменяют локальной нейтральности системы. Поэтому поперечные собственные колебания отсутствуют. Продольные волны вызывают разрежения и сжатия в электронном газе, нарушая тем самым его нейтральность и вводя в действие мощные кулоновские силы, восстанавливающие нейтральность. Собственные частоты продольных колебаний, называемые плазменными частотами, - это довольно высокие частоты.

Пусть кристалл имеет форму куба со стороной L = Na и объемом $V = L^3$. Введем циклические граничные условия $\vec{R}(\vec{r}) = \vec{R}(\vec{r} + N\vec{a})$. Тогда волновые функции электронов проводимости (валентных электронов)

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\vec{k}\vec{r}), \qquad (3.5)$$

где компоненты k_i характеризуются значениями $2\pi n_i/N$ ($n_i = 0, \pm 1, .. \pm N/2$), образуют полную ортонормированную систему функций. Разложим смещение $\vec{R}(\vec{r},t)$ по этой системе ортонормированных функций:

$$\vec{R}(\vec{r},t) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{k}} \vec{e}(\vec{k}) A_{\vec{k}}(t) e^{i\vec{k}\vec{r}}.$$
(3.6)

Здесь $\vec{e}(\vec{k})$ - единичный вектор продольной поляризации, удовлетворяющий условиям:

$$\vec{e}^2(\vec{k}) = 1, \ \vec{e}(\vec{k}) = \vec{e}(-\vec{k}), \ \vec{k} || \vec{e}.$$
 (3.7)

Из условия вещественности смещений вытекает равенство $A_{\vec{k}} = A^*_{-\vec{k}}$. Тогда

$$div\vec{R}(\vec{r},t) = \frac{i}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{k}} (\vec{k}\vec{e}(\vec{k})) A_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}}.$$
 (3.8)

Разложим и электрический потенциал по ортонормированной системе функций

$$\varphi(\vec{r},t) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{k}} \varphi_{\vec{k}}(t) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}.$$
(3.9)

Из уравнения Пуассона (3.2) при этом получаем

$$\varphi_0 = 0, \quad \varphi_{\vec{k}} = -\frac{4\pi i n_0 e}{k^2} (\vec{k} \vec{e}(\vec{k})) A_{\vec{k}}, \quad k \neq 0.$$
(3.10)
91

При учете данных соотношений потенциальная энергия преобразуется к виду

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} (\gamma k^2 + 4\pi e^2 n_0^2) A_{\vec{k}} A_{-\vec{k}}, \qquad (3.11)$$

а кинетическая энергия

$$T = \frac{mn_0}{2} \sum_{\vec{k}} \dot{A}_{\vec{k}} \dot{A}_{-\vec{k}}$$
(3.12)

(используется соотношение $\frac{1}{V}\int e^{i(\vec{k}+\vec{k'})\vec{r}}d^3r = \delta_{\vec{k},-\vec{k'}}$). Тогда уравнения Лагранжа

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial L}{\partial \dot{A}_{-\vec{k}}} - \frac{\partial L}{\partial A_{-\vec{k}}} = 0, \qquad (3.13)$$

где L = T - U - функция Лагранжа, для плазменных колебаний принимают вид:

$$mn_0 \ddot{A}_{\vec{k}} + (\gamma k^2 + 4\pi e^2 n_0^2) A_{\vec{k}} = 0.$$
(3.14)

Полагая $A_{\vec{k}}(t) \sim \exp(-i\omega t)$, получаем закон дисперсии плазменных колебаний в области малых значений \vec{k} :

$$\omega^2(\vec{k}) = \omega_p^2 + \frac{\gamma}{mn_0}k^2, \qquad (3.15)$$

где $\omega_p^2 = 4\pi e^2 n_0/m$ - квадрат плазменной частоты. При $e \to 0$ электростатические эффекты исчезают и $\omega(k) \simeq k\sqrt{\gamma/mn_0} =$ $= \omega_{ac}(\vec{k})$. Такая зависимость совпадает с законом дисперсии частоты для звуковых волн, распространяющихся со скоростью $\sqrt{\gamma/mn_0}$. Значение $\sqrt{\gamma/mn_0} \sim 5 \cdot 10^5$ см/с. При $k_{max} \approx 10^8$ см⁻¹ значение $\omega_{ac} \approx 5 \cdot 10^{13}$ с⁻¹. Для оценки ω_p примем $n_0 = 10^{23}$ см⁻³, $m = 9 \cdot 10^{-28}$ г и $e = 5 \cdot 10^{-10}$ ед. СГСЭ, что дает

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi e^2 n_0}{m}} \approx 2 \cdot 10^{16} c^{-1}$$

или $\hbar\omega_p \approx 12$ эВ. Следовательно, $\omega_p \gg \omega_{ac}$, а дисперсия плазменных волн очень мала. Относительное изменение $\omega(\vec{k})$ в пределах первой зоны Бриллюэна менее 10^{-3} . Величина γ/mn_0 в (3.15) имеет размерность квадрата скорости, поэтому для металлов естественно предположить, что $\gamma/mn_0 \sim v_F^2$, где v_F - скорость электрона на поверхности Ферми. Более точный анализ показывает [70], что $\gamma/mn_0 = 3v_F^2/5$, и, следовательно, $\omega_{ac}^2(k) = = 3v_F^2k^2/5$.

Обобщенный импульс $P_{\vec{k}}$, сопряженный коллективной координате $A_{\vec{k}}$, равен $P_{\vec{k}} = \frac{\partial L}{\partial \dot{A}_{\vec{k}}} = \frac{\partial (T-U)}{\partial \dot{A}_{\vec{k}}} = mn_0 \dot{A}_{-\vec{k}}$, поэтому функция Гамильтона плазменных колебаний определяется выражением:

$$H(P,A) = \frac{1}{2mn_0} \sum_{\vec{k}} P_{\vec{k}} P_{-\vec{k}} + \frac{mn_0}{2} \sum_{\vec{k}} \omega^2(\vec{k}) A_{\vec{k}} A_{-\vec{k}}.$$
 (3.16)

Проведем процедуру квантования плазменных колебаний в системе, переходя к оператору Гамильтона в представлении чисел заполнения плазмонов. Для этого осуществим в (3.16) следующие преобразования:

$$\begin{aligned} A_{\vec{k}} &\to \hat{A}_{\vec{k}} = \sqrt{\frac{\hbar}{2mn_{0}\omega_{\vec{k}}}} (a_{\vec{k}} + a^{+}_{-\vec{k}}), \\ P_{\vec{k}} &\to \hat{P}_{\vec{k}} = i\sqrt{\frac{2\hbar\omega_{\vec{k}}mn_{0}}{2}} (a^{+}_{\vec{k}} - a_{-\vec{k}}), \\ [\hat{A}_{\vec{k}}, \hat{P}_{\vec{k}'}] &= i\hbar\delta_{\vec{k},\vec{k'}} \to [a_{\vec{k}}, a^{+}_{\vec{k}'}] = \delta_{\vec{k},\vec{k'}}, \end{aligned}$$
(3.17)

где $a_{\vec{k}}^+, a_{\vec{k}}^-$ бозевские операторы рождения и уничтожения плазмонов с волновым вектором \vec{k} . В результате данных преобразований получаем оператор Гамильтона для плазмонов как элементарных бозе-возбуждений системы

$$\hat{H} = \sum_{\vec{k}} \hbar \omega_{\vec{k}} (a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}} + 1/2), \qquad (3.18)$$

где энергия плазмонов в состояниях, задаваемых волновыми векторами \vec{k} , определяется как $\varepsilon(\vec{k}) = \hbar\omega(\vec{k})$ с $\omega(\vec{k})$ из соотношения (3.15). В рассмотренном приближении плазмоны ведут себя как невзаимодействующие бозе-квазичастицы.

3.2. Область применимости длинноволнового приближения. Приближение хаотических фаз

Выясним предел применимости проведенного длинноволнового описания плазменных колебаний, то есть исследуем, при каких условиях оправдывается представление об электронах кристалла как о непрерывной среде. Если принять, что электрон - точечная частица, то плотность электронов и вектор потока электронов в точке \vec{r} можно записать в виде

$$n(\vec{r}) = \sum_{i} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{i}), \quad \vec{j}(\vec{r}) = \sum_{i} \vec{v}_{i} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{i}), \quad (3.19)$$

где $\vec{r_i}$ - радиус-вектор *i*-го электрона, $\vec{v_i}$ - его скорость. Будем учитывать только электростатическое взаимодействие. Тогда потенциальная энергия взаимодействия *i*-го электрона со всеми другими электронами и положительным однородно распределенным зарядом ионов имеет вид

$$U(\vec{r}_i) = \sum_j \frac{e^2}{r_{ij}} - e^2 \int \frac{d^3 r_j}{r_{ij}}, \quad r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|, \quad j \neq i.$$
(3.20)

Положим $e^2/r_{ij} = \sum_{\vec{k}} c_{\vec{k}} e^{i \vec{k} \vec{r}_{ij}}$, то есть разложим по системе

ортонормированных волновых функций $\psi_{\vec{k}} = e^{i\vec{k}\vec{r}}$ при V = 1. Отсюда получим выражения для коэффициентов разложения

$$c_{\vec{k}} = e^2 \int \frac{e^{-i\vec{k}r_{ij}}}{r_{ij}} d^3 r_{ij} = \frac{4\pi e^2}{k^2}, \quad k \neq 0,$$

$$c_0 = e^2 \int \frac{d^3 r_{ij}}{r_{ij}}.$$

(3.21)

После подстановки данных соотношений в (3.20) получаем выражение для потенциальной энергии в виде

$$U(\vec{r}_i) = \sum_{\substack{j \neq i, \vec{k} \neq 0 \\ 94}} \frac{4\pi e^2}{k^2} e^{i\vec{k}\vec{r}_{ij}}, \qquad (3.22)$$

где у суммы отсутствуют слагаемые с j = i и $\vec{k} = 0$.

Кинетическая энергия электронов имеет обычный вид

$$T = \frac{m}{2} \sum_{i} \vec{v}_i^2.$$
 (3.23)

Тогда уравнения движения отдельных электронов будут характеризоваться выражениями

$$\dot{m\vec{v}_i} = -4\pi i e^2 \sum_{j \neq i, \vec{k} \neq 0} \frac{\vec{k}}{k^2} e^{i\vec{k}\vec{r_{ij}}}.$$
 (3.24)

Чтобы получить уравнения, определяющие изменение плотности электронов, применим уравнение непрерывности $\dot{n} + div\vec{j}(\vec{r}) = 0$. Проведем фурье-преобразование для плотности электронов $n(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} n_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ и получим

$$n_{\vec{k}} = \int n(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\vec{r}} d^3r = \sum_i \int \delta(\vec{r} - \vec{r_i}) e^{-i\vec{k}\vec{r}} d^3r =$$

= $\sum_i e^{-i\vec{k}\vec{r_i}}, \quad n_{\vec{k}=0} = n_0.$ (3.25)

Проведем аналогичные преобразования для вектора потока электронов $\vec{j}(\vec{r}) = \sum_{i} \vec{v}_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) = \sum_{\vec{k}} \vec{j}_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}}$, в результате получим $\vec{j}_{\vec{k}} = \sum_{i} \vec{v}_i e^{-i\vec{k}\vec{r}_i}$.

При этом уравнение непрерывности приобретает вид:

$$\dot{n}_{\vec{k}} + \sum_{i} i(\vec{k}\vec{v}_{i})e^{-i\vec{k}\vec{r}_{i}} = 0.$$
(3.26)

Дифференцируя данное уравнение еще раз по времени, получим

$$\ddot{n}_{\vec{k}} + \sum_{i} [(\vec{k}\vec{v}_{i})^{2} + i(\vec{k}\vec{v}_{i})]e^{-i\vec{k}\vec{r}_{i}} = 0.$$
(3.27)

Подставив в данное уравнение значение $\dot{\vec{v}}_i$ из уравнений движения (3.24), находим

$$\ddot{n}_{\vec{k}} + \sum_{i} (\vec{k}\vec{v}_{i})^{2} e^{-i\vec{k}\vec{r}_{i}} + \frac{4\pi e^{2}}{m} \sum_{\vec{q}} \frac{\vec{k}\vec{q}}{q^{2}} n_{\vec{q}} n_{\vec{k}-\vec{q}} = 0.$$
(3.28)

Если во второй сумме выделить член с $\vec{q} = \vec{k}$, равный $\omega_p^2 n_{\vec{k}}$ с $\omega_p^2 = 4\pi e^2 n_0/m$, то оставшуюся сумму $\sum_{\vec{q}\neq\vec{k}} \frac{\vec{k}\vec{q}}{q^2} n_{\vec{q}} n_{\vec{k}-\vec{q}}$ можно опустить, так как она содержит большое число малых знакопеременных слагаемых. Отбрасывая эту сумму, мы пренебрегаем связью между изменениями фурье-образов плотностей, относящихся к разным длинам волн $n_{\vec{k}}$ и $n_{\vec{k}'}$. Такое приближение называется приближением хаотических фаз (ПХФ), когда пренебрегается эффектами корреляции электронной плотности. В рамках приближения хаотических фаз получаем уравнение

$$\ddot{n}_{\vec{k}} + \omega_p^2 n_{\vec{k}} = -\sum_i (\vec{k}\vec{v}_i)^2 e^{-i\vec{k}\vec{r}_i}.$$
(3.29)

Правая часть уравнения зависит от скоростей электронов. Это движение оказывает разупорядующее действие на коллективные плазменные колебания. Его влияние тем меньше, чем меньше \vec{k} . Для оценки значений \vec{k} , при которых можно пренебречь правой частью уравнения, можно заменить $\vec{v_i}$ максимальным значением скорости электрона на поверхности Ферми $v_F = \frac{\hbar}{m} (3\pi^2 n_0)^{1/3}$.

Тогда

$$\sum_{i} (\vec{k}\vec{v}_{i})^{2} e^{-i\vec{k}\vec{r}_{i}} < v_{F}^{2}k^{2}\sum_{i} e^{-i\vec{k}\vec{r}_{i}} = v_{F}^{2}k^{2}n_{k}.$$

Следовательно, при выполнении неравенства

$$k^2 < k_c^2 = \frac{\omega^2(k)}{v_F^2} \simeq \omega_p^2 / v_F^2 = 2\pi e^2 n_0 / E_F$$
 (3.30)

уравнение изменения со временем плотности электронов переходит в уравнение коллективных плазменных колебаний:

$$\ddot{n}_{\vec{k}} + \omega_p^2 n_{\vec{k}} = 0. \tag{3.31}$$

Значение критического волнового вектора k_c можно принять за верхнюю границу для волновых векторов плазмонов. Значение k_c может быть уточнено с учетом кинетической энергии одночастичных электронно-дырочных возбуждений и определяется условием [70]

$$\hbar\omega(k_c) = \frac{\hbar^2 k_c^2}{\frac{2m}{96}} + \hbar k_c v_F.$$
 (3.32)



Рис. 3.1. Спектр возбуждений однородного электронного газа с учетом плазменных колебаний. Парные электронно-дырочные возбуждения появляются между кривыми $k^2/2 + kk_F$ и $k^2/2 - kk_F$. Штриховой линией показана плазменная мода, пересекающая границу электронно-дырочного континуума [70]

Критическое волновое число k_c соответствует точке в пространстве волновых векторов первой зоны Бриллюэна, в которой дисперсионная кривая плазмонов впервые достигает верхней границы существования одночастичных электронно-дырочных возбуждений (рис. 3.1).

Таким образом, волновые вектора плазмонов занимают центральную область зоны Бриллюэна объемом $4\pi k_c^3/3$. Так как на долю одного значения волнового вектора в пространстве волновых векторов приходится объем $(2\pi)^3/V$, то в кристалле может быть $k_c^3 V/6\pi^2$ плазмонов.

При выполнении неравенства (3.30) фазовая скорость плазмонов, равная ω_p/k , превышает максимальную скорость электронов и поэтому эффекты затухания, связанные с передачей энергии плазмонов в энергию движения отдельных квазичастицэлектронов, оказываются невозможными. Затухание плазмонов в твердом теле обусловлено взаимодействием с колебаниями решетки, примесями и другими дефектами решетки.

3.3. Экранирование кулоновского взаимодействия электронов плазменными колебаниями

Элементарные возбуждения с волновыми векторами $k > k_c$ не имеют коллективного характера и плазмоны распадаются на одночастичные возбуждения - электроны и дырки. При этих условиях электронный газ следует рассматривать как систему отдельных квазицастиц с потенциалом взаимодействия

$$U_{scr}(\vec{r}_i) = \sum_{j \neq i} \sum_{\vec{k} > \vec{k}_c} \frac{4\pi e^2}{k^2} e^{i\vec{k}\vec{r}_{ij}}.$$
 (3.33)

Неучтенное в плазменных колебаниях взаимодействие электронов, находящихся на расстоянии \vec{r} друг от друга, определяется отсюда выражением

$$U_{scr}(\vec{r}) = \sum_{\vec{k} > \vec{k}_c} \frac{4\pi e^2}{k^2} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}.$$
 (3.34)

Переходя в (3.34) от суммирования к интегрированию по \vec{k} , получим

$$U_{scr}(\vec{r}) = \frac{e^2}{2\pi^2} \int_{k>k_c} \frac{\exp(i\vec{k}\vec{r})}{k^2} d^3\vec{k} =$$

= $\frac{2e^2}{\pi} \int_{k_c}^{\infty} \frac{\sin kr}{kr} dk \simeq \frac{e^2}{r} \exp(-k_c r).$ (3.35)

Таким образом, взаимодействие между электронами проявляется только на малых расстояниях $r < k_c^{-1}$. Выражение

$$V_{scr}(r) = \frac{e}{r} \exp(-k_c r) \tag{3.36}$$

называется экранированным кулоновским потенциалом заряда e. Радиус экранирования $R_{TF} = 1/k_c = v_F/\omega_p$ называется радиусом экранирования Томаса-Ферми. При этом мы исходили из предположения, что плотность электронов в металлах n_0 велика и они заполняют все состояния с энергией $E < E_F$ - вырожденный случай.

В полупроводниках плотность электронов n_0 , как правило, значительно ниже и вырождение за исключением сильно легированных полупроводников не осуществляется. Распределение электронов по энергетическим состояниям определяется распределением Больцмана. Взаимодействие электронов экранируется и в полупроводниках, так кулоновское взаимодействие $e^2/\varepsilon_0 r$ заменяется экранированным взаимодействием:

$$U_{scr}(\vec{r}) = \frac{e^2}{\varepsilon_0 r} \exp\left(-\frac{r}{R_D}\right),\tag{3.37}$$

где R_D - дебаевский радиус экранирования.

$$R_D^2 = \frac{\varepsilon_0 kT}{4\pi\epsilon^2 n_0}$$

- квадрат дебаевского радиуса экранирования. Данное выражение может быть получено из выражения для квадрата радиуса экранирования Томаса-Ферми с $R_{TF}^2 = E_F/2\pi e^2 n_0$ путем замены энергии Ферми на среднюю больцмановскую энергию электронного газа $k_BT/2$ на частицу и e в металлах на $e/\sqrt{\varepsilon_0}$ в полупроводниках.

3.4. Экспериментальные наблюдения плазмонов

Энергия плазмонов велика, поэтому они не возбуждаются при нагревании. Возбуждение плазмонов осуществляют быстрыми электронами с энергиями порядка нескольких киловольт, проходящими через тонкие порядка 100 *А* пленки. При прохождении быстрых электронов через пленки бериллия, магния, алюминия они теряют энергию $\hbar\omega_p$, $2\hbar\omega_p$, ... в соответствии с числом плазмонов, которые они возбудили. При этом наблюдаемая плазменная частота хорошо совпадает с вычисленной при учете валентных электронов (два в Ве и Мg и три в Al). В некоторых металлах и полупроводниках (C, Si, Ge) электроны возбуждают по одному плазмону. В углероде, кремнии и германии плазменная

материалы	Be	Mg	Al	С	Cu	Ag
$\hbar\omega_{ m p},$ əB	18.9	10.6	15.3	22.0	17.8	23.1
материалы	Pb	Ni	W	Si	Ge	ZnS
$\hbar\omega_{ m p},$ əB	14.0	22.1	23.5	16.9	16.0	17.0

Таблица 3.1. Значения энергии плазмонов для ряда металлов и полупроводников

частота также определяется валентными электронами - по четыре на атом. В металлах Cu, Ag, Au и многих других переходных металлах в плазменных колебаниях наряду с валентными принимают участие и другие электроны. В таблице 3.1 приведены значения энергии плазмонов для некоторых твердых тел.

Плазменные колебания проявляются также при взаимодействии электромагнитных волн с твердыми телами. Рассмотрим электромагнитную волну, падающую перпендикулярно на плоскую пластину металла,

$$E_x = E_x^{(0)} \exp[i(kz - \omega t)].$$

Если толщина пластины мала по сравнению с длиной волны, то внутри пластины $\exp(ikz) \approx 1$. В поперечных колебаниях электронов, индуцированных электромагнитной волной, электростатические силы не участвуют, поэтому с учетом упругих сил вынужденные колебания электронного газа определяются уравнением

$$m\left(\ddot{x} + \omega_{ac}^2(k)x\right) = -eE_x, \quad \omega_{ac}^2(k) = \frac{3}{5}v_F^2k^2.$$
 (3.38)

Его решение $x = eE_x/m(\omega^2 - \omega_{ac}^2(k))$. Следовательно, возникающая в кристалле под действием электромагнитного поля удельная электрическая поляризация, вызванная смещением электро-

$$P_x = -en_0 x = -\frac{e^2 n_0 E_x}{m(\omega^2 - \omega_{ac}^2(k))}.$$
(3.39)

С другой стороны,

$$P_x = \frac{\varepsilon(\omega) - 1}{4\pi} E_x. \tag{3.40}$$

Сравнивая (3.39) и (3.40), получаем

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{(\omega_{ac}^2(k) - \omega^2)}.$$
(3.41)

Из (3.41) следует, что частота плазменных колебаний, определяемая соотношением $\omega^2(k) = \omega_p^2 + \omega_{ac}^2(k)$, является нулем диэлектрической проницаемости и, следовательно, соотношение

$$\varepsilon(\omega) = 0 \tag{3.42}$$

может служить условием, задающим собственные частоты объемных плазменных колебаний.

Вследствие взаимодействия электронов с фононами, примесями и другими дефектами кристалла свободное движение электронов возможно только в течение среднего времени τ между столкновениями. С учетом этих факторов уравнение (3.38) надо заменить уравнением

$$m\left(\ddot{x} + \frac{\dot{x}}{\tau} + \omega_{ac}^2(k)x\right) = -eE_x.$$
(3.43)

В этом случае выражение (3.41) принимает вид

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{(\omega_{ac}^2(k) - \omega(\omega + i/\tau))}.$$
(3.44)

Мнимая часть диэлектрической проницаемости характеризует затухание плазменных колебаний. В чистых металлах при низких температурах значение τ порядка 10^{-9} с и условие $\omega_p \tau \gg 1$ слабого затухания легко выполняется.

3.5. Контрольные вопросы

1. Дать определение плазмонов. В каких типах твердых тел возникают плазменные колебания?

2. Записать закон дисперсии плазмонов и охарактеризовать область существования плазмонов. Каковы типичные значения энергии плазмонов?

3. Обосновать, почему для описания электронных свойств металлов и полупроводников достаточно хорошо применима модель идеального ферми-газа. Как данное обоснование связано с существованием коллективных плазменных колебаний в кристаллах?

Глава 4

Электронные свойства кристаллов

4.1. Электроны в периодическом поле. Принципы одноэлектронной теории

В кристалле с закрепленными ионами в узлах решетки (*aduaбamuческое приближение* - ионы не поспевают за быстрым движением электронов, поэтому кинетической энергией ионов можно пренебречь) взаимодействие электронов между собой и с положительно заряженными ионами можно представить в виде суммы некоторого среднего поля $\hat{V}_i(\vec{r}_i)$, зависящего только от координат \vec{r}_i этого электрона и обладающего свойством периодичности $V_i(\vec{r}_i) = V_i(\vec{r}_i + n\vec{a})$, и некоторого остаточного взаимодействия $V_r(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$, которое зависит от координат всех электронов:

$$\hat{U}(\vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_n) = \sum_{i}^{n} \hat{V}_i(\vec{r}_i) + \hat{V}_r(\vec{r}_1, \cdots, \vec{r}_n).$$
(4.1)

В ряде случаев остаточное взаимодействие мало

$$\sum_{i}^{n} \hat{V}_{i}(\vec{r}_{i}) \gg \hat{V}_{r}(\vec{r}_{1}, \cdots, \vec{r}_{n})$$

и в нулевом приближении можно рассматривать движение отдельного *i*-го электрона только в поле $\hat{V}_i(\vec{r}_i)$ - *приближение среднего поля.* Стационарные состояния электрона в таком поле называются *одноэлектронными*. Они определяются решением уравнения Шредингера

$$\left[\frac{\hat{\vec{p}^2}}{2m} + \hat{V}(\vec{r}) - E_\alpha(\vec{k})\right] \psi_{\vec{k},\alpha}(\vec{r}) = 0, \quad \hat{\vec{p}} = -i\hbar\nabla.$$
(4.2)

В действительности, одноэлектронные состояния, определяемые данным уравнением, являются только квазистационарными. Остаточное взаимодействие $\hat{V}_r(\vec{r}_1, \cdots \vec{r}_n)$, взаимодействие с другими

степенями свободы кристалла (движением ионов) и дефектами кристаллической структуры смещают и перемешивают одноэлектронные состояния, а также приводят к процессам релаксации. Лишь в очень чистых кристаллах и при низких температурах время жизни в одноэлектронных состояниях сравнительно велико, поэтому в первом приближении процессами релаксации можно пренебречь и принимать одноэлектронные состояния за стационарные.

Естественно, наиболее правильное описание кристаллов достигается в рамках теории многих тел, но это очень сложный математический аппарат и поэтому лишь немногие конкретные задачи твердого тела удается решить с его помощью. Отсюда и вытекает неизбежность широкого использования более простой и более наглядной одноэлектронной теории, с последующими многоэлектронными поправками.

Собственные функции уравнения Шредингера в одноэлектронном приближении являются одновременно собственными функциями оператора трансляции, поэтому одним из квантовых чисел, определяющих состояния, является волновой вектор \vec{k} , все остальные квантовые числа обозначаются буквой α . Энергия $E_{\alpha}(\vec{k})$ удовлетворяет условию периодичности $E_{\alpha}(\vec{k}) = E_{\alpha}(\vec{k} + \vec{g})$ в пространстве волновых векторов обратной решетки кристалла. В кристалле с N элементарными ячейками при фиксированном α энергия $E_{\alpha}(\vec{k})$ принимает N квазинепрерывных значений, образующих энергетическую зону одноэлектронных состояний. Если кристалл не находится во внешнем магнитном поле, то вследствие инвариантности уравнения относительно обращения времени (без учета спинового состояния) выполняется равенство: $E_{\alpha}(\vec{k}) = E_{\alpha}(-\vec{k})$.

Решение уравнения Шредингера для одночастичных состояний можно представить в виде модулированных плоских волн

$$\psi_{\vec{k},\alpha}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} u_{\vec{k},\alpha}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}},$$
(4.3)

где $u_{\vec{k},\alpha}(\vec{r}) = u_{\vec{k},\alpha}(\vec{r} + n\vec{a})$ - периодические функции, V - объем кристалла. Такие функции называются функциями Блоха. Амплитуды модуляции $u_{\vec{k},\alpha}(\vec{r})$ в функции Блоха удовлетворяют уравнению Шредингера в виде

$$\left[\frac{(\hat{\vec{p}} + \hbar\vec{k})^2}{2m} + \hat{V}(\vec{r}) - E_{\alpha}(\vec{k})\right] u_{\vec{k},\alpha}(\vec{r}) = 0.$$
(4.4)

Наличие спина электрона проявляется при релятивистском движении в поле $\hat{V}(\vec{r})$ в виде дополнительного - спин-орбитального взаимодействия

$$\hat{V}_{so}(\vec{r}, s_z) = \frac{\hbar}{4m^2c^2} \left[\hat{\vec{\sigma}}, \nabla\hat{V}(\vec{r})\right]\hat{\vec{p}},\tag{4.5}$$

оператор которого содержит оператор спина $\hat{\vec{s}} = \frac{1}{2}\hbar\hat{\vec{\sigma}}$, где

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0-i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0-1 \end{pmatrix}$$

- матрицы Паули, действующие на спиновые переменные s_z . Таким образом, с учетом спина электрона уравнение Шредингера для одноэлектронных состояний принимает вид:

$$\left[\frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} + \hat{V}(\vec{r}) + \hat{V}_{so}(\vec{r}, s_z) - E_{\alpha, s_z}(\vec{k})\right] \psi_{\vec{k}, \alpha, s_z}(\vec{r}, s_z) = 0.$$
(4.6)

Вследствие инвариантности относительно обращения времени должно выполняться равенство $E_{\alpha\uparrow}(\vec{k}) = E_{\alpha\downarrow}(-\vec{k})$. Функция Блоха при этом зависит и от спиновой переменной s_z

$$\psi_{\vec{k},\alpha,s_z}(\vec{r},s_z) = \frac{1}{\sqrt{V}} u_{\vec{k},\alpha,s_z}(\vec{r},s_z) e^{i\vec{k}\vec{r}}.$$
(4.7)

Здесь квантовое число s_z учитывает два возможных спиновых состояния электрона. Для функций Блоха уравнение с учетом спина называется уравнением Паули и имеет вид:

$$\left(\frac{(\vec{\vec{p}} + \hbar\vec{k})^2}{2m} + \hat{V}(\vec{r}) + \frac{\hbar}{4m^2c^2} \left[\hat{\vec{\sigma}}, \nabla\hat{V}(\vec{r})\right](\vec{p} + \hbar\vec{k}) - -E_{\alpha}(\vec{k})\right) u_{\vec{k},\alpha,s_z}(\vec{r},s_z) = 0.$$
(4.8)

Вследствие периодичности $\hat{V}(\vec{r})$ и $u_{\vec{k},\alpha,s_z}$ уравнения можно рассматривать только в одной элементарной ячейке, вводя условие периодичности на ее поверхности.

В первом приближении влияние спин-орбитального взаимодействия можно не учитывать. Будем пока проводить рассмотрение в рамках этого приближения. Функцию $u_{\vec{k},\alpha}(\vec{r})$, как периодическую функцию с периодом решетки \vec{a} , можно разложить по полной ортонормированной системе функций, заданных в объеме элементарной ячейки v,

$$\varphi_{\vec{g}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{v}} e^{i\vec{g}\vec{r}}, \quad \frac{1}{v} \int_{v} e^{i(\vec{g} - \vec{g}')\vec{r}} = \delta_{\vec{g}\vec{g}'}, \tag{4.9}$$

где \vec{g} - вектор обратной решетки.

Тогда

$$u_{\vec{k},\alpha}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{v}} \sum_{\vec{g}} A_{\vec{k},\alpha}(\vec{g}) e^{i\vec{g}\vec{r}}.$$
(4.10)

Уравнение Шредингера дает систему алгебраических уравнений относительно амплитуд $A_{\vec{k},\alpha}(\vec{g})$:

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m}(\vec{k}+\vec{g})^2 - E_{\alpha}(\vec{k})\right] A_{\vec{k},\alpha}(\vec{g}) = -\sum_{\vec{g}'} < \vec{g} |\hat{V}|\vec{g}' > A_{\vec{k},\alpha}(\vec{g}'),$$
(4.11)

где

$$< \vec{g} | \hat{V} | \vec{g}' > = \frac{1}{v} \int e^{i(\vec{g}' - \vec{g})\vec{r}} \hat{V}(\vec{r}) d^3 \vec{r}.$$

Если потенциал $\hat{V}(\vec{r})$ достаточно плавный, то в правой части уравнения (4.11) будут существенны лишь несколько слагаемых, для которых вектор \vec{g}' мало отличается от \vec{g} . Решив систему уравнений и определив амплитуды $A_{\vec{k},\alpha}(\vec{g})$, можно определить средние значения энергии, скорости и других величин, относящихся к электрону. Например, энергия в состоянии $|\vec{k}, \alpha >$ имеет значение

$$E_{\alpha}(\vec{k}) = \langle \psi_{\vec{k},\alpha} | \hat{H} | \psi_{\vec{k},\alpha} \rangle = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{\vec{g}} (\vec{k} + \vec{g})^2 |A_{\vec{k},\alpha}(\vec{g})|^2 + \sum_{\vec{g},\vec{g}'} A^*_{\vec{k},\alpha}(\vec{g}) < \vec{g} | \hat{V} | \vec{g}' > A_{\vec{k},\alpha}(\vec{g}'),$$

$$(4.12)$$

средняя скорость

$$\vec{v}_{\vec{k},\alpha} = \langle \psi_{\vec{k},\alpha} | \frac{\hat{\vec{p}}}{m} | \psi_{\vec{k},\alpha} \rangle = \frac{\hbar}{m} \sum_{\vec{g}} (\vec{k} + \vec{g}) |A_{\vec{k},\alpha}(\vec{g})|^2.$$
(4.13)
106

Если не учитывать слабую зависимость амплитуд $A_{\vec{k},\alpha}$ от \vec{k} , при сравнении выражений для $E_{\alpha}(\vec{k})$ и $\vec{v}_{\vec{k},\alpha}$ можно получить, что

$$\vec{v}_{\vec{k},\alpha} \simeq \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E_{\alpha}(\vec{k}).$$

4.2. Тензор обратной эффективной массы электрона. Метод эффективной массы

Так как энергия одночастичных электронных состояний $E_{\alpha}(\vec{k})$ удовлетворяет условию периодичности $E_{\alpha}(\vec{k}) = E_{\alpha}(\vec{k} + \vec{g})$, то она всегда в рамках первой зоны Бриллюэна будет иметь точки экстремума. Предположим, что энергия $E_{\alpha}(\vec{k})$ при фиксированном α имеет экстремальное значение при $\vec{k} = \vec{k}_0$. Вводя вектор $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0$, можно при малых \vec{q} ($\vec{q}\vec{a} \ll 1$) заменить (4.12) приближенным выражением

$$E_{\alpha}(\vec{k}) = E_{\alpha}(\vec{k}_0 + \vec{q}) = E_{\alpha}(\vec{k}_0) + \sum_{i,j=1}^{3} \frac{\hbar^2}{2m_{ij,\alpha}^*} q_i q_j, \qquad (4.14)$$

где

$$\frac{1}{m_{ij,\alpha}^*} = \frac{1}{\hbar^2} \left(\frac{\partial^2 E_{\alpha}(\vec{k})}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 \simeq \delta_{ij} \frac{1}{m} + \frac{1}{2m} \sum_{\vec{g}} \left[(g_i \frac{\partial}{\partial q_j} + g_j \frac{\partial}{\partial q_i}) |A_{\vec{k},\alpha}(\vec{g})|^2 \right]_0.$$
(4.15)

Величина $(m^*_{ij,\alpha})^{-1}$ называется тензором обратной эффективной массы электрона в соответствующей энергетической полосе α . Второе слагаемое учитывает эффективное изменение массы свободного электрона вследствие действия периодического потенциала.

Тензор обратной эффективной массы симметричен и в каждой экстремальной точке зоны может быть приведен к главным осям. Направляя координатные оси x, y, z вдоль главных осей


Рис. 4.1. Изображение энергетических поверхностей в k-пространстве: a) случай с $m_x^* \neq m_y^* \neq m_z^* > 0$; б) случай с $m_x^* \neq m_y^* > 0$, $m_z^* > 0$; в) случай с $m_x^* \neq m_y^* < 0$, $m_z^* > 0$

тензора получим

$$E_{\alpha}(\vec{k}) = E_{\alpha}(\vec{k}_0) + \sum_{i=1}^{3} \frac{\hbar^2 q_i^2}{2m_{i,\alpha}^*}, \quad m_i^* = m_{ii}^*, \quad i = x, y, z.$$
(4.16)

Значения равной энергии $E_{\alpha}(\vec{k}) - E_{\alpha}(\vec{k}_0) = E_0 = const$ образуют в пространстве волновых векторов изоэнергетические поверхности второго порядка

$$\sum_{i=1}^{3} \frac{q_i^2}{a_i^2} = 1 \tag{4.17}$$

с полуосями

$$a_i^2 = \frac{2m_i^* E_0}{\hbar^2}$$

Эта поверхность соответствует:

а) трехосному эллипсоиду с $m_x^* \neq m_y^* \neq m_z^* > 0$ (рис.4.1,а);

б) однополостному гиперболоиду, если одна из масс, например m_z^* , отрицательна, а остальные положительны (рис.4.1,б);

в) двухполостному гиперболоиду, если две массы, например $m_x^* \neq m_y^*$ отрицательны, а m_z^* положительна (рис.4.1,в).

Подводя итоги, можно отметить, что если исходный гамиль-

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + \hat{V}(\vec{r}),$$

то при малых значениях q волнового вектора $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0$, характеризующего отклонение от точки экстремума для энергии одночастичных электронных состояний $E_{\alpha}(\vec{k}_0)$, то его собственные значения и собственные функции можно представить в виде

$$E_{\alpha}(\vec{k}) = E_{\alpha}(\vec{k}_{0}) + \sum_{i=1}^{3} \frac{\hbar^{2} q_{i}^{2}}{2m_{i,\alpha}^{*}},$$
$$\psi_{\vec{k},\alpha}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} u_{\vec{k},\alpha}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}.$$

Те же собственные значения, но только для собственных функций в виде плоских волн

$$\varphi_{\vec{k}} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}i}$$

имеет эффективный гамильтон

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^3 \frac{1}{m_{i,\alpha}^*} \nabla_i^2 + E(\vec{k}_0),$$

записанный в главных осях тензора обратной эффективной массы. То есть при исследовании длинноволновых возбужденных состояний влияние периодического потенциала решетки можно учесть, заменив в полном гамильтониане массу электрона тензором эффективной массы. Такое преобразование носит название *метода эффективной массы*.

4.3. Вычисление эффективной массы электрона, $\vec{k}\vec{p}$ - метод

В области экстремума функции $E_{\alpha}(\vec{k})$ тензор эффективной массы электрона в некоторых случаях можно вычислить методом теории возмущений. Пусть для упрощения экстремум $E_{\alpha}(\vec{k})$ находится при $\vec{k}_0 = 0$. Преобразуем уравнение Шредингера (4.4) к виду:

$$\left[\frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} + \hat{V}(\vec{r}) - \varepsilon_\alpha\right] u_{\vec{k},\alpha}(\vec{r}) = -\frac{\hbar \vec{k}}{m} \hat{\vec{p}} u_{\vec{k},\alpha}(\vec{r}), \qquad (4.18)$$

где $\varepsilon_{\alpha} = E_{\alpha}(\vec{k}) - \hbar^2 k^2 / 2m.$

При малых \vec{k} правую часть уравнения можно рассматривать как возмущение. Предположим, что мы знаем решение уравнения без правой части внутри одной элементарной ячейки:

$$\left[\frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} + \hat{V}(\vec{r}) - \varepsilon_{\alpha}^{(0)}\right] u_{\alpha}^{(0)} = 0.$$
(4.19)

Если уровень $\varepsilon_{\alpha}^{(0)}$ не вырожден, то волновую функцию уравнения (4.18) в первом приближении теории возмущений можно записать в виде:

$$u_{\vec{k},\alpha} = u_{\alpha}^{(0)} - \frac{\hbar}{m} \sum_{i=1}^{3} \sum_{\alpha' \neq \alpha} \frac{k_i u_{\alpha'}^{(0)} < u_{\alpha'}^{(0)} |\hat{p}_i| u_{\alpha}^{(0)} >}{\varepsilon_{\alpha}^{(0)} - \varepsilon_{\alpha'}^{(0)}}.$$
 (4.20)

Так как для всех кристаллов с центром симметрии диагональные матричные элементы $\langle u_{\alpha}^{(0)}|\hat{p}_{i}|u_{\alpha}^{(0)}\rangle$ равны нулю, то поправки к энергии возникают лишь начиная со второго порядка теории возмущения. Сохраняя слагаемые, квадратичные относительно \vec{k} , получим для полосы α следующие значения энергии:

$$E_{\alpha}(\vec{k}) = \varepsilon_{\alpha}^{(0)} + \frac{\hbar^{2}\vec{k}^{2}}{2m} + \frac{\hbar^{2}}{m^{2}} \sum_{i,j=1}^{3} \sum_{\alpha' \neq \alpha} \frac{\langle u_{\alpha}^{(0)} | \hat{p}_{i} | u_{\alpha'}^{(0)} \rangle \langle u_{\alpha'}^{(0)} | \hat{p}_{j} | u_{\alpha}^{(0)} \rangle \langle k_{i}k_{j}}{\varepsilon_{\alpha}^{(0)} - \varepsilon_{\alpha'}^{(0)}}.$$
(4.21)

Пользуясь определением тензора обратной эффективной массы (4.15), имеем

$$\frac{1}{m_{ij,\alpha}^*} = \frac{\delta_{ij}}{m} + \frac{2}{m^2} \sum_{\alpha'} \frac{\langle u_{\alpha}^{(0)} | \hat{p}_i | u_{\alpha'}^{(0)} \rangle \langle u_{\alpha'}^{(0)} | \hat{p}_j | u_{\alpha}^{(0)} \rangle}{\varepsilon_{\alpha}^{(0)} - \varepsilon_{\alpha'}^{(0)}}.$$
 (4.22)

Откуда следует, что состояния с энергией $\varepsilon_{\alpha'}^{(0)} < \varepsilon_{\alpha}^{(0)}$ вносят положительный вклад в сумму, а состояния с $\varepsilon_{\alpha'}^{(0)} > \varepsilon_{\alpha}^{(0)}$ - отрицательный. Поэтому тензор обратной эффективной массы может быть как положительным, так и отрицательным. Чем меньше разность $|\varepsilon_{\alpha}^{(0)} - \varepsilon_{\alpha'}^{(0)}|$, тем большее влияние оказывает состояние с $\varepsilon_{\alpha'}^{(0)}$ на эффективную массу электрона в состоянии $\varepsilon_{\alpha}^{(0)}$.

4.4. Приближенные методы вычисления одноэлектронных состояний

Теоретическое вычисление закона дисперсии $E_{\alpha}(\vec{k})$ и волновых функций одноэлектронных состояний в твердых телах связана с большими математическими трудностями даже в том случае, когда известна функциональная зависимость среднего поля $\hat{V}(\vec{r})$. Преодолеть эти трудности удается только в простейших случаях при использовании приближенных методов. Мы рассмотрим два наиболее часто применяемых метода: метод приближения почти свободных электронов и сильно связанных электронов.

4.4.1. Приближение почти свободных электронов

Предположим, что в уравнении Шредингера (4.2), определяющем одноэлектронные состояния, периодический потенциал $\hat{V}(\vec{r})$ имеет малую амплитуду, тогда его можно учесть методами теории возмущений. В нулевом приближении оператор $\hat{H}_0 = \frac{\hat{p}^2}{2m}$, его собственные значения $\varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ при произвольных значениях \vec{k} многократно вырождены, так как значению $\varepsilon(\vec{k})$ соответствуют все функции $\varphi_{\vec{k}} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\vec{r}}$, у которых $|\vec{k}| = k$. Матричные элементы оператора возмущения $\hat{V}(\vec{r})$ связывают только состояния, различающиеся на вектор обратной решетки, то есть

$$V_{\vec{k}\vec{k}'} = \langle \vec{k}' | \hat{V}(\vec{r}) | \vec{k} \rangle = \frac{1}{V} \int_{V} e^{i(\vec{k} - \vec{k}')\vec{r}} \hat{V}(\vec{r}) d^{3}\vec{r} = = \begin{cases} V_{\vec{g}}, & \vec{k}' = \vec{k} + \vec{g} \\ 0, & \vec{k}' \neq \vec{k} + \vec{g}. \end{cases}$$
(4.23)

Действительно, так как $\hat{V}(\vec{r})=\hat{V}(\vec{r}+n\vec{a}),$ то

$$\int_{V} e^{i\vec{k}\vec{r}}\hat{V}(\vec{r})d^{3}\vec{r} = \sum_{n} \int_{v} e^{i\vec{k}(\vec{r}+n\vec{a})}\hat{V}(\vec{r}+n\vec{a})d^{3}\vec{r} =$$
$$= \sum_{n} e^{i\vec{k}n\vec{a}} \int_{v} e^{i\vec{k}\vec{r}}\hat{V}(\vec{r})d^{3}\vec{r} = \begin{cases} N \int_{v} e^{i\vec{k}\vec{r}}\hat{V}_{\vec{r}}d^{3}\vec{r}, \vec{k} = \vec{g} \\ 0, & \vec{k} \neq \vec{g}. \end{cases}$$

Условие $\vec{k}' = \vec{k} + \vec{g}$ при $|\vec{k}'| = |\vec{k}|$ эквивалентно условию $2\vec{k}\vec{g} = \pm \vec{g}^2$, которое выполняется для всех векторов \vec{k} , лежащих на краях зон Бриллюэна.

В одномерном случае вырождение становится двукратным и отличными от нуля будут только матричные элементы:

$$V_{k,-k} = V_{-k,k} = V_g = \frac{1}{a} \int_{-a/2}^{a/2} \hat{V}(x) e^{i\frac{2\pi}{a}nx} dx$$

при $k = g/2 = n\pi/a, n = \pm 1, \pm 2, \cdots$.

Поэтому для каждого из этих значений k решение уравнения

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \hat{V}(x) - E\right]\psi(x) = 0$$
(4.24)

можно искать в виде

$$\psi = \alpha \varphi_k + \beta \varphi_{-k}, \quad \varphi_k = \frac{1}{\sqrt{a}} e^{ikx}.$$
(4.25)

Тогда получаем систему двух уравнений

$$[\varepsilon(k) - E]\alpha + V_g\beta = 0,$$

$$V_g^*\alpha + [\varepsilon(k) - E]\beta = 0,$$
(4.26)

где $\varepsilon(k) = \hbar^2 k^2 / 2m$, из которых следует два решения:

$$E_1 = \varepsilon(k) - \sqrt{|V_g|^2}, \qquad (4.27)$$

при положительном V_g данному решению соответствует нормированная собственная функция $\psi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin kx;$

$$E_2 = \varepsilon(k) + \sqrt{|V_g|^2}$$

$$112$$

$$(4.28)$$



Рис. 4.2. Зависимость энергии одноэлектронных состояний от волнового вектора: а) расширенная зонная схема, б) зонная структура одноэлектронных состояний, возникающая как зависимость энергии от приведенных волновых векторов

c $\psi_2(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \cos kx.$

Таким образом, на границах зон Бриллюэна наблюдаются разрывы в энергетическом спектре, величина которых $2|V_g|$. Данные энергии определены для всех значений волновых векторов \vec{k} (расширенная зонная схема) (рис. 4.2,а).

Используя свойство периодичности энергии и свойство эквивалентности волновых векторов, отличающихся на векторы \vec{g} обратной решетки, можно преобразовать энергию $E(\vec{k})$ в многозначную функцию $E_{\alpha}(\vec{k})$ приведенных волновых векторов \vec{k} . В этом случае состояния распадаются на квазинепрерывные полосы энергии (рис. 4.2,6). Граничным состояниям в этих полосах соответствуют стоячие волны. При удалении от границы зоны Бриллюэна роль возмущения становится незначительной.

В трехмерном случае для каждого выделенного направления \vec{k} в спектре энергии будут также разрывы в энергетическом спектре для значений \vec{k} , лежащих на границе зоны Бриллюэна (рис.4.3). В большинстве металлов, состоящих из атомов с заполненными внутренними оболочками и не полностью заполненными оболочками *ns* и *np*, в проводимости участвуют *s*- и *p*состояния. В этом случае поверхность Ферми качественно мало отличается от поверхности Ферми, рассчитанной в модели почти свободных электронов ($\psi_1 \to \psi_s, \psi_2 \to \psi_p$).

Образование зон в случае слабой связи имеет следующий физический смысл. Если в условие на волновые вектора $2\vec{k}\vec{g} = g^2$ или $k\cos\theta = g/2$ подставить $k = 2\pi/\lambda$, где λ - длина волн де Бройля, $g = 2\pi n/d$, d - расстояние между кристаллическими плоскостями, то получим $2d\cos\theta = n\lambda$ - формулу Вульфа-Брегга, соответствующую когерентному отражению плоской волны, описывающей движение электрона, от кристаллических плоскостей. Как только это уравнение выполняется, "свободный" электрон, движущийся в решетке, интенсивно отражается кристаллическими плоскостями и его волновая функция подвергается значительному изменению.

4.4.2. Приближение сильной связи

В благородных и переходных металлах, в металлах редкоземельных элементов и актинидов атомы содержат не полностью заполненные *d*- и *f*-оболочки, электроны которых лишь частично участвуют в проводимости. В этих случаях модель почти свободных электронов совершенно непригодна. Для описания зонной структуры таких металлов разработаны различные приближения, в частности приближение сильной связи.

Предположим, что потенциальная энергия взаимодействия электрона с ионом, находящимся в узле с номером n, описывается функцией $\hat{v}(\vec{r} + n\vec{a})$ и мы знаем решение уравнения Шредингера

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \hat{v}(\vec{r} + n\vec{a}) - \varepsilon_{\alpha}\right]\varphi_{\alpha}(\vec{r} + n\vec{a}) = 0.$$
(4.29)

Предположение о сильной связи соответствует случаю, когда в первом приближении можно пренебречь перекрытием волновых функций - решений данного уравнения, относящихся к разным узлам решетки. Сильная связь электрона может осуществляться для основного и возбужденных состояний $\varphi_{\alpha}(\vec{r} + n\vec{a})$ и математически выражается условием:

$$\int \varphi_{\alpha}(\vec{r}+n\vec{a})\varphi_{\beta}(\vec{r}+n'\vec{a})d^{3}\vec{r} \simeq 0$$
(4.30)

при $n \neq n'$.

В силу трансляционной симметрии кристаллов функция $\varphi_{\alpha}(\vec{r})$ обладает периодом, равным постоянной решетки: $\varphi_{\alpha}(\vec{r}) = \varphi_{\alpha}(\vec{r} + n\vec{a})$. В кристалле, содержащем по одному иону в элементарной ячейке, электрон имеет потенциальную энергию

$$\hat{V}(\vec{r}) = \hat{V}(\vec{r} + n\vec{a}) = \sum_{n} \hat{v}(\vec{r} + n\vec{a})$$

И

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \hat{V}(\vec{r}).$$

Если ε_{α} - невырожденный уровень энергии, то волновой функции $\varphi_{\alpha}(\vec{r})$ будет соответствовать, в первом приближении N волновых функций

$$\Psi_{\vec{k},\alpha}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n} e^{i\vec{k}n\vec{a}}\varphi_{\alpha}(\vec{r}+n\vec{a}), \qquad (4.31)$$

различающихся N значениями волновых векторов. Данной волновой функции соответствует энергия

$$E_{\alpha}(\vec{k}) = <\Psi_{\vec{k},\alpha}|\hat{H}|\Psi_{\vec{k},\alpha}> = \varepsilon_{\alpha} - \sum_{n} e^{i\vec{k}n\vec{a}}\tilde{v}_{n}, \qquad (4.32)$$

где

$$\tilde{v}_{n} = -\int \varphi_{\alpha}(\vec{r} + n\vec{a}) [\hat{V}(\vec{r}) - \hat{v}(\vec{r})] \varphi_{\alpha}(\vec{r}) d^{3}\vec{r},$$

$$\hat{V}(\vec{r}) - \hat{v}(\vec{r}) = \sum_{n \neq 0} \hat{v}(\vec{r} + n\vec{a}).$$
(4.33)

Таким образом, каждый невырожденный "атомный" уровень ε_{α} в кристалле превращается в квазинепрерывную полосу энергий. Матричные элементы \tilde{v}_n быстро убывают при возрастании n, поэтому в сумме можно учитывать только ближайших соседей иона, расположенного при n = 0.

Явный вид функции $E_{\alpha}(\vec{k})$ зависит от поведения волновых функций вне атомных остовов и от расстояний между ближайшими соседями. Ширины разрешенных полос энергии малы для состояний α , соответствующих сильно локализованным состояниям. При вычислении $E_{\alpha}(\vec{k})$ в простой кубической решетке с постоянной *a* можно учесть только 6 ближайших соседей, тогда

$$E_{\alpha}(\vec{k}) = \varepsilon_{\alpha} - \tilde{v}_0 - 2\tilde{v}_a[\cos\left(\vec{k}\vec{a}_x\right) + \cos\left(\vec{k}\vec{a}_y\right) + \cos\left(\vec{k}\vec{a}_z\right)], \quad (4.34)$$



Рис. 4.3. Изоэнергетические поверхности одноэлектронных состояний для кристаллов с простой кубической решеткой: а) изоэнергетическая поверхность в \vec{k} -пространстве, б) сечения изоэнергетических поверхностей плоскостью $k_z = 0$

где

$$\tilde{v}_{0} = -\int \varphi^{*}(\vec{r}) [\hat{V}(\vec{r}) - \hat{v}(\vec{r})] \varphi(\vec{r}) d^{3}\vec{r},
\tilde{v}_{a} = -\int \varphi^{*}(\vec{r} + \vec{a}) [\hat{V}(\vec{r}) - \hat{v}(\vec{r})] \varphi(\vec{r}) d^{3}\vec{r}.$$
(4.35)

Ширина квазинепрерывной полосы энергий $E_{\alpha}(\vec{k})$ равна $12|\tilde{v}_a|$.

Для длинноволновых состояний с $ka\ll 1$

$$E_{\alpha}(\vec{k}) = \varepsilon_{\alpha} - \tilde{v}_0 - 6\tilde{v}_a + \tilde{v}_a a^2 k^2, \qquad (4.36)$$

из которых следует, что эффективная масса электрона в области центра зоны определяется выражением $\hbar^2/2m^* = \tilde{v}_a a^2$ с $m^* = \hbar^2/2\tilde{v}_a a^2$. Знак эффективной массы определяется знаком матричного элемента \tilde{v}_a .

В центре зоны Бриллюэна изоэнергетические поверхности электрона имеют сферическую форму. Однако при увеличении *k*, эти сферы деформируются в соответствии с выражением (4.34)



Рис. 4.4. Закон дисперсии одноэлектронных состояний в приближении сильной связи для направления (100) в простой кубической решетке

для $E_{\alpha}(\vec{k})$. Пример изоэнергетической поверхности электрона, характерной для приближения сильной связи в простой кубической решетке, изображен на рис. 4.3,а. Сечения изоэнергетических поверхностей в пространстве волновых векторов плоскостью $k_z = 0$ показаны на рис. 4.3,6. На границах зоны Бриллюэна, которые определяются значениями $k_i = \pi/a$, производные $\partial E_{\alpha}/\partial k_i = 2a\tilde{v}_a \sin(k_i a) = 0$. Следовательно, поверхность равной энергии пересекает границы зон под прямым углом. Вблизи восьми вершин зоны Бриллюэна, то есть для значений $\vec{k} = \pi(\pm \vec{a}_x \pm \vec{a}_y \pm \vec{a}_z)/a^2 - \vec{q}$ при $\vec{q}\vec{a} \ll 1$ энергии принимают значения

$$E_{\alpha}(\vec{q}) = \varepsilon_{\alpha} - \tilde{v}_0 + 2\tilde{v}_a[\cos\left(\vec{q}\vec{a}_x\right) + \cos\left(\vec{q}\vec{a}_y\right) + \cos\left(\vec{q}\vec{a}_z\right)] \approx$$
$$\approx \varepsilon_{\alpha} - \tilde{v}_0 + 6\tilde{v}_a - \tilde{v}_a a^2 q^2.$$

Отсюда следует, что изоэнергетические поверхности вблизи вершин зоны Бриллюэна также сферические. При этом эффективная масса электрона равна $-m^*$.

Функция $E_{\alpha}(\vec{k})$, рассматриваемая в направлении оси (100) куба, имеет минимум при k = 0 и максимум на границе зоны Бриллюэна (рис. 4.4). Внешне это напоминает кривые, получаемые в



Рис. 4.5. a) схематическое изображение невырожденных электронных уровней в атомном потенциале, б) энергетические уровни для N атомов, образующих периодическую решетку, как функции обратного межатомного расстояния

модели почти свободных электронов, однако кривизна у основания зоны, то есть эффективная масса электрона, в данном случае зависит от параметра \tilde{v}_a . В целом структура зоны определяется интегралами типа \tilde{v}_0 , \tilde{v}_a , которые чувствительны к деталям поведения атомных волновых функций вне атомного остова, а также к величине постоянной решетки. Так, ширина зоны оказывается пропорциональной малому интегралу перекрытия \tilde{v}_a . Поэтому в методе сильной связи зоны узки, и чем меньше перекрытие, тем уже зона. В пределе бесконечно малого перекрытия ширина зоны обращается в нуль и зона становится *N*-кратно вырожденной. Это соответствует случаю электрона, локализованного на одном из *N* изолированных атомов.

В связи с этим, метод сильной связи позволяет усмотреть одну важную закономерность. Возьмем N атомов и разместим их вдали друг от друга. Каждый атом обладает различными уровнями; соответствующие им волновые функции пусть будут $\varphi_a, \varphi_b, \varphi_c$. Очевидно, они описывают N-кратно вырожденные одноэлектронные состояния всей системы.

При приближении атомов атомные функции перекрываются и уровни, ранее *N*-кратно вырожденные, расщепляются, образуя зоны (рис. 4.5). Каждому атомному уровню отвечает зона, содержащая *N* состояний. Можно говорить о 3*s*-зонах, 4*p*-зонах и так далее, возникающих из соответственных атомных уровней. Эта классификация особенно удачна в случае переходных металлов, у которых атомные *d*-функции довольно локализованы в пределах атомного остова, в результате чего образуется относительно узкая и хорошо определенная *d*-зона. Однако ясно, что различные зоны могут столь значительно расшириться, что начнут перекрываться. В таком случае, рассмотренная выше методика должна быть видоизменена: волновая функция системы должна представлять собой линейную комбинацию атомных функций (*метод линейных комбинаций атомных функций*)

$$\Psi_{\vec{k},\alpha}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n,j} e^{i\vec{k}n\vec{a}} \beta_j \varphi_{\alpha,j}(\vec{r}+n\vec{a}), \qquad (4.37)$$

где $\varphi_{\alpha,j}(\vec{r}+n\vec{a})$ есть одна из атомных функций, центрированных около узла $n\vec{a}$ с j = 1, 2, ..., l, где l - кратность вырождения уровня энергии ε_{α} - решения уравнения (4.34).

Теперь нужно воспользоваться данной пробной функцией при вычислении энергии $E_{\alpha}(\vec{k})$, которая минимизируется

$$\delta E_{\alpha}(\beta)/\delta\beta_j = 0$$

подходящим выбором коэффициентов β_j . Таким путем мы придем к системе линейных уравнений

$$\sum_{j'=1}^{l} \beta_{j'} < \vec{k}, \alpha, j' |\hat{H}| \vec{k}, \alpha, j > -\beta_j E_{\alpha}(\vec{k}) = 0, \qquad (4.38)$$

причем коэффициенты - матричные элементы в ней, будут зависеть от выражений типа \tilde{v}_a , только выражения будут включать интегралы, построенные на атомных функциях, соответствующих различным уровням атомов, которые расположены в разных узлах решетки. Система уравнений (4.38) дает l решений $E_{\alpha,\nu}(\vec{k})$ с $\nu = 1, 2, ..., l$. Следовательно, одному l-кратно вырожденному уровню в кристалле соответствует l квазинепрерывных полос энергии, некоторые из которых могут перекрываться.

Данный метод линейных комбинаций атомных функций применялся при расчете зонной структуры, и здесь выделялись следующие его недостатки: атомные волновые функции слишком быстро убывают в области вне атомного остова, где потенциал почти не меняется. В этой области с их помощью очень трудно выразить волновые функции модели почти свободных электронов. Иначе говоря, функции, описывающие связанные состояния свободного атома, не образуют полной системы, в них не включаются волновые функции ионизованных состояний, то есть плоские волны.

Расширением метода линейных комбинаций атомных функций, устраняющим некоторые его недостатки, является метод присоединенных плоских волн, в котором предполагается, что в некоторой области радиуса R_s относительно каждого иона решетки, потенциал системы сферически симметричен (уравнение Шредингера внутри каждой сферы радиуса R_s можно решить точно, выразив решение через сферические гармоники), а между ионами постоянен (областями радиуса R_s). Потенциалу в областях между сферами радиуса R_s можно сопоставить волновую функцию в виде плоской волны. Сшивая эти решения на поверхности каждой сферы, можно построить решение уравнения Шредингера во всем кристалле. Фактически процедура состоит в следующем: пусть Е - энергия рассматриваемого состояния. Внутри каждой сферы решение уравнения Шредингера имеет вид:

$$\varphi(\vec{r}) = \sum_{lm} C_{lm} R_l(r, E) Y_{lm}(\theta, \varphi), \qquad (4.39)$$

где $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ - сферические функции, θ,φ - полярные узлы вектора \vec{r} , а R_l - решение радиального уравнения (в атомных единицах):

$$-\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R_l}{\partial r}\right) + \left[\frac{l(l+1)}{r^2} + \hat{V}(r)\right]R_l = ER_l.$$
(4.40)

Выберем теперь коэффициент C_{lm} так, чтобы функция $\varphi(\vec{r})$ точно сшивалась на поверхности $r = R_s$ с единственной плоской волной $e^{i\vec{k}\vec{r}}$. Пользуясь стандартным разложением плоской волны по сферическим гармоникам

$$e^{i\vec{k}\vec{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} i^l j_l(kr) Y_{lm}(\theta,\varphi) Y_{lm}^*(\theta_{\vec{k}},\varphi_{\vec{k}}), \qquad (4.41)$$

где $j_l(x) = \sqrt{\pi/2x} J_{l+1/2}(x)$ - сферическая функция Бесселя, k, 120

 $\theta_{\vec{k}}, \varphi_{\vec{k}}$ - сферические координаты вектора \vec{k} , находятся коэффициенты разложения, задаваемые выражением

$$C_{lm} = (2l+1)i^l \left(\frac{J_{l+1/2}(kR_s)}{R_l(R_s,E)}\right) Y_{lm}(\theta_{\vec{k}},\varphi_{\vec{k}}).$$
(4.42)

Подставляя данные коэффициенты C_{lm} получаем функцию $\varphi_{\vec{k}}(\vec{r})$, называемую присоединенной плоской волной. В пространстве между сферами она равна $e^{i\vec{k}\vec{r}}$, а внутри сферы с центром в точке $n\vec{a}$ удовлетворяет условию

$$\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}n\vec{a}}\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}+n\vec{a}).$$

Волновая функция всей решетки строится на основе плоской присоединенной волны (мы не предполагали здесь связи энергии E от волнового вектора \vec{k} и то, что $E(\vec{k}) = E(\vec{k} + \vec{g})$)

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} \alpha_{\vec{k}+\vec{g}} \varphi_{\vec{k}+\vec{g}}(\vec{r}), \qquad (4.43)$$

где коэффициенты $\alpha_{\vec{k}+\vec{g}}$ подлежат определению из условия минимизации функционала энергии

$$E[\psi] = \frac{\int (\frac{\hbar^2}{2m} |\nabla \psi|^2 + \hat{V}(\vec{r}) |\psi|^2) d^3 \vec{r}}{\int |\psi|^2 d^3 \vec{r}}.$$
(4.44)

Для расчета зонной структуры кристаллов используют также метод ортогонализованных плоских волн, метод псевдопотенциала, метод функций Грина и так далее [43, 46, 102].

4.5. Вторичное квантование системы электронов

Одноэлектронные состояния в кристалле характеризуются волновыми функциями $\psi_{\vec{k},\alpha,s_z}(\vec{r},s_z)$ и энергией $E_{\alpha,s_z}(\vec{k})$. Для упрощения совокупность квантовых чисел \vec{k},α,s_z будем обозначать буквой λ , а координаты частицы \vec{r},s_z - буквой ξ . Среднее поле $\hat{V}(\vec{r})$ учитывает взаимодействие данного электрона со всеми другими электронами и ионами кристалла. Поэтому $E_{\lambda}, \psi_{\lambda}(\xi)$

характеризуют, строго говоря, не состояние электрона, а состояние квазичастицы, которая отражает свойства всего кристалла и не совпадает со свободным электроном. Однако, по традиции, данную квазичастицу также называют электроном, поскольку она обладает спином s = 1/2 и является фермионом. Если пренебречь влиянием остаточного взаимодействия \hat{V}_r , то квазичастицы-электроны не взаимодействуют между собой, то есть состояния ψ_{λ} независимы. Функции $\psi_{\lambda}(\xi)$ образуют полную ортонормированную систему функций, задаваемых условиями:

$$\sum_{s_z} \int \psi_{\lambda}^*(\vec{r}, s_z) \psi_{\lambda'}(\vec{r}, s_z) d^3 \vec{r} = \delta_{\lambda, \lambda'}.$$
(4.45)

В одночастичном приближении гамильтониан N электронов всего кристалла определяется выражением

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N} \hat{H}_i(\vec{r}_i, s_{zi}), \qquad (4.46)$$

где $\hat{H}_i(\vec{r_i}, s_{zi})$ - гамильтониан для *i*-го электрона задает уравнения Шредингера для одноэлектронных состояний:

$$\left[\frac{\hat{\vec{p}}_{i}^{2}}{2m} + \hat{V}(\vec{r}_{i}) + \hat{V}_{so}(\vec{r}_{i}, s_{zi}) - E_{\lambda_{i}}\right]\psi_{\lambda_{i}}(\vec{r}_{i}, s_{zi}) = 0$$
(4.47)

с $\hat{V}_{so} = \frac{\hbar}{4m^2c^2} [\hat{\vec{\sigma}}, \nabla \hat{V}]\hat{\vec{p}}$ - гамильтонианом спин-орбитального вза-имодействия.

Состояние движения всех N электронов кристалла должно описываться волновой функцией, зависящей от 4N координат (трех пространственных и одной спиновой для каждой квазичастицы). Эта функция должна быть антисимметричной относительно перестановок любой пары квазичастиц-фермионов. Такую функцию можно построить, производя антисимметризацию произведений N функций ψ_{λ} , характеризующих состояние движения каждой квазичастицы. Такая функция имеет вид детерминанта Слетера

$$\Psi(\xi_{1},\xi_{2},\ldots,\xi_{N}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{\lambda_{1}}(\xi_{1}) & \psi_{\lambda_{2}}(\xi_{1}) & \ldots & \psi_{\lambda_{N}}(\xi_{1}) \\ \psi_{\lambda_{1}}(\xi_{2}) & \psi_{\lambda_{2}}(\xi_{2}) & \ldots & \psi_{\lambda_{N}}(\xi_{2}) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \psi_{\lambda_{1}}(\xi_{N}) & \psi_{\lambda_{2}}(\xi_{N}) & \ldots & \psi_{\lambda_{N}}(\xi_{N}) \end{vmatrix}.$$
(4.48)

Однако в силу тождественности электронов, такое описание является излишне подробным.

4.5.1. Представление чисел заполнения для электронов

В соответствии с принципом Паули в каждом одноэлектронном состоянии ψ_{λ} с учетом спинового состояния может находиться только один электрон, или состояние свободно. Поэтому состояние всех N электронов будет полностью определено, если мы укажем, какие из возможных одноэлектронных состояний заняты электронами. Такое описание носит название: представление чисел заполнения для фермионов. В представлении чисел заполнения операторы всех физических величин выражаются через операторы рождения α_{λ}^{+} и уничтожения α_{λ} частиц в состояниях ψ_{λ} . Нормированное состояние без частиц будем обозначать |0>, определяемое условием $\alpha_{\lambda}|0>=0$ для любого λ . Состояние системы N электронов, занимающих по одному состоянию $\lambda_1, \lambda_2, \cdots \lambda_N$, описывается функцией $\alpha_{\lambda_1}^+, \alpha_{\lambda_2}^+ \cdots \alpha_{\lambda_N}^+ | 0 >$. Чтобы эта функция была антисимметричной относительно перестановки любой пары электронов, а оператор числа частиц в состоянии ψ_{λ} имел вид $\hat{N}_{\lambda} = \alpha_{\lambda}^{+} \alpha_{\lambda}$ необходимо и достаточно, чтобы операторы $\alpha_{\lambda}, \alpha_{\lambda}^{+}$ удовлетворяли перестановочным соотношениям

$$\{\alpha_{\lambda}, \alpha_{\lambda'}^+\} = \delta_{\lambda, \lambda'}, \ \{\alpha_{\lambda}, \alpha_{\lambda'}\} = 0,$$

где $\{a, b\} = ab + ba$ - антикоммутатор.

В основном состоянии (T = 0) электроны занимают N одноэлектронных состояний ψ_{λ} , обладающих энергиями $E_{\lambda} \leq E_F$, все состояния с энергией $E_{\lambda} > E_F$ незаполнены. Граничная энергия называется энергией Ферми E_F . Если перенумеровать состояния с энергиями $E_{\lambda} \leq E_F$ в порядке возрастания индексами λ_i , тогда основному состоянию будет соответствовать энергия $E_0 = \sum_{i=1}^N E_{\lambda_i}$ и функция $|\varphi_0\rangle = \alpha_{\lambda_1}^+, \alpha_{\lambda_2}^+ \cdots \alpha_{\lambda_N}^+|0\rangle$. Возбужденные состояния системы соответствуют переходу электрона из заполненного состояния λ_i в свободные λ_j . Для такого перехода надо системе сообщить энергию $E_{\lambda_j} > E_{\lambda_i}$. После перехода система окажется в состоянии $\alpha_{\lambda_j}^+ \alpha_{\lambda_i} |\varphi_0\rangle$. Полное число частиц в системе определяется условием $\hat{N} = \sum_{\lambda} \alpha_{\lambda}^{+} \alpha_{\lambda}$. Для перехода от координатного представления к представлению чисел заполнения в системе электронов вводятся операторные функции:

$$\hat{\Psi}(\xi) = \sum_{\lambda} \alpha_{\lambda} \psi_{\lambda}(\xi), \qquad (4.49)$$

 $\xi = \{\vec{r}, s_z\}$. Тогда одночастичные операторы, изображаемые в координатном представлении суммой операторов, относящихся к каждому электрону, то есть $\hat{F}_1(\xi) = \sum_{i=1}^N \hat{F}(\xi_i)$ преобразуются к представлению чисел заполнения с помощью выражения

$$\hat{F}_1 = \int \hat{\Psi}^+(\xi) \hat{F}(\xi) \hat{\Psi}(\xi) d\xi = \sum_{\lambda} \alpha_{\lambda}^+ F_{\lambda\lambda'} \alpha_{\lambda'}, \qquad (4.50)$$

где $F_{\lambda\lambda^{*}} = \int \psi_{\lambda}^{*}(\xi) \hat{F}(\xi) \psi_{\lambda}(\xi) d\xi$. В частности гамильтон одноэлектронного приближения принимает вид

$$\hat{H} = \sum_{\lambda} E_{\lambda} \alpha_{\lambda}^{+} \alpha_{\lambda}.$$
(4.51)

Двухчастичные операторы, изображаемые в координатном представлении суммой операторов, относящихся к двум электронам, то есть $\hat{F}_2 = \sum_{i,j} \hat{F}(\xi_i, \xi_j)$ преобразуются к представлению чисел заполнения по правилу

$$\hat{F}_{2} = \int \hat{\Psi}^{+}(\xi) \hat{\Psi}^{+}(\xi') \hat{F}(\xi,\xi') \hat{\Psi}(\xi) \hat{\Psi}(\xi') d\xi d\xi' =$$

$$= \sum_{\lambda,\lambda'} \alpha_{\lambda}^{+} \alpha_{\lambda_{1}}^{+} F_{\lambda,\lambda_{1},\lambda_{1}',\lambda'} \alpha_{\lambda_{1}'} \alpha_{\lambda'}, \qquad (4.52)$$

где

$$F_{\lambda,\lambda_1,\lambda_1',\lambda'} = \int \psi_{\lambda}^*(\xi)\psi_{\lambda_1}^*(\xi')\hat{F}(\xi,\xi')\psi_{\lambda_1'}(\xi')\psi_{\lambda'}(\xi)d\xi d\xi'.$$

Операторы подобного типа изображают, в частности, парные взаимодействия между электронами. Следовательно, рассмотренное выше преобразование можно применить и к электронам в кристалле. Пусть в координатном представлении оператор энергии системы электронов имеет вид:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N} \hat{H}_i(\xi_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \hat{V}_r(\xi_i, \xi_j), \qquad (4.53)$$

где \hat{V}_r - оператор остаточного взаимодействия, а E_{λ} и $\psi_{\lambda}(\xi)$ - собственные значения и собственные функции одночастичного оператора $\hat{H}_i(\xi_i)$. Тогда в представлении чисел заполнения оператор энергии приобретает вид:

$$\hat{H} = \sum_{\lambda} E_{\lambda} \alpha_{\lambda}^{+} \alpha_{\lambda} + \frac{1}{2} \sum \alpha_{\lambda}^{+} \alpha_{\lambda_{1}}^{+} V_{\lambda,\lambda_{1},\lambda_{1}',\lambda'} \alpha_{\lambda_{1}'} \alpha_{\lambda'}, \qquad (4.54)$$

где

$$V_{\lambda,\lambda_1,\lambda_1',\lambda'} = \int \psi_{\lambda}^*(\xi)\psi_{\lambda_1}^*(\xi')\hat{V}_r(\xi,\xi')\psi_{\lambda_1'}(\xi')\psi_{\lambda'}(\xi)d\xi d\xi'.$$

Если оператор остаточного взаимодействия \hat{V}_r в координатном представлении зависит только от пространственных координат электронов, то матричный элемент $V_{\lambda,\lambda_1,\lambda'_1,\lambda'}$ отличен от нуля лишь в случаях, когда одинаковы спины состояний λ и λ' , λ_1 и λ'_1 или λ и λ'_1 , λ_1 и λ' .

4.5.2. Дырочное представление

Состояние слабовозбужденной электронной системы из N квазичастиц-электронов мало отличается от основного состояния E_0 . При возбуждении изменение основного состояния сводится к освобождению некоторых уровней с энергией $E_{\lambda} \leq E_F$ и заполнению соответствующего числа уровней с энергией $E_{\lambda} > E_F$. Состояния остальных квазичастиц остаются при этом неизменными. Поэтому описание многоэлектронных систем с помощью функций

$$\alpha_{\lambda_1}^+ \cdots \alpha_{\lambda_N}^+ |0>,$$

в которых указываются состояния всех N электронов системы очень громоздко.

Удобно возбужденные состояния системы невзаимодействующих квазичастиц-электронов характеризовать указанием только состояний, занятых электронами с энергией $E_{\lambda'} > E_F$ и освободившихся состояний с энергией $E_{\lambda} \leq E_F$. Такие освободившиеся состояния λ называются "дырками".

Переход электрона из занятого состояния λ в свободное λ' можно рассматривать как рождение пары квазичастиц: электрона в состоянии λ' и квазичастицы-дырки в состоянии λ . При этом основное состояние с E_0 и $|\varphi_0\rangle$ рассматривается как вакуумное состояние (без квазичастиц), обладающее нулевой энергией, от которой отсчитывается энергия возбуждения. Возбужденные состояния могут соответствовать рождению и нескольких пар дырок и частиц. Переход системы в основное состояние соответствует аннигиляции пары дырка-частица. Это описание возбужденных состояний системы называется *дырочным представлением*.

Чтобы описать процессы рождения и аннигиляции пар квазичастиц - электрона и дырки, введем, наряду с ферми - операторами $\alpha_{\lambda'}^+, \alpha_{\lambda'}$ рождения и уничтожения электрона для состояний $E_{\lambda'} > E_F$, операторы $\beta_{\lambda}^+, \beta_{\lambda}$ рождения и уничтожения дырок в состоянии с $E_{\lambda} < E_F$. Индекс λ характеризует состояние \vec{k}, α, s_z . Уничтожение электрона в этом состоянии эквивалентно рождению дырки в состоянии $-\vec{k}, \alpha, -s_z$. Это состояние будем кратко обозначать $-\lambda$. Следовательно, операторы $\beta_{\lambda}^+, \beta_{\lambda}$ связаны с операторами $\alpha_{\lambda}^+, \alpha_{\lambda}$ соотношениями $\beta_{\lambda}^+ = \alpha_{-\lambda}, \beta_{\lambda} = \alpha_{-\lambda}^+$, если $E_{\lambda} < E_F$.

Вакуумное состояние Φ_0 в дырочном представлении определяется условиями $\alpha_{\lambda'} \Phi_0 = 0$, если $E_{\lambda'} > E_F$, и $\beta_{\lambda} \Phi_0 = 0$, если $E_{\lambda} < E_F$, которые указывают, что нет электронов с энергией $E_{\lambda'} > E_F$ и дырок с $E_{\lambda} \leq E_F$.

Возбуждение связано с появлением $n \ll N$ частиц в состояниях над уровнем Ферми и n дырок в состоянии под уровнем Ферми. При этом волновая функция возбужденного состояния системы характеризуется выражением

$$\Phi_n = \alpha_{\lambda_1'}^+ \dots \alpha_{\lambda_n'}^+ \beta_{\lambda_1}^+ \dots \beta_{\lambda_n}^+ \Phi_0, \qquad (4.55)$$

а на число возбуждений в системе накладывается требование

$$\sum_{\lambda'(E_{\lambda'}>E_F)} \alpha_{\lambda'}^+ \alpha_{\lambda'} = \sum_{\lambda(E_\lambda < E_F)} \beta_\lambda^+ \beta_\lambda, \qquad (4.56)$$

то есть число электронов всегда равно числу дырок.

Если энергию частиц отсчитывать вверх от уровня Ферми $\varepsilon_{\lambda'}^{(e)}=E_{\lambda'}-E_F>0,$ а энергию дырок вниз от уровня Ферми $\varepsilon_{\lambda}^{(h)}=E_F-E_{\lambda}>0,$ то энергия возбуждения электронных состояний кристалла будет определяться гамильтонианом

$$\triangle \hat{H} = \hat{H} - E_0 = \sum_{\lambda'(E_{\lambda'} > E_F)} \varepsilon_{\lambda'}^{(e)} \alpha_{\lambda'}^+ \alpha_{\lambda'} + \sum_{\lambda(E_\lambda < E_F)} \varepsilon_{\lambda}^{(h)} \beta_{\lambda}^+ \beta_{\lambda}.$$
(4.57)

4.6. Типы твердых тел. Зонная картина

Совокупность значений $E_{\alpha,s_z}(\vec{k})$ для разных \vec{k} , принимающих N значений, образуют зону разрешенных энергий. Эти зоны разрешенных энергий разделяются запрещенными областями энергий или частично перекрываются. Однако даже при перекрывании зон разрешенных энергий их индивидуальность сохраняется, если они относятся к разным неприводимым представлениям группы симметрии кристалла.

При T = 0 электроны кристалла занимают в соответствии с принципом Паули нижние одноэлектронные энергетические уровни вплоть до уровня Ферми. Оптические, электрические и кинетические свойства кристалла определяются структурой энергетических зон и положением уровня Ферми.

Пусть энергия Ферми E_F лежит внутри зоны разрешенных энергий или на верхней границе зоны, которая перекрывается с зоной, содержащей уровни с большими энергиями. В этом случае в непосредственной близости от *E_F* будут располагаться свободные состояния. Под влиянием электрического поля в кристалле электроны будут переходить в свободные состояния над E_F , осуществляя перенос электрического заряда, то есть ток. Твердые тела с такой структурой энергетического спектра называются металлами (рис. 4.6). В проводимости металла могут участвовать только электроны, имеющие энергию, близкую к E_F. Для изменения состояния электронов, находящихся значительно ниже E_F или в других внутренних заполненных зонах требуется значительная энергия, так как ближайшие к ним энергетические состояния заняты. В проводимости участвуют только электроны частично заполненных зон. Эти зоны называются зонами проводимости. Ближайшая к зоне проводимости зона заполненных состояний называется валентной зоной.



Рис. 4.6. Схематическое изображение энергетических зон для различных типов твердых тел: а) для диэлектриков, б) для полупроводников, в) для металлов.

К металлам относятся все твердые тела, содержащие нечетное число электронов в элементарной ячейке. Действительно, энергетические уровни электронов дважды вырождены по проекциям спина, поэтому нечетные электроны могут заполнить только половину состояний в верхней зоне. К таким твердым телам относятся все щелочные металлы (Li, Na, K, Rb, Cs), благородные металлы (Cu, Ag, Au) - с одним валентным электроном на атом; Al, Ga, In, Tl - с тремя валентными электронами на атом. Однако As, Sb, Bi, в которых на атом приходится по пять электронов, кристаллизуются в структуре с двумя атомами на элементарную ячейку, в силу чего указанное правило к ним неприменимо. Десять электронов полностью заполняют пять энергетических зон, однако последняя из них заполнена не до конца и слегка перекрывается с шестой зоной. Поэтому при любой температуре всегда имеется некоторое количество электронов, способных переносить ток. Такие вещества представляют собой полуметаллы. К металлам могут относиться и твердые тела, состоящие из атомов с четным числом электронов, если их зоны перекрываются.

К таким твердым телам относятся щелочно-земельные металлы, олово (одна фаза - металл, другая серое олово - полупроводник), свинец.

Если энергия Ферми совпадает с верхней границей одной из зон, а следующая зона разрешенных состояний пуста и отделена от нее энергетическим интервалом, то при T = 0 такое тело является диэлектриком. В этом случае без поглощения энергии, равной или большей ширины запрещенной зоны, электроны не могут изменить состояния своего движения. Запрещенная зона, разделяющая зону свободную и занятую, имеет свою характерную величину: у алмаза - 6-7 эВ, кремния Si - 1.11 эВ, CdS - 2.5 эВ, Ge - 0.72 эВ, серое олово Sn - 0.1 эВ. Все эти тела в чистом виде (без примесей) при T = 0 являются изоляторами.

У Ge и Si заполненная и свободная зоны расположены сравнительно близко друг от друга. В этом случае уже при комнатной температуре $k_B T \simeq 0.025$ эВ заметное число электронов перебрасывается из заполненной зоны в свободную. При этом в свободной зоне появляются электроны, а в валентной зоне образуются свободные состояния - дырки. В этом случае в проводимости участвуют как электроны в зоне проводимости (электронная проводимость), так и дырки в валентной зоне (дырочная проводимость). Проводимость Ge и Si растет с увеличением температуры. Твердые тела, проводимость которых при T = 0отсутствует и заметно растет с увеличением температуры, называется полупроводниками. (У металлов наоборот, максимальная проводимость при T = 0 и убывает с ростом температуры). В чистых полупроводниках проводимость обусловлена тепловым перебросом электронов из валентной зоны в зону проводимости и осуществляется как электронами, так и дырками.

Большое практическое значение имеют легированные полупроводники. Малые количества примесных атомов в основном кристалле поставляют электроны в зону проводимости (доноры), либо захватывают электроны из валентной зоны (акцепторы). Атомы примеси будут донорными, если их валентность выше валентности атомов основного кристалла, и акцепторными, если их валентность ниже. Это приводит к двум типам несобственных полупроводников: *п*-типа (электронная проводимость) и *р*типа (дырочная проводимость). Естественно, в легированных полупроводниках равенство между числом электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне нарушается.

К эффектам, в некотором смысле подобным, приводят в легированных полупроводниках не только атомы примеси, но и собственные дефекты структуры - междоузельные атомы и вакансии.

В полуметаллах зона проводимости и валентная зона частично перекрываются. Поэтому даже при T = 0 часть электронов из валентной зоны, образуя дырки, переходит в зону проводимости. В результате полуметаллы имеют дырки в валентной зоне и такое же число электронов в зоне проводимости. В отличие от металлов проводимость полуметаллов растет при повышении температуры вследствие роста числа электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне. Хотя полуметалл имеет одинаковое число электронов и дырок, их роль в проводимости может быть не одинаковой из-за их разной подвижности. В висмуте и в сплавах, богатых висмутом, подвижность электронов в определенных кристаллографических направлениях значительно больше подвижности дырок, поэтому эти сплавы относят к *n*-типу. В сурьме и сплавах, богатых сурьмой, подвижность дырок выше, поэтому эти сплавы относят к *p*-типу.

4.7. Изоэнергетические поверхности. Плотность электронных состояний

Носителями тока в металлах и полупроводниках являются квазичастицы: электроны в зоне проводимости и дырки в валентной зоне. По своим свойствам эти квазичастицы существенно отличаются от свободных частиц. Динамические свойства квазичастиц определяются зависимостью их энергии от волновых векторов. Эта зависимость носит название закона дисперсии.

Для свободных частиц $E(\vec{k}) = \hbar^2 k^2 / 2m$, энергия квазичастиц $E_{\alpha,s_z}(\vec{k})$ в кристалле является сложной периодической функцией $E(\vec{k}) = E(\vec{k} + \vec{g})$ волнового вектора. В пространстве волновых векторов $E_{\alpha,s_z}(\vec{k})$ можно выразить геометрически изоэнергетическими поверхностями, соединяющие точки \vec{k} -пространства, которым соответствует одинаковая энергия.

Для свободной частицы изоэнергетические поверхности электронов проводимости имеют всегда сферическую форму. Изо-



Рис. 4.7. Изображение изоэнергетической поверхности для кристаллов с простой кубической решеткой в схеме повторяющихся зон

энергетические поверхности электронов и дырок в кристаллах весьма сложной формы (рис.4.7). Структура изоэнергетических поверхностей зависит от энергии и элементов симметрии кристаллов. Вблизи экстремальных значений $E_{\alpha,s_z}(\vec{k})$ внутри зоны Бриллюэна изоэнергетические поверхности в \vec{k} -пространстве замкнуты, вблизи \vec{k}_0 - это эллипсоиды. При этом главные значения эффективных масс $m^* > 0$, если энергия $E_{\alpha}(\vec{k}_0)$ имеет минимум, и $m^* < 0$, если энергия максимальна. Групповая скорость электрона $\vec{v}_{\vec{k}} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k})$ направлена всегда по нормали к изоэнергетическиим поверхностям: по внешней нормали к поверхностям вблизи точек минимума и по внутренней нормали к поверхностям вблизи точек максимума. При удалении от точек экстремума изоэнергетические поверхности, оставаясь еще замкнутыми, деформируются.

Вследствие периодичности функции $E_{\alpha}(\vec{k})$ замкнутые изоэнергетические поверхности периодически повторяются по всему \vec{k} -пространству. Между замкнутыми поверхностями, окружающими экстремальные значения $E_{\alpha,s_z}(\vec{k})$, располагаются более сложные поверхности - самопересекающиеся и открытые, проходящие непрерывно через все \vec{k} -пространство. Открытые поверхности могут быть самыми разнообразными - односвязными и многосвязными.

Поверхность Ферми является одним из наиболее важных примеров изоэнергетической поверхности. На рис. 4.8 приведено изображение поверхности Ферми для свободных электронов



Рис. 4.8. Поверхность Ферми для свободных электронов в металлах с ГЦК-решеткой с валентностью 4: а) и б) изображения пересечения сферы Ферми с поверхностью второй и третьей зон Бриллюэна; в) изображение "дырочной поверхности", полученной при переносе частей сферы Ферми из второй зоны Бриллюэна в первую зону; г) многосвязная поверхность, полученная при переносе частей сферы Ферми из третьей зоны Бриллюэна в первую зону; д) "электронные карманы", возникающие в первой зоне Бриллюэна при переносе частей сферы Ферми из четвертой зоны [10].

(сферы Ферми) в металлах с ГЦК-решеткой с валентностью равной четырем [10]. Сфера Ферми не простирается в пространстве волновых векторов дальше четвертой зоны Бриллюэна. Первая зона Бриллюэна при этом лежит полностью внутри сферы Ферми. На рис. 4.8,а и 4.8,б показаны пересечения поверхности Ферми с поверхностями второй и третьей зон Бриллюэна, соответственно. Если части поверхности Ферми, находящиеся во второй зоне Бриллюэна, перенести в первую зону Бриллюэна при помощи трансляций на векторы обратной решетки, то они образуют в ней простую односвязную фигуру, изображенную на рис. 4.8,в, которая носит название "дырочной поверхности". Уровни энергии, находящиеся внутри "дырочной поверхности", обладают большими энергиями, чем уровни вне ее. Если части поверхности Ферми, находящиеся в третьей зоне Бриллюэна, перенести в первую зону Бриллюэна при помощи трансляций на векторы обратной решетки, то они образуют в ней многосвязную фигуру, изображенную на рис. 4.8,г. Части поверхности Ферми, находящиеся в четвертой зоне Бриллюэна и перенесенные в первую зону Бриллюэна, образуют в ней "электронные карманы", изображенные на рис. 4.8,д.

Заполнение состояний внутри области, ограниченной поверхностью Ферми, зависит от плотности квантовых состояний $\rho(E)$, приходящей на единицу энергии. Электронные состояния однородно распределены в \vec{k} -пространстве и неоднородно по шкале энергий.

Число состояний dN, заключенных в пределах $\varepsilon \div \varepsilon + d\varepsilon$, с учетом g-кратности вырождения определяется как

$$dN = \frac{gV}{(2\pi)^3} \int_{\varepsilon}^{\varepsilon+d\varepsilon} d^3\vec{k}.$$
 (4.58)

Учитывая, что

$$d^{3}\vec{k} = \frac{d\varepsilon dS}{|grad_{\vec{k}}\varepsilon(\vec{k})|},$$

где dS - элемент изоэнергетической поверхности, получаем окончательно для плотности состояний в энергетической шкале:

$$\rho(\varepsilon) = \frac{dN}{d\varepsilon} = \frac{gV}{(2\pi)^3} \oint \frac{dS}{|\nabla_{\vec{k}}\varepsilon(\vec{k})|}.$$
(4.59)

Интегрирование выполняется по изоэнергетической поверхности в пределах одной зоны Бриллюэна вне зависимости от того, является ли изоэнергетическая поверхность замкнутой или открытой.

В приближении изотропной эффективной массы

$$\varepsilon(\vec{k}) = \hbar^2 k^2 / 2m^*.$$

Следовательно,

$$|\nabla_{\vec{k}}\varepsilon(\vec{k})| = \hbar^2 |\vec{k}|/m^*, \quad \oint dS = 4\pi k^2,$$

и тогда

$$\rho(\varepsilon) = \frac{gm^*V|k|}{2\pi^2\hbar^2} = \frac{gV}{4\pi^2\hbar^3} (2m^*)^{3/2} \sqrt{\varepsilon}.$$
(4.60)
133



Рис. 4.9. Плотность одноэлектронных состояний: a) приближение сильной связи, б) приближение почти свободных электронов.

В случае эллипсоидальной изоэнергетической поверхности надо заменить $(m^*)^{3/2}$ на $(m_x^*m_y^*m_z^*)^{1/2}$.

В приближении сильной связи при отсчете энергии электронов от дна зоны в простой кубической решетке

$$\varepsilon(\vec{k}) = 2\tilde{v}_a(3 - \cos\vec{k}\vec{a}_x - \cos\vec{k}\vec{a}_y - \cos\vec{k}\vec{a}_z).$$

Вблизи центра зоны

$$\varepsilon(\vec{k}) = \hbar^2 k^2 / 2m^*, \quad m^* = \hbar^2 / 2a^2 \tilde{v}_a$$

и $\rho(\varepsilon) \sim \sqrt{\varepsilon}$. Вблизи вершин куба первой зоны Бриллюэна

$$\varepsilon(\vec{q}) = \hbar^2 \vec{q}^2 / 2m_h^* + 12\tilde{v}_a, \ m_h^* = -m^*,$$

где $\vec{q}\vec{a} = \vec{k}\vec{a} \pm \pi \ll 1$. В результате,

$$\rho(\varepsilon) \sim \sqrt{12\tilde{v}_a - \varepsilon}.$$

В приближении почти свободных электронов плотность состояний $\rho(\varepsilon) \sim \sqrt{\varepsilon}$ вплоть до энергий, соответствующих волновым вектором, касающимся центров граней зоны Бриллюэна, а



Рис. 4.10. Энергетическая структура верхних зон: a) одновалентного металла и б) диэлектрика в приближении почти свободных электронов в виде зависимости энергии одноэлектронных состояний этих зон от плотности состояний.

затем она падает до нуля при приближении к вершине зоны. Изображения зависимости плотности одноэлектронных состояний от энергии для приближений сильной связи и почти свободных электронов представлены на рис. 4.9.

Если энергетические зоны перекрываются, то полная плотность состояний получится суммированием вкладов перекрывающихся областей.

На рис. 4.10 изображена структура верхних зон одновалентного металла и диэлектрика в приближении почти свободных электронов. В одновалентных металлах занята половина состояний в зоне проводимости и поверхность Ферми имеет сферическую форму. В основном состоянии диэлектрика зона проводимости пуста, а валентная зона полностью заполнена. Возбужденные состояния образуются при переходе электрона из валентной зоны в зону проводимости. В дырочном представлении основное состояние диэлектрика является "вакуумным", т.е. без квазичастиц электронов и дырок, и все физические величины отсчитываются от этого основного состояния. Электрон имеет отрицательный заряд и отрицательную эффективную массу у потолка валентной зоны - $m^* = -\hbar^2/2a^2\tilde{v}_a$. Дырке надо сопоставить положительный заряд и положительную эффективную массу $m_h^* = m^* = \hbar^2/2a^2\tilde{v}_a$. Энергию дырки ε_h отсчитывают от потолка зоны

$$\varepsilon_h(\vec{q}) = 12\tilde{v}_a - \varepsilon(\vec{q}) = \hbar^2 q^2 / 2m_h^*.$$

4.8. Статистические свойства электронов в твердых телах

4.8.1. Статистика электронов в металлах

Энергии основного состояния системы N электронов зоны проводимости соответствует состояние Φ_0 , в котором заполнены все состояния с энергией, меньшей или равной энергии Ферми ε_F , отсчитываемой от дна зоны, и свободны все состояния с большей энергией. Такое состояние системы электронов называют полностью вырожденным. Если система N электронов находится в тепловом равновесии при температуре T, то распределение электронов в зоне проводимости по энергетическим состояниям характеризуется функцией распределения Ферми-Дирака

$$\bar{n}(\varepsilon(k)) = \left(1 + \exp\frac{\varepsilon(k) - \mu}{k_B T}\right)^{-1}, \qquad (4.61)$$

которая определяет среднее число электронов в одном состоянии \vec{k} с энергией $\varepsilon(k)$, отсчитываемой от дна зоны. В выражение входит величина μ , имеющая размерность энергии. Она называется химическим потенциалом, отсчитывается также от дна зоны и определяется из условия нормировки распределения на полное число электронов

$$N_e = \sum_{k} \left(1 + \exp \frac{\varepsilon(k) - \mu}{k_B T} \right)^{-1}.$$
 (4.62)

В пределе $T \to 0$ (полное вырождение) функция $\bar{n}(\varepsilon(k))$ равняется единице для всех $\varepsilon(k) < \mu$ и равна нулю при $\varepsilon(k) > \mu$.

Отсюда следует, что химический потенциал электронного газа при абсолютном нуле температур совпадает с энергией Ферми. При температуре, отличной от нуля, выражение N_e определяет химический потенциал как неявную функцию числа электронов N_e и температуры T. Для явного вычисления химического потенциала надо в выражении N_e от суммы перейти к интегралу

$$N_e = \int_{0}^{\infty} \bar{n}(\varepsilon)\rho(\varepsilon)d\varepsilon, \qquad (4.63)$$

где $\rho(\varepsilon)$ - плотность состояний в энергетической шкале. В приближении изотропной эффективной массы выражение $\rho(\varepsilon)$ определяется как

$$\rho(\varepsilon) = \frac{m^* V|k|}{\pi^2 \hbar} = \frac{V}{2\pi^2 \hbar^3} (2m^*)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\varepsilon}, \qquad (4.64)$$

поэтому

$$N_e = \frac{\sqrt{2}V}{\pi^2} \left(\frac{m^* k_B T}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} F\left(\frac{\mu}{k_B T}\right),\tag{4.65}$$

где

$$F(x) \equiv \int_{0}^{\infty} \frac{\sqrt{x} dx}{\exp\left(x - \frac{\mu}{k_{B}T}\right) + 1}.$$

При полном вырождении $(T \rightarrow 0)$

$$F\left(\frac{\mu}{k_BT}\right) = \int_{0}^{\frac{\mu}{k_BT}} \sqrt{x} dx = \frac{2}{3} \left(\frac{\varepsilon_F}{k_BT}\right)^{\frac{3}{2}},$$

следовательно

$$N_e = \frac{2\sqrt{2}V}{3\pi^2} \left(\frac{m^*\varepsilon_F}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}, \quad \mu = \varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{3\pi^2 N_\varepsilon}{V}\right)^{\frac{2}{3}}.$$
 (4.66)

Энергия Ферми тем больше, чем больше плотность электронов и меньше их эффективная масса. В металлах энергия Ферми электронов проводимости $\varepsilon_F \simeq 3-5$ эВ. Эта энергия настолько больше средней тепловой энергии при комнатных ($k_BT \approx 0,03$ эВ) и более низких температурах, что функция распределения $\bar{n}(\varepsilon(k))$ практически не зависит от температуры $k_BT \ll \varepsilon_F$. Такие состояния системы электронов называются вырожденными. Температуру $k_BT_F = \varepsilon_F$ называют температурой вырождения.

Энергия электронного газа определяется выражением

$$E_e = \int_{0}^{\infty} \varepsilon \bar{n}(\varepsilon) \rho(\varepsilon) d\varepsilon.$$
(4.67)

При полном вырождении $(T \to 0)$ интеграл легко вычисляется, и пренебрегая температурной зависимостью энергии в условиях сильного вырождения, получаем

$$E_e = \frac{3}{5} N_e \varepsilon_F. \tag{4.68}$$

Однако для вычисления температурной зависимости теплоемкости электронного газа этого приближения явно не достаточно. Для вычисления интегральных выражений (4.63), (4.67) для среднего числа частиц и энергии электронного газа с использованием в качестве малого параметра разложения величины $k_B T/\varepsilon_F \simeq k_B T/\mu \ll 1$ воспользуемся следующим приемом. В приближении квадратичного закона дисперсии $\varepsilon(k) \sim k^2$, когда плотность электронных состояний $\rho(\varepsilon)$ характеризуется выражением (4.64), в соотношения (4.63) и (4.67) входят интегралы вида (с $\alpha = 1/2$ для N_e и $\alpha = 3/2$ для E_e)

$$I = \int_{0}^{\infty} \varepsilon^{\alpha} \bar{n}(\varepsilon) d\varepsilon, \qquad (4.69)$$

которые будучи проинтегрированы по частям принимают вид:

$$I = \bar{n}(\varepsilon) \frac{\varepsilon^{\alpha+1}}{(\alpha+1)} \Big|_{0}^{\infty} - \frac{1}{(\alpha+1)} \int_{0}^{\infty} \varepsilon^{\alpha+1} \frac{\partial \bar{n}}{\partial \varepsilon} d\varepsilon.$$
(4.70)

При подстановке пределов первое слагаемое обращается в нуль,

в результате

$$I = \frac{1}{k_B T(\alpha + 1)} \int_{0}^{\infty} \varepsilon^{\alpha + 1} \frac{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}} + 1\right)^2} d\varepsilon,$$

$$\frac{\partial \bar{n}}{\partial \varepsilon} = -\frac{1}{k_B T} \frac{e^{\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}} + 1\right)^2} = -\frac{1}{k_B T} \bar{n}(\varepsilon)(1 - \bar{n}(\varepsilon))$$
(4.71)

- эта функция отлична от нуля лишь в узкой области энергий вблизи энергии Ферми, ширина которой порядка $k_B T$, кроме то-го, $\partial \bar{n} / \partial \varepsilon$ - четная функция аргумента.

Введем переменную $x = (\varepsilon - \mu)/k_B T$, тогда

$$I = \frac{1}{(\alpha+1)} \int_{0}^{\frac{-\mu}{k_B T}} (\mu + k_B T x)^{\alpha+1} \frac{e^x}{(e^x+1)^2} dx.$$
(4.72)

Так как мы рассматриваем область низких температур, нижний предел можно заменить на $-\infty$. В той области изменения, в которой $\partial \bar{n} / \partial \varepsilon$ имеет значение отличное от нуля, то есть при $\varepsilon \approx \mu$, величина x весьма мала, а потому величину $(\mu + k_B T x)^{\alpha+1}$ можно разложить в ряд по x:

$$(\mu + k_B T x)^{\alpha + 1} = \mu^{\alpha + 1} \left\{ 1 + (\alpha + 1) \frac{k_B T x}{\mu} + \frac{(\alpha + 1)\alpha}{2} \left(\frac{k_B T}{\mu}\right)^2 x^2 \right\}$$
(4.73)

Так как $e^x/(e^x+1)^2$ - четная функция x, то вклад в интеграл $\int_{-\infty}^{\infty} \{\cdots\} dx$ дают только четные степени по x в разложении.

Для первого члена разложения $2\int_{0}^{\infty} \frac{e^{x}}{(e^{x}+1)^{2}} dx = -\frac{2}{e^{x}+1} \Big|_{0}^{\infty} = 1$, для 2n-го члена разложения получается интеграл (берем по частям)

$$2\int_{0}^{\infty} x^{2n} \frac{e^x}{\left(e^x+1\right)^2} dx = 2 \cdot 2n \int_{0}^{\infty} \frac{x^{2n-1}}{e^x+1} = 2(2^{2n-1}-1)\pi^{2n}B_n, \quad (4.74)$$

где B_n - хорошо известные и табулированные числа Бернулли: $B_1 = 1/6, B_2 = 1/30, B_3 = 1/42, B_4 = 1/30, \cdots$. Учитывая только первые члены разложения можно записать следующее выражение для интеграла:

$$I = \frac{\mu^{\alpha+1}}{(\alpha+1)} + \frac{\mu^{\alpha-1}\alpha(k_BT)^2\pi^2}{6} + \frac{\mu^{\alpha-3}\alpha(\alpha-1)(\alpha-2)(k_BT)^4}{12}\frac{7\pi^4}{30}.$$
(4.75)

Используя этот интеграл получим выражение для среднего числа электронов

$$N_{e} = \frac{8\pi\sqrt{2}Vm^{*3/2}}{(2\pi\hbar)^{3}} \int_{0}^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2}d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1} =$$

$$= \frac{8\pi\sqrt{2}Vm^{*3/2}}{(2\pi\hbar)^{3}} \left\{ \frac{2\mu^{3/2}}{3} \left[1 + \frac{\pi^{2}}{8} \left(\frac{k_{B}T}{\mu}\right)^{2} + \cdots \right] \right\},$$
(4.76)

или

$$\mu_0 = \mu^{3/2} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu} \right)^2 + \cdots \right], \tag{4.77}$$

где $\mu_0 = \varepsilon_F$. Полагая в члене пропорциональном $(kT/\mu)^2 \ \mu \approx \mu_0$, находим температурную поправку к химическому потенциалу в виде

$$\mu = \mu_0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\mu_0} \right)^2 + \cdots \right],$$

то есть

$$\mu = \varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 + \cdots \right]$$
(4.78)

- зависимость химического потенциала от температуры и плотности частиц.

Для внутренней энергии электронного газа аналогичным образом только при $\alpha=3/2$ можно получить следующее выражение

$$E_e = \frac{3}{5} N_e \varepsilon_F \left(\frac{\mu}{\mu_0}\right)^{5/2} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{\mu}\right)^2 + \cdots\right], \tag{4.79}$$

и используя предыдущее представление для μ , получаем

$$E_{e} = \frac{3}{5} N_{e} \varepsilon_{F} \left[1 + \frac{5\pi^{2}}{12} \left(\frac{k_{B}T}{\varepsilon_{F}} \right)^{2} + \cdots \right].$$
(4.80)

Отсюда можно найти теплоемкость ферми-газа

$$C_V = \frac{N_e k_B \pi^2}{2} \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \tag{4.81}$$

с линейной зависимостью теплоемкости от температуры вблизи T=0, характерной для электронного газа.

Типичные порядки величины температуры вырождения T_F для электронного газа для типичных металлов Li - $T_F = 4.84 \times \times 10^4$ K, Na - $T_F = 3.3 \cdot 10^4$ K, Cu - $T_F = 8.2 \cdot 10^4$ K, Ag - $T_F = 6.4 \cdot 10^4$ K, Au - $T_F = 6.4 \cdot 10^4$ K. Видно, что T_F настолько высока, что электронный газ является сильно вырожденным даже при комнатных температурах и выше. Электронная теплоемкость для металлов есть величина $C_V \sim 10^{-4} N_e k_B^2 T$, поэтому в соответствии с опытными данными весьма мала, и при нормальной температуре составляет неизмеримо малую долю теплоемкости кристалла. Однако, хотя электронная теплоемкость существенно меньше классической теплоемкости решетки $C_V = 3Nk_B$, она даже становится больше решеточной теплоемкости при достаточно низких температурах T < 10 K, так как в этой области $C_{Vpem} \sim T^3$, а $C_{Vэл} \sim T$.

Модель идеального ферми-газа так хорошо описывает электроны в металлах, что даже вызывает вопросы, так как известно, что электроны как заряженные квазичастицы взаимодействуют друг с другом посредством кулоновских сил, благодаря чему газ должен быть сильно неидеальным. Ответ заключается в том, что за счет взаимодействия электроны окружают друг друга поляризационными облаками, которые экранируют кулоновское взаимодействие. В результате свойства металлов определяются почти независимыми "квазичастицами" - электронами. В главе 4 данной книги были введены такие коллективные явления электронного газа - плазменные колебания, учет которых и приводит к экранированному кулоновскому потенциалу взаимодействия одночастичных возбуждений - электронов. Но поскольку плазменные колебания характеризуются большими энергиями, они не проявляются при обычных температурах.

4.8.2. Статистика электронов в полупроводниках и полуметаллах

В полупроводниках истинная энергия Ферми как максимальная энергия, которую занимают электроны при абсолютном нуле, совпадает с энергией потолка валентной зоны. Зона проводимости при абсолютном нуле не содержит электронов. При комнатной температуре плотность электронов в зоне проводимости обычно равна $10^{11} - 10^{15}$ см⁻³. Если бы это число электронов не менялось при понижении температуры, то ему соответствовала бы энергия Ферми, отсчитываемая от дна зоны проводимости, $10^{-6} - 10^{-4}$ К. Следовательно, при комнатной температуре электроны в зоне проводимости полупроводника далеки от вырождения.

В полуметаллах и сильно легированных полупроводниках плотность электронов меняется в зависимости от содержания примеси от 10^{18} до 10^{21} см⁻³. При $N_e/V \approx 10^{19}$ см⁻³ энергия Ферми $\varepsilon_F \simeq 0,03$ эВ и оказывается сравнимой со средней тепловой энергией при комнатной температуре. В этом случае состояние системы электронов занимает промежуточное положение между вырождением и отсутствием вырождения. При $k_BT < \varepsilon_F$ можно пользоваться приближенными выражениями (4.76), (4.78), (4.80) и (4.81).

В металлах электронный газ вырожден уже при комнатных температурах и его химический потенциал μ практически не зависит от температуры и совпадает с энергией Ферми. В полуметаллах и полупроводниках при комнатной температуре вырождение нарушается и зависимость химического потенциала от температуры становится существенной. При отсутствии вырождения многие состояния с энергией, превышающей энергию Ферми, частично заполнены. Другими словами, при отсутствии вырождения для состояний с $\varepsilon \gg \mu$ выполняется неравенство

$$\bar{n}(\varepsilon) = \left(\exp\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T} + 1\right)^{-1} \ll 1, \qquad (4.82)$$

ИЛИ

$$\exp\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T} \gg 1. \tag{4.83}$$

Следовательно, при отсутствии вырождения функция распределения $\bar{n}(\varepsilon)$ переходит в функцию распределения Максвелла -

Больцмана

$$\bar{n}(\varepsilon) = \exp\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}.$$
(4.84)

Подставив данное выражение функци
и $\bar{n}(\varepsilon)$ в интеграл для N_e (4.63), получаем

$$N_e = A_e e^{\frac{\mu}{k_B T}}, \quad A_e \equiv 2V \left(\frac{m^* k_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}.$$
 (4.85)

Из этого следует, что при отсутствии вырождения химический потенциал электронов, отсчитываемый от дна зоны проводимости, определяется выражением

$$\mu = k_B T \ln \left[\frac{4}{3\sqrt{\pi}} \left(\frac{\varepsilon_F}{k_B T} \right)^{3/2} \right] < 0.$$
(4.86)

Отрицательное значение химического потенциала электронов при отсутствии вырождения можно понять из простых качественных соображений. Согласно функции $\bar{n}(\varepsilon(k))$ при $T \neq 0$ химический потенциал равен значению ε , при котором $\bar{n}(\varepsilon(k)) = 1/2$. При отсутствии вырождения $k_B T \gg \varepsilon_F$ значение $\bar{n}(\varepsilon) \ll 1$ для всех положительных ε . Если формально продолжить кривую $\bar{n}(\varepsilon)$ в область отрицательных значений ε , то равенство $\bar{n}(\varepsilon(k)) = 1/2$ будет соответствовать отрицательному ε и, следовательно, отрицательному μ .

Если ε_g - разность энергии между дном зоны проводимости и потолком валентной зоны (ширина запрещенной зоны), то энергия дырок ε_h , отсчитываемая от дна зоны проводимости, будет отрицательна:

$$\varepsilon_h(k) = -\varepsilon_g - \varepsilon_k, \ \ \varepsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*},$$
(4.87)

где $m_h^* > 0$ - эффективная масса дырки. Функция распределения дырок по энергетическим состояниям валентной зоны, характеризуемым значениями k, определяется выражением

$$\bar{n}_h(\varepsilon_h(k)) = 1 - \bar{n}(\varepsilon_h(k)) = \left(1 + \exp\frac{\mu - \varepsilon_h(k)}{k_B T}\right)^{-1}.$$
(4.88)
143
При отсутствии вырождения

$$\bar{n}_h(\varepsilon_h(k)) = \exp\left(-\frac{\mu + \varepsilon_g + \varepsilon_k}{k_B T}\right) \ll 1.$$
(4.89)

Плотность состояний дырок в валентной зоне так же, как плотность состояний электронов $\rho(\varepsilon)$ в зоне проводимости, определяется выражением

$$\rho_h(\varepsilon_k) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m_h^*}{\hbar^3}\right)^{3/2} \sqrt{\varepsilon_k}.$$
(4.90)

Следовательно, полное число дырок в валентной зоне

$$N_{h} = \int_{0}^{\infty} \rho_{h}(\varepsilon_{k}) \bar{n}(\varepsilon_{h}(k)) d\varepsilon_{k} = A_{h} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{g} + \mu}{k_{B}T}\right), \quad (4.91)$$

$$A_h = 2V \left(\frac{m_h^* k_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}.$$

В полупроводниках с собственной проводимостью (то есть без примесей) условие электронейтральности приводит к требованию, чтобы число электронов в зоне проводимости равнялась числу дырок в валентной зоне. Приравнивая полное число электронов и полное число дырок, находим химический потенциал электронов и дырок в таком полупроводнике:

$$\mu = -\frac{\varepsilon_g}{2} + \frac{3}{4}k_B T \ln\left(\frac{m_h^*}{m^*}\right). \tag{4.92}$$

Второе слагаемое значительно меньше первого (при не очень высоких температурах), поэтому можно положить

$$\mu \approx -\varepsilon_g/2. \tag{4.93}$$

Итак, химический потенциал электронов проводимости и дырок в валентной зоне чистого полупроводника лежит вблизи центра запрещенной зоны.

В некоторых книгах по теории твердого тела (например, в [98, 106]) уровень химического потенциала называют уровнем Ферми. Это название является весьма неудачным. Обычно уровнем

Ферми называют реальное одноэлектронное состояние, которым заканчивается заполнение энергетических состояний при абсолютном нуле. В чистом полупроводнике уровень Ферми совпадает с потолком валентной зоны. Химический потенциал не соответствует реальному уровню, - это только параметр функций распределения Ферми $\bar{n}(\varepsilon(k))$ и $\bar{n}_h(\varepsilon_h(k))$. В системе электронов металла он совпадает с уровнем Ферми только при абсолютном нуле. А при высоких температурах он имеет отрицательное значение $\mu < 0$, то есть расположен в области запрещенных значений энергии для этих электронов. В чистых полупроводниках химический потенциал при малых температурах проходит вблизи центра запрещенных энергий между валентной зоной и зоной проводимости.

Подставив формулу связи между химическим потенциалом и энергией Ферми в формулы полного числа электронов и полного числа дырок, находим число электронов и дырок в соответствующих зонах

$$N_e = N_h = 2V \left(\frac{m_h^* m_e^*}{4\pi^2 \hbar^4}\right)^{3/2} (k_B T)^{3/2} \exp\left(-\frac{\varepsilon_g}{2k_B T}\right).$$
(4.94)

Определим положение химического потенциала в полупроводнике, содержащем в запрещенной зоне дискретные уровни примесных атомов. Предположим, что примесные атомы образуют в кристалле донорные уровни энергии ε_d , расположенные под дном зоны проводимости на небольшом расстоянии $\varepsilon_d < \varepsilon_g$. В таком полупроводнике электроны в зоне проводимости появляются по двум причинам: за счет перебросов с донорных уровней и за счет перебросов из валентной зоны.

Из условия электронейтральности кристалла число электронов N_e в зоне проводимости должно равняться числу дырок N_d в валентной зоне плюс число n_d однократно ионизованных примесных атомов, то есть

$$N_e = N_h + n_d. \tag{4.95}$$

Если $N_d^{(0)}$ - число электронов на примесных атомах при абсолютном нуле, тогда при температуре T согласно функции распреде-

ления Ферми на них останется электронов

$$N_{d} = N_{d}^{(0)} \bar{n}(-\varepsilon_{d}) = \frac{N_{d}^{(0)}}{1 + \exp\left(-\frac{\varepsilon_{d} + \mu}{k_{B}T}\right)}.$$
 (4.96)

Следовательно, число перешедших в зону проводимости электронов равно

$$n_d = N_d - N_d^{(0)} = N_d^{(0)} \left[1 + \exp \frac{\mu + \varepsilon_d}{k_B T} \right]^{-1}.$$
 (4.97)

Заменив значения в

$$N_e = N_h + n_d$$

соответствующими формулами, получим трансцендентное уравнение, определяющее химический потенциал

$$A_e \exp \frac{\mu}{k_B T} = A_h \exp\left(-\frac{\mu + \varepsilon_g}{k_B T}\right) + N_d^{(0)} \left[1 + \exp\frac{\mu + \varepsilon_d}{k_B T}\right]^{-1}.$$
(4.98)

Если температура кристалла недостаточна для переброса электронов из валентной зоны в зону проводимости, то есть если выполняется неравенство

$$\exp\left(-\frac{\varepsilon_g}{k_B T}\right) \ll 1,\tag{4.99}$$

то равенство $A_e \exp \frac{\mu}{k_B T}$ заменяется более простым уравнением

$$A_e \exp \frac{\mu}{k_B T} = N_d^{(0)} \left(\exp \frac{\varepsilon_d + \mu}{k_B T} + 1 \right)^{-1}, \tag{4.100}$$

квадратичным относительно $\exp\left(\frac{\mu}{k_BT}\right)$. Решая его, находим

$$\mu = -\varepsilon_d + k_B T \ln \frac{1}{2} \left(-1 + \sqrt{1 + \frac{2N_d^{(0)}}{V} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m_e^* k_B T}\right)^{3/2}} \exp \frac{\varepsilon_d}{k_B T} \right).$$
(4.101)

В области низких температур, когда второе слагаемое под корнем значительно больше единицы, имеем

$$\mu = -\frac{\varepsilon_d}{2} + k_B T \ln \sqrt{\frac{N_d^{(0)}}{2V} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m_e^* k_B T}\right)^{3/2}}.$$
(4.102)
146

Следовательно, при T = 0 уровень химического потенциала проходит посредине между дном зоны проводимости и донорными уровнями. При возрастании температуры уровень химического потенциала вначале немного поднимается, а затем с ростом Tзначение корня становится меньше единицы и уровень химического потенциала опускается. Когда температура T возрастает настолько, что выполняется неравенство

$$\frac{2N_d^{(0)}}{V} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m_e^* k_B T}\right)^{3/2} \ll \exp\left(-\frac{\varepsilon_d}{k_B T}\right),\tag{4.103}$$

можно разложить квадратный корень в ряд и получить в первом приближении

$$\mu \approx k_B T \ln \left[\frac{N_d^{(0)}}{2V} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m_e^* k_B T} \right)^{3/2} \right].$$
(4.104)

Взяв логарифм от обеих частей неравенства (4.103) и учитывая полученное выражение (4.104) для химического потенциала, мы убедимся, что при выполнении неравенства выполняется другое неравенство

$$\mu < -\varepsilon_d, \tag{4.105}$$

которое указывает, что в этих условиях уровень химического потенциала опускается ниже донорных уровней и все донорные атомы ионизованы.

При дальнейшем повышении температуры все большую роль начинают играть переходы электронов из валентной зоны в зону проводимости, и для определения μ надо пользоваться уравнением (4.98). Если число перебросов электронов из валентной зоны в зону проводимости значительно превысит число примесных уровней, то роль последних становится мало существенной и химический потенциал станет приближаться к значению, которое он имел бы в чистом полупроводнике, то есть к значению

$$\mu \approx -\frac{\varepsilon_g}{2}.\tag{4.106}$$

Качественное изменение уровня химического потенциала μ при повышении температуры в полупроводниках *n*-типа указано на рис. 4.11.



Рис. 4.11. Температурные изменения положения уровня химического потенциала в зонной энергетической структуре полупроводника *n*-типа

Аналогичным образом можно исследовать положение уровня химического потенциала μ в полупроводниках *p*-типа. Так, в полупроводнике, содержащем $N_a^{(0)}$ акцепторных уровней в положении $-\varepsilon_g + \varepsilon_a$, то есть на расстоянии $\varepsilon_a \ll \varepsilon_g$ от потолка валентной зоны, в области низких температур, когда проводимость обусловлена только образованием дырок в валентной зоне

$$\mu \approx -\varepsilon_g + \frac{\varepsilon_a}{2} + k_B T \ln \sqrt{\frac{N_a^{(0)}}{2V} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m_h^* k_B T}\right)^{3/2}}.$$
 (4.107)

Следовательно, при T = 0 уровень химического потенциала проходит посередине между акцепторными уровнями и потолком валентной зоны. При повышении температуры роль переходов электронов из валентной зоны в зону проводимости возрастает, а переходы электронов на акцепторные уровни становятся менее существенными, так как последние почти заполнены. При температурах, соответствующих полному заполнению акцепторных уровней электронами, единственным механизмом увеличения проводимости с ростом температуры будет переход электронов из валентной зоны в зону проводимости. В этих условиях химический потенциал совпадает с химическим потенциалом чистого полупроводника.

4.8.3. Экспериментальные исследования теплоемкости металлов и выделение электронной составляющей

При температурах много ниже температуры Дебая и тем более значительно ниже температуры Ферми теплоемкость металлов может быть записана в виде суммы двух составляющих, одна из которых описывает вклад электронов проводимости, а вторая вклад решетки

$$C_V = \alpha T + \beta T^3, \tag{4.108}$$

где α и β - параметры, характерные для данного материала.

В приближении идеального электронного газа, согласно выражению (4.81), параметр $\alpha = N_e k_B^2 \pi^2 / 2\varepsilon_F$, а в приближении Дебая, согласно выражению (2.81), параметр $\beta = 12\pi^4 N v k_B / (5T_0^3)$.

Электронная часть теплоемкости линейно зависит от температуры, поэтому она доминировать может лишь при достаточно низких температурах. Полученные экспериментальные значения C_V удобно интерпретировать, строя график зависимости величины C_V/T от T^2 :

$$\frac{C_V}{T} = \alpha + \beta T^2. \tag{4.109}$$

Удобство состоит в том, что при таком построении экспериментальные точки располагаются вдоль прямой, наклон которой как раз оказывается равным β , а точка пересечения продолжения этой прямой с осью ординат дает непосредственно величину α . Такая прямая, построенная по данным эксперимента для калия, показана на рис. 4.12. Экспериментальные значения α (отнесенные к одному молю) для ряда металлов приведены в табл. 4.1. Значения температур Дебая T_D , определенные по измеренным значениям параметра β , были приведены в табл. 2.1.

Таблица 4.1. Значения постоянной α (мДж/(моль град²)) в выражении $C_{el} = \alpha T$ для электронной теплоемкости металлов и

Металл	Pb	Na	Κ	Ag	Cu	Fe
α	2.98	1.38	2.08	0.646	0.695	4.98
m^*/m	1.97	1.26	1.25	1.00	1.38	
Металл	Be	Mg	Zn	Au	Al	Sn
α	0.17	1.3	0.64	0.729	1.35	1.78
m^*/m	0.34	1.3	0.85	1.14	1.48	1.26

отношения m^* ,	/mдля	некоторых	металлов.
-------------------	-------	-----------	-----------



Рис. 4.12. Результаты измерений теплоемкости калия, представленные в виде графика зависимости C/T от T^2 . Экспериментальные значения теплоемкости получены по данным адиабатического размагничивания [171]

Экспериментально полученные значения параметра α оказываются заметно отличающимися от значений, предсказываемыми формулой (4.81) для свободных электронов. Обычно для описания степени отклонения электронной теплоемкости для реальных электронов проводимости в металле от модели газа свободных электронов вводят отношение эффективной массы электрона m^* к его табличной массе m, которое определяется отношение метального значения α_{exp} к теоретическому значению α_{theor} :

$$\frac{m^*}{m} = \frac{\alpha_{exp}}{\alpha_{theor}}.$$
(4.110)

Это соотношение возникает вполне естественно, т.к. в выражении для α_{theor} присутствует величина энергии Ферми $\varepsilon_F \sim 1/m$ и, следовательно, $\alpha_{theor} \sim m$. Значения отношения (4.110) также приведены в табл. 4.1.

Отклонения величины отношения m^*/m от единицы обусловлены следующими эффектами:

 взаимодействием электронов проводимости с периодическим потенциалом кристаллической решетки с закрепленными в узлах ионами;

2. поляронными эффектами электрон-фононного взаимодействия, которое приводит к перенормировке эффективной массы электрона (см. главу 5 "Электрон-фононное взаимодействие"); 3. эффектами остаточного взаимодействия электронов проводимости между собой, неучтенного в приближении одноэлектронных состояний и в перенормировке массы за счет электронфононного взаимодействия. Эффекты взаимодействия между электронами могут быть учтены в рамках теории ферми - жидкости Ландау [57, 58, 62] (см. параграф 4.10).

4.9. Магнетизм электронного газа

4.9.1. Магнетизм электронного газа: слабые поля

Намагниченности электронного газа в слабых магнитных полях складывается из двух независимых частей: из парамагнитной намагниченности, связанной с собственным (спиновым) магнитным моментом электронов, - это так называемый парамагнетизм Паули (1927 г.) [190]; и из диамагнитной намагниченности, связанной с квантованием орбитального движения электронов в магнитном поле, - диамагнетизм Ландау (1930 г.) [163]. Работа Паули о парамагнетизме свободных электронов в металле была первым применением квантовой статистики Ферми-Дирака к электронам в металле. Определим соответствующие намагниченности и магнитные восприимчивости, предполагая электронный газ вырожденным, то есть $kT \ll \varepsilon_F$.

Каждый электрон имеет спин $\hbar \vec{s}$ и магнитный момент $2\mu_B \vec{s}$, где \vec{s} может иметь проекции на определенное направление (направление магнитного поля), равную +1/2 или -1/2, а $\mu_B = e\hbar/(2m_ec)$ - магнетон Бора. В присутствии магнитного поля магнитные моменты электронов выстраиваются по полю и возникает полный магнитный момент. Это явление и называется спиновым парамагнетизмом или парамагнетизмом Паули. Энергия взаимодействия магнитного момента электрона с полем равна $-\mu_B \vec{s} \vec{H}$. Поэтому, если спин электрона направлен вдоль магнитного поля, то его энергия будет $\varepsilon_k - \mu_B H$, а если спин противоположен полю, то $\varepsilon_k + \mu_B H$, где k - квантовые числа, характеризующие энергетические состояния электрона. Но в ферми распределение энергия входит в комбинации с химическим потенциалом $\varepsilon_k - \mu$. Таким образом, вместо того чтобы рассматривать изменение энергии под влиянием поля, мы можем считать,

что химический потенциал делается равным $\mu + \mu_B H$ для электронов со спином по полю и $\mu - \mu_B H$ для электронов со спином против поля, или $\mu_{\sigma} = \mu + \sigma \mu_B H$ с $\sigma = \pm 1$.

В рамках применения к описанию намагниченности электронного газа большого канонического распределения (квантовая статистика идеальных ферми- и бозе - газов является частным случаем большого канонического распределения) выражение для удельной намагниченности характеризуется набором соотношений [60]

$$\vec{M} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \vec{H}} \right)_{T,V,\mu},\tag{4.111}$$

где

$$\Omega = -k_B T \sum_{k,\sigma} \ln(1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_k,\sigma}{k_B T}}) = -k_B T \sum_{k,\sigma} (1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_k}{k_B T}}) \quad (4.112)$$

- большой термодинамический потенциал электронного газа с энергией электрона во внешнем магнитном поле

$$\varepsilon_{k,\sigma} = \frac{p_k^2}{2m_e} - \mu_B H \sigma. \tag{4.113}$$

Магнитное поле снимает двукратное вырождение электронных энергетических состояний, в то же время сумма по квантовым состояниям k в выражении (4.112) выполняется также как и для электронного газа в отсутствии магнитного поля, поэтому Ω записывается через функциональную зависимость большого термодинамического потенциала Ω_0 электронного газа в отсутствии магнитного поля следующим образом

$$\Omega(\mu, H) = \frac{1}{2}\Omega_0(\mu + \mu_B H) + \frac{1}{2}\Omega_0(\mu - \mu_B H).$$
(4.114)

Для слабых магнитных полей с $\mu_B H \ll k_B T$ можно провести разложение

$$\Omega(\mu, H) \simeq \Omega_0(\mu) + \frac{1}{2} \mu_B^2 H^2 \left(\frac{\partial^2 \Omega_0}{\partial \mu^2}\right)_{T, V}.$$
(4.115)

Так как из общих термодинамических соотношений

$$\left(\frac{\partial\Omega_0}{\partial\mu}\right)_{\substack{T,V\\152}} = -N_e, \tag{4.116}$$

где N_e - число частиц в электронном газе, то магнитная восприимчивость системы принимает вид

$$\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_{H=0} = \frac{\mu_B^2}{V} \left(\frac{\partial N_e}{\partial \mu}\right)_{T,V}.$$
(4.117)

Используя для средней плотности электронного газа N_e/V соотношение (4.76) и продифференцировав его по химическому потенциалу μ , получим следующее выражение для магнитной восприимчивости

$$\chi \simeq \frac{\mu_B^2 (2m)^{3/2} \mu^{1/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \left[1 - \frac{\pi^2}{24} \left(\frac{kT}{\mu} \right)^2 \right].$$
(4.118)

Применяя полученную в (4.78) температурную зависимость для химического потенциала для сильно вырожденного электронного газа, получим, что

$$\chi \simeq \frac{\mu_B^2 (2m)^{3/2} \varepsilon_F^{1/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] = \mu_B^2 g(\varepsilon_F) \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{kT}{\varepsilon_F} \right)^2 \right],$$
(4.119)

где

$$g(\varepsilon) = \frac{(2m_e)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3}\varepsilon^{1/2}$$
(4.120)

плотность состояний электронного газа. Для электронного газа в металлах, являющегося сильно вырожденным, температурная зависимость восприимчивости является пренебрежимо малой, поэтому с достаточно высокой точностью парамагнитную восприимчивость считают не зависящей от температуры и равной

$$\chi \simeq \mu_B^2 g(\varepsilon_F), \tag{4.121}$$

т.е. пропорциональной плотности состояний электронов на уровне Ферми.

Обратимся теперь к вычислению диамагнитной восприимчивости. При помещении металла в магнитное поле изменяется движение электронов: они начинают двигаться по спиральным траекториям. При этом электроны создают добавочное магнитное поле, противоположное внешнему. Иными словами, изменение орбитального движения электронов под влиянием внешнего поля приводит к диамагнитному эффекту. Нетрудно показать, что этот эффект имеет квантовую природу и отсутствует в классическом приближении. Действительно, согласно классической механике в магнитном поле импульс электрона \vec{p} заменяется на обобщенный импульс, равный $\vec{P} = \vec{p} - \frac{e}{c}\vec{A}$, где \vec{A} - векторный потенциал. Функция Гамильтона при этом принимает вид $H = \sum_{i=1}^{N_c} \frac{1}{2m} (\vec{p}_i - \frac{e}{c}\vec{A}_i)^2$. Однако термодинамические величины представляют собой интегралы по фазовому пространству, поэтому при интегрировании по импульсам \vec{p}_i мы можем перейти к новым переменным интегрирования $\vec{P}_i = \vec{p}_i - \frac{e}{c}\vec{A}_i$. При этом интегралы, а следовательно, и термодинамические функции приобретут тот же вид, что и в отсутствие магнитного поля.

В действительности диамагнетизм имеет место и является результатом квантования уровней энергии электрона в магнитном поле. Из квантовой механики известно [59], что уровни энергии свободного электрона в магнитном поле $H = H_z$, $H_x = H_y = 0$ равны

$$\varepsilon_{n,p_z} = \frac{p_z^2}{2m} + \hbar\omega_c (n + \frac{1}{2}), \qquad (4.122)$$

где n = 0, 1, 2, ... квантовое число магнитного осциллятора, p_z - импульс электрона в направлении поля, принимающий непрерывный ряд значений от $-\infty$ до $+\infty$, $\omega_c = eH/(mc) = 2\mu_B H/\hbar$ - циклотронная частота.

Действительно, для поля $\vec{H}(0,0,H)$ компоненты векторного потенциала характеризуются значениями $\vec{A}(0,xH,0)$, и, следовательно, энергия электрона в магнитном поле равна

$$\varepsilon = \frac{p_z^2}{2m} + \frac{p_x^2}{2m} + \frac{(p_y - exH/c)^2}{2m} = \frac{p_z^2}{2m} + \frac{p_x^2}{2m} + \frac{m\omega_c^2}{2}(x - x_0)^2, \quad (4.123)$$

в которой сумма второго и третьего слагаемых характеризует энергию линейного гармонического осциллятора с частотой ω_c и положением центра осциллятора $x_0 = cp_y/eH$. Квантование стационарных состояний энергии электрона и приводит к выражению (4.122).

Таким образом, при включении магнитного поля квазинепрерывный спектр энергетических состояний электрона без поля превращается в эквидистантный спектр из уровней Ландау с расстоянием между уровнями равным $\hbar\omega_c \sim H$. Данные уровни являются многократно вырожденными. При этом число состояний в интервале dp_z при каждом заданном значении n равно [163]

$$2\frac{VeH}{(2\pi\hbar)^2c}dp_z,\tag{4.124}$$

где множитель 2 учитывает два направления спина ($d\Gamma = 2 \frac{dydz}{(2\pi\hbar)^2}$ $dp_y dp_z = 2 \frac{dVeH}{(2\pi\hbar)^2 c} dp_z$ с учетом, что из выражения для положения центра осциллятора x_0 следует $dp_y = \frac{eH}{c} dx$).

Вычислим большой термодинами
ческий потенциал Ω для электронов в поле:

$$\Omega = -k_B T \sum_{n=0}^{\infty} 2 \frac{VeH}{(2\pi\hbar)^2 c} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_z \ln\left(1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon_{n,p_z}}{k_B T}}\right), \qquad (4.125)$$

который перепишем в виде

$$\Omega = 2\mu_B H \sum_{n=0}^{\infty} f \left[\mu - \left(n + \frac{1}{2} \right) 2\mu_B H \right], \qquad (4.126)$$

где введена функция

$$f = -\frac{k_B T m V}{2\pi^2 \hbar^3} \int_{-\infty}^{\infty} \ln\left[1 + \exp\left(\frac{\mu}{kT} - \frac{p_z^2}{2m}\right)\right] dp_z.$$
(4.127)

Применим к суммированию ряда в (4.126) формулу суммирования Эйлера - Маклорена:

$$\sum_{n=0}^{\infty} f\left(n + \frac{1}{2}\right) \simeq \int_{0}^{\infty} f(x)dx + \frac{1}{24}f'(0).$$
(4.128)

Условие ее применимости состоит в малости относительного изменения функции f на одном шаге $n \to n+1$. В нашем случае это сводится к требованию $\mu_B H \ll k_B T$.

В результате применения данной формулы суммирования к соотношению (4.126) получим для большого термодинамического потенциала Ω следующее выражение

$$\Omega = 2\mu_B H \int_{0}^{\infty} f(\mu - 2\mu_B H x) dx + \frac{2\mu_B H}{24} \frac{\partial f(\mu - 2x\mu_B H)}{\partial x}|_{x=0} = \int_{-\infty}^{\mu} f(y) dy - \frac{(2\mu_B H)^2}{24} \frac{\partial f(\mu)}{\partial \mu} = \Omega_0(\mu) - \frac{1}{6} \mu_B^2 H^2 \frac{\partial^2 \Omega_0(\mu)}{\partial \mu^2}.$$
(4.129)

Первое слагаемое здесь не содержит зависимости от поля H и сводится к термодинамическому потенциалу $\Omega_0(\mu)$ в отсутствие поля. Таким образом,

$$\Omega = \Omega_0(\mu) - \frac{1}{6}\mu_B^2 H^2 \frac{\partial^2 \Omega_0(\mu)}{\partial \mu^2}, \qquad (4.130)$$

откуда, как и в случае парамагнетизма, находим диамагнитную составляющую восприимчивости в виде

$$\chi_{diam} = -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 \Omega}{\partial H^2} = \frac{\mu_B^2}{3V} \frac{\partial^2 \Omega_0}{\partial \mu^2} \simeq -\frac{\mu_B^2}{3} g(\varepsilon_F) \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right]. \tag{4.131}$$

Следовательно, диамагнитная восприимчивость

$$\chi_{diam} \simeq -\frac{\mu_B^2}{3}g(\varepsilon_F) = -\frac{1}{3}\chi_{par}.$$
(4.132)

То есть для свободного электронного газа диамагнитная восприимчивость компенсирует лишь 1/3 часть парамагнитной восприимчивости. В целом, вырожденный электронный газ оказывается парамагнитным и его магнитная восприимчивость равна

$$\chi = \chi_{par} + \chi_{diam} = \frac{2}{3}\chi_{par}.$$
(4.133)

Но на самом деле в природе существует много диамагнитных металлов. Качественно это можно объяснить тем фактом, что электронный энергетический спектр металла отличается от спектра идеального газа. Кристаллическое поле приводит к переопределению энергетического спектра электрона, которое в простейшем случае - изотропного спектра $\varepsilon_k = \hbar^2 k^2/2m^*$ приводит к переопределению массы электрона m_e на эффективную массу m^* .

То есть в явлениях переноса заряда электрон характеризуется m^* . В этом случае величина μ_B , входящая в χ_{par} и χ_{diam} , различаются. В χ_{par} μ_B - боровский магнетон содержит m_e массу свободного электрона. А χ_{diam} содержит параметр μ_B , связанный с орбитальным движением электрона, то есть $\mu_B = e\hbar/(2m^*c)$. Плотность состояний $g(\varepsilon_F)$ также содержит m^* . Отсюда следует, что

$$\frac{\chi_{diam}}{\chi_{par}} = \frac{1}{3} \left(\frac{m_e}{m^*}\right)^2 \tag{4.134}$$

и эта величина может быть больше единицы.

Конечно, это лишь простейшая модель. В действительности, рассчитать диамагнетизм трудно, так как в него дают вклад также виртуальные переходы из глубоких электронных состояний в зону проводимости (поляризационные эффекты).

В наших расчетах термодинамического потенциала мы ограничились членами пропорциональными $\left(\frac{\mu_B H}{\mu}\right)^2$. При более сильных полях, если искать следующую поправку, то можно увидеть, что она быстро осциллирует с увеличением магнитного поля и поэтому намагниченность системы при достаточно низких температурах $k_BT \leq \mu_B H \ll \mu$ может превзойти монотонную часть магнитного момента. Это явление было теоретически предсказано Ландау (1939 г.) [164] и открыто на опыте де Гаазом и ван Альфеном (1930) [144]. Оно получило название эффекта де Гааза - ван Альфена.

4.9.2. Магнетизм электронного газа: сильные поля

Рассмотрим теперь поля, для которых значение $\mu_B H$, малое по сравнению с химическим потенциалом μ , уже не должно быть малым по сравнению с тепловой энергией $k_B T$:

$$k_B T \lesssim \mu_B H \ll \mu. \tag{4.135}$$

В этих условиях эффекты квантования орбитального движения и спиновые эффекты уже не могут быть отделены друг от друга и должны учитываться одновременно; другими словами, при вычислении Ω надо исходить из выражения, подобного (4.125), но с учетом в энергии электрона спиновой магнитной энергии $\sigma \mu_B H$, когда

$$\varepsilon_{n,p_z,\sigma} = \frac{p_z^2}{2m} + (2n+1)\mu_B H + \sigma\mu_B H.$$
 (4.136)

Эту совокупность значений $\varepsilon_{n,p_z,\sigma}$ можно представить как

$$\varepsilon_{n,p_z} = \frac{p_z^2}{2m} + 2n\mu_B H$$
 $n = 0, 1, 2, ...,$ (4.137)

причем каждое значение с $n \neq 0$ встречается дважды, а с n = 0 один раз; другими словами, плотность числа состояний с $n \neq 0$ дается той же формулой (4.124), а для n = 0 она вдвое меньше. Большой термодинамический потенциал Ω определится тогда суммой

$$\Omega = 2\mu_B H \left\{ \frac{1}{2} f(\mu) + \sum_{n=1}^{\infty} f(\mu - 2\mu_B H n) \right\}$$
(4.138)

с функцией f, определяемой выражением (4.127). Мы увидим, что намагниченность электронного газа при $\mu_B H \gtrsim k_B T$ содержит часть, которая, как функция H, осциллирует с большой амплитудой; именно эта осциллирующая часть намагниченности и будет интересовать нас здесь.

Для выделения из термодинамических величин их осциллирующих частей целесообразно преобразовать сумму (4.138) с помощью формулы Пуассона:

$$\frac{1}{2}F(0) + \sum_{n=1}^{\infty} F(n) = \int_{0}^{\infty} F(x)dx + 2Re\sum_{k=1}^{\infty} \int_{0}^{\infty} F(x)e^{2\pi ikx}dx, \quad (4.139)$$

после чего она принимает вид

$$\Omega = \Omega_0(\mu) + \frac{k_B T m V}{\pi^2 \hbar^3} Re \sum_{k=1}^{\infty} I_k, \qquad (4.140)$$

где

$$I_k = -2\mu_B H \int_{-\infty}^{\infty} \int_{0}^{\infty} \ln\left[1 + \exp\left(\frac{\mu - p_z^2/2m - 2x\mu_B H}{k_B T}\right)\right] e^{2\pi i k x} dx dp_z,$$
(4.141)

а $\Omega_0(\mu)$ - термодинамический потенциал в отсутствие поля.

Произведем в интегралах I_k замену переменной x на $\varepsilon = \frac{p_z^2}{2m} + 2x\mu_B H$ в интересующей нас осциллирующей части интегралов (которую обозначим через \tilde{I}_k). В результате получим

$$\tilde{I}_{k} = -\int_{-\infty}^{\infty} \int_{\frac{p_{z}^{2}}{2m}}^{\infty} \ln\left(1 + e^{\frac{\mu - \varepsilon}{k_{B}T}}\right) \exp\left(\frac{i\pi k\varepsilon}{\mu_{B}H}\right) \exp\left(-\frac{i\pi kp_{z}^{2}}{2m\mu_{B}H}\right) d\varepsilon dp_{z}.$$
(4.142)

В интеграле по p_z существенны значения $\frac{p_z^2}{2m} \sim \mu_B H$. Осциллирующая же часть интеграла возникает от области значений ε вблизи μ ; поэтому нижний предел интегрирования по ε может быть заменен нулем (вместо $p_z^2/2m$).

Тогда интегрирование по p_z осуществляется и задается формулой

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\alpha p^2} dp = e^{-\frac{i\pi}{4}} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}},$$
(4.143)

после чего остается

$$\tilde{I}_{k} = -e^{-\frac{i\pi}{4}} \sqrt{\frac{2m\mu_{B}H}{k}} \int_{0}^{\infty} \ln\left(1 + e^{\frac{\mu-\varepsilon}{k_{B}T}}\right) e^{\frac{i\pi k\varepsilon}{\mu_{B}H}} d\varepsilon.$$
(4.144)

В этом интеграле производим дважды интегрирование по частям, а в остающемся интеграле производим замену переменной $\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T} = \xi$. Опустив неосциллирующую часть, получим

$$\tilde{I}_{k} = \frac{\sqrt{2m}(\mu_{B}H)^{5/2}}{k_{B}T\pi^{2}k^{5/2}} \exp\left(\frac{i\pi k\mu}{\mu_{B}H} - \frac{i\pi}{4}\right) \times \\ \times \int_{-\mu/(k_{B}T)}^{\infty} \frac{e^{\xi}}{(e^{\xi} + 1)^{2}} \exp\left(\frac{i\pi k_{B}T}{\mu_{B}H}\xi\right) d\xi.$$
(4.145)

Нижний предел интеграла по ξ , равный $-\mu/k_BT$, в силу условия $\mu \gg k_BT$ может быть заменен на $-\infty$. При $\mu_BH \gtrsim k_BT$ определяющую роль в интеграле играет область $\xi \sim 1$, то есть окрестность значений ε вокруг μ ($\varepsilon - \mu \sim k_BT$). Интеграл вычисляется

по формуле

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{\xi}}{(e^{\xi}+1)^2} e^{i\alpha\xi} d\xi = \frac{\pi\alpha}{\sinh\pi\alpha}.$$
(4.146)

Окончательно для осциллирующей части $\tilde{\Omega}$ находим

$$\tilde{\Omega} = \frac{\sqrt{2}(m\mu_B H)^{3/2} k_B T V}{\pi^2 \hbar^3} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\cos\left(\frac{\pi\mu}{\mu_B H} k - \frac{\pi}{4}\right)}{k^{3/2} \sinh\left(\frac{\pi^2 k_B T}{\mu_B H}\right)}.$$
(4.147)

При вычислении намагниченности как производной от термодинамического потенциала дифференцированию должны подвергаться лишь наиболее быстро меняющиеся множители - косинусы в числителях членов суммы. Это дает

$$\tilde{M} = -\frac{\sqrt{2\mu_B}m^{3/2}\mu k_B T V}{\pi\hbar^3\sqrt{H}} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\sin\left(\frac{\pi\mu}{\mu_B H}k - \frac{\pi}{4}\right)}{\sqrt{k}\sinh\left(\frac{\pi^2 k_B T}{\mu_B H}\right)}$$
(4.148)

(Л. Д. Ландау, 1939) [164]. Эта функция осциллирует с большой частотой. Ее "период" по переменной 1/*H* есть постоянная величина

$$T_{osc}\left(\frac{1}{H}\right) = \frac{2\mu_B}{\mu},\tag{4.149}$$

не зависящая от температуры.

При этом $T_{osc}(1/H)H \sim \mu_B H/\mu \ll 1$, т.е. осцилляции происходят с большой "частотой". Такие осцилляции намагниченности и восприимчивости в сильных магнитных полях наблюдаются в металлах при достаточно низких температурах и "чистых" образцах и называются эффектом де Гааза - ван Альфена.

При $\mu_B H \sim k_B T$ амплитуда осцилляций намагниченности

$$\tilde{M} \sim V \mu H^{1/2} (m \mu_B)^{3/2} / \hbar^3.$$

"Монотонная" же часть намагниченности (обозначим ее \bar{M}), определяемая по вычисленной в предыдущем параграфе восприимчивости,

$$\bar{M} \sim V \mu^{1/2} H m^{3/2} \mu_B^2 / \hbar^3.$$



Рис. 4.13. Примеры различных экстремальных орбит и соответствующих им экстремальных сечений поверхности Ферми для двух взаимно перпендикулярных направлений внешнего магнитного поля $\vec{H_1}$ и $\vec{H_2}$

Поэтому

$$\frac{\tilde{M}}{\bar{M}} \sim \left(\frac{\mu}{\mu_B H}\right)^{1/2} \tag{4.150}$$

и амплитуда осциллирующей части велика по сравнению с монотонной. Напротив, при $\mu_B H \ll k_B T$ эта амплитуда экспоненциально убывает

$$\tilde{M} \sim e^{-\frac{\pi^2 k_B T}{\mu_B H}}$$
 (4.151)

и становится пренебрежимо малой.

Выражение для периода осцилляций можно переписать в следующем виде

$$T_{osc}\left(\frac{1}{H}\right) = \frac{e\hbar}{mc\varepsilon_F} = \frac{2e\hbar}{cp_F^2} = \frac{2\pi e\hbar}{cS_F},\tag{4.152}$$

где $S_F = \pi p_F^2$ - площадь экстремального (максимального) сечения для сферической поверхности Ферми. Оказывается, что дан-



Рис. 4.14. Осцилляции де Гааза - ван Альфена (а) в рении и (б) в серебре

ное выражение применимо и к металлам с произвольной поверхностью Ферми, если под S_F понимать площадь любого экстремального сечения поверхности Ферми [64, 189]. Некоторые экстремальные сечения показаны на рис. 4.13. Поскольку таких сечений у реальной поверхности Ферми может быть несколько, возникает и несколько периодов осцилляций (рис. 4.14). Экспериментальные исследования таких осцилляций позволяют находить экстремальные сечения поверхности Ферми ферми реального металла и установить таким образом ее топологию.

Эффект де Гааза - ван Альфена является первым в целом ряду осцилляционных явлений в металлах, находящихся в квантующем магнитном поле при низких температурах. Упомянем, например, аналогичные осцилляции электросопротивления металлов (эффект Шубникова - де Гааза). Все эти эффекты связаны с квантованием спектра электронов в магнитном поле и с прохождением уровней Ландау через уровень Ферми при изменении внешнего магнитного поля. Экспериментальное наблюдение этих эффектов является мощным средством выявления геометрии реальных поверхностей Ферми у металлов.

4.10. Элементарные возбуждения в квантовой ферми-жидкости, электронная ферми-жидкость металлов

4.10.1. Элементарные возбуждения в квантовой ферми-жидкости

Вычисление термодинамических величин макроскопического тела требует знания спектра его уровней энергии. В случае системы сильно взаимодействующих частиц, каковой является квантовая ферми-жидкость, речь может идти лишь об уровнях, соответствующих квантово-механическим стационарным состояниям всей жидкости в целом, а не состояниям отдельных атомов. При вычислении статистической суммы в области достаточно низких температур учитываться должны лишь слабо возбужденные уровни энергии жидкости — уровни, расположенные не слишком высоко над основным состоянием. Следующее обстоятельство имеет фундаментальное значение для всей теории. Всякое слабо возбужденное состояние макроскопического тела можно рассматривать в квантовой механике как совокупность отдельных элементарных возбуждений. Эти элементарные возбуждения ведут себя как некоторые квазичастицы, движущиеся в занимаемом телом объеме и обладающие определенными энергиями ε и импульсами p. Вид зависимости $\varepsilon(p)$ - закон дисперсии элементарных возбуждений, является важной характеристикой энергетического спектра тела. Следует еще раз подчеркнуть, что понятие элементарных возбуждений возникает как способ квантовомеханического описания коллективного движения атомов тела, поэтому квазичастицы отнюдь не могут быть отождествлены с отдельными атомами или молекулами.

Существуют различные типы энергетических спектров, которыми могут обладать квантовые жидкости. В зависимости от типа спектра жидкость будет иметь также совершенно различные макроскопические свойства. Нас будут интересовать сейчас жидкости со спектром, который можно назвать фермиевским. Теория такой ферми-жидкости была создана Л. Д. Ландау в 1956-1958 гг. [57,58].

Энергетический спектр квантовой жидкости фермиевского типа строится в известном смысле аналогично спектру идеального ферми-газа (из частиц со спином 1/2). Основное состояние последнего соответствует заполнению частицами всех состояний внутри фермиевской сферы — сферы в импульсном пространстве с радиусом p_F , связанным с концентрацией газа N/V (числом частиц в единице объема) соотношением

$$p_F = \hbar \left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{1/3}.$$
 (4.153)

Возбужденные состояния газа возникают, когда частицы переходят из состояний заполненной сферы в какие-либо состояния с $p>p_F.$

В жидкости, разумеется, не существует квантовых состояний для отдельных частиц. Однако исходный пункт для построения спектра ферми-жидкости состоит в утверждении, что классификация уровней энергии остается неизменной при постепенном "включении" взаимодействия между атомами, т. е. при переходе от газа к жидкости. В этой классификации роль частиц газа переходит к элементарным возбуждениям (квазичастицам), число которых совпадает с числом атомов и которые подчиняются статистике Ферми.

Отметим, что спектром такого типа может обладать только жидкость из частиц с полуцелым спином - состояние системы из (частиц с целым спином) не может описываться в бозонов квазичастиц, подчиняющихся статистике Ферми. терминах В то же время спектр этого типа не может быть универсальным свойством всех таких жидкостей. Тип спектра зависит также от конкретного характера взаимодействия между атомами. Простое соображение делает это обстоятельство очевидным: если взаимодействие таково, что в результате его атомы стремятся ассоциироваться в пары, то в пределе мы получили бы молекулярную жидкость, состоящую из частиц (молекул) с целым спином, для которой рассматриваемый спектр заведомо невозможен.

Пусть $\bar{n}(p)$ есть функция распределения квазичастиц по им-

пульсам, нормированная условием

$$\int \bar{n}(p) \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{N}{V}.$$
(4.154)

Задание данной функции однозначно определяет энергию E жидкости, при этом полагается, что основное состояние соответствует функции распределения, в которой заняты все состояния внутри ферми-сферы с $p < p_F$ с радиусом p_F , связанным с плотностью жидкости той же формулой (4.153), что и в случае идеального газа.

Важно подчеркнуть, что полная энергия жидкости E не сводится к сумме энергий квазичастиц: E представляет собой функционал от функции распределения, не сводящийся к интегралу

$$\int \bar{n}(p)\varepsilon(p)\frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}$$

(как это имеет место для идеального газа, где квазичастицы совпадают с истинными частицами и не взаимодействуют друг с другом). Поскольку первичным понятием является именно E, то возникает вопрос об определении энергии квазичастиц с учетом их взаимодействия.

Для этого рассмотрим изменение E при бесконечно малом изменении функции распределения

$$\frac{\delta E}{V} = \int \varepsilon(p) \delta \bar{n}(p) \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3}, \quad \varepsilon(p) = \frac{\delta E}{\delta \bar{n}_p}, \quad (4.155)$$

где величина ε есть вариационная производная от энергии E по функции распределения. Она соответствует изменению энергии системы при добавлении одной квазичастицы с импульсом p, и именно эта величина играет роль гамильтоновой функции квазичастицы в поле других частиц. Она тоже является функционалом функции распределения, т. е. вид функции $\varepsilon(p)$ зависит от распределения всех частиц в жидкости.

Отметим в этой связи, что элементарное возбуждение в рассматриваемом типе спектра можно в известном смысле трактовать как атом в самосогласованном поле других атомов. Эту самосогласованность нельзя, однако, понимать в обычном квантово-механическом смысле. Она имеет здесь более глубокий характер: в гамильтониане атома учитывается влияние окружающих частиц не только на потенциальную энергию, но меняется также и зависимость оператора кинетической энергии от оператора импульса.

Легко показать, что в статистическом равновесии функция распределения квазичастиц имеет вид распределения Ферми. Действительно, ввиду совпадения классификационных свойств уровней энергии жидкости и идеального ферми-газа энтропия S жидкости определяется таким же комбинаторным выражением

$$S = -\int [\bar{n}_p \ln \bar{n}_p + (1 - \bar{n}_p) \ln(1 - \bar{n}_p) \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3}, \qquad (4.156)$$

как и в случае газа. Варьируя это выражение при дополнительных условиях постоянства полного числа частиц и полной энергии

$$\frac{\delta N}{V} = \int \delta \bar{n}(p) \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} = 0, \quad \frac{\delta E}{V} = \int \varepsilon(p) \delta \bar{n}(p) \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} = 0,$$
(4.157)

можно получить искомое распределение

$$\bar{n}(p) = \left(\exp\frac{\varepsilon(p) - \mu}{k_B T} + 1\right)^{-1}, \qquad (4.158)$$

где μ — химический потенциал жидкости. Подчеркнем, что несмотря на формальную аналогию выражения (4.158) с обычным распределением Ферми, оно не тождественно с ним: поскольку энергия $\varepsilon(p)$ сама есть функционал от $\bar{n}(p)$, поэтому формула (4.158) представляет собой сложное неявное определение $\bar{n}(p)$.

Вспомним теперь о наличии у квазичастиц спина \vec{s} . Так как спин является квантово-механической величиной, то он не может рассматриваться классически, ввиду чего мы должны считать функцию распределения статистической матрицей в отношении спина или оператором \hat{n} . Энергия же элементарного возбуждения ε в общем случае является не только функцией от импульса, но и оператором $\hat{\varepsilon}$ по отношению к спиновым переменным, который можно выразить через оператор спина квазичастицы $\hat{\vec{s}}$. В явном виде операторы \hat{n} и $\hat{\varepsilon}$ записываются как эрмитовы матрицы $n_{\alpha\beta}$, $\varepsilon_{\alpha\beta}$, где α, β - спиновые матричные индексы, пробегающие два значения $\pm 1/2$. Диагональные матричные элементы $n_{\alpha\alpha}, \varepsilon_{\alpha\alpha}$ определяют, соответственно, числа и энергии квазичастиц в определенных спиновых состояниях. Условие нормировки функции распределения квазичастиц с учетом их спиновых состояний надо записывать теперь в виде

$$Sp_{\sigma} \int \hat{\bar{n}}(p) \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \equiv \int \bar{n}_{\alpha\alpha}(p) \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{N}{V}, \qquad (4.159)$$

где знак Sp_{σ} означает сумму диагональных элементов матрицы $n_{\alpha\alpha}$. С учетом спиновых состояний определение энергии квазичастицы надо теперь записывать в следующем виде

$$\frac{\delta E}{V} = Sp_{\sigma} \int \hat{\varepsilon}(p) \delta \hat{\bar{n}}(p) \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3} \equiv \int \varepsilon_{\alpha\beta}(p) \delta \bar{n}_{\beta\alpha}(p) \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3}.$$
 (4.160)

В однородной и изотропной жидкости оператор $\hat{\vec{s}}$ может входить в скалярную функцию ε (при отсутствии внешнего магнитного поля) лишь в виде скаляров $\hat{\vec{s}}^2$ или $(\hat{\vec{sp}})^2$ (первая степень произведения $\hat{\vec{sp}}$ недопустима, поскольку в виду аксиальности вектора спина она является псевдоскаляром). Квадрат оператора спина $\hat{\vec{s}}^2 = s(s+1)$, и для s = 1/2

$$\hat{\vec{s}}^2 = 3/4, \ (\hat{\vec{s}}\vec{p})^2 = \vec{p}^2/4,$$

т.е. сводится к не зависящей от спина константе. В этом случае энергия квазичастицы вовсе не зависит от оператора спина, в результате все уровни энергии квазичастиц двукратно вырождены и в приведенных выше интегральных выражениях вместо числа квантовых состояний в элементе объема импульсного пространства $\frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}$ для ферми-частиц со спином s = 1/2 надо писать в два раза большую величину $2\frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}$.

Каждой квазичастице был приписан определенный импульс. Условие справедливости этого положения требует, чтобы неопределенность импульса (связанная с конечностью длины свободного пробега квазичастицы) была мала не только по сравнению с величиной самого импульса, но и по сравнению с шириной Δp «области размытости» функции распределения — области, в которой она существенно отличается от «ступенчатой» функции

$$\Theta(p) = \begin{cases} 1, & p < p_F, \\ 0, & p > p_F. \\ 167 \end{cases}$$
(4.161)

Легко видеть, что это условие соблюдается, если распределение $\bar{n}(p)$ отличается от (4.161) лишь в малой области вблизи поверхности Ферми. Действительно, в силу принципа Паули взаимно рассеиваться могут только квазичастицы в области размытости распределения, причем в результате рассеяния они должны переходить в свободные состояния в той же области. Поэтому вероятность столкновения пропорциональна квадрату ширины этой области. Соответственно пропорциональна (Δp)² и неопределенность энергии, а с нею и неопределенность импульса квазичастицы. Отсюда ясно, что при достаточно малом Δp неопределенность импульса будет мала не только по сравнению с p_F , но и по сравнению с Δp .

Таким образом, излагаемый метод справедлив только для таких возбужденных состояний жидкости, которые описываются функцией распределения квазичастиц, отличающейся от «ступеньки» лишь в узкой области вблизи поверхности Ферми. В частности, для термодинамически равновесных распределений допустимы лишь достаточно низкие температуры. Ширина (по энергии) области размытости равновесного распределения порядка k_BT . Квантовая же неопределенность энергии квазичастицы, связанная со столкновениями, — порядка величины \hbar/τ , где τ — время свободного пробега квазичастицы. Поэтому условие применимости теории

$$\hbar/\tau \ll k_B T. \tag{4.162}$$

При этом, согласно сказанному выше, время τ обратно пропорционально квадрату ширины области размытости, т. е. $\tau \sim T^{-2}$, так что (4.162) заведомо выполняется при $T \to 0$. Для жидкости, в которой взаимодействие между частицами не является слабым, все энергетические параметры по порядку величины совпадают с граничной энергией ε_F в этом смысле условие (4.162) эквивалентно условию $k_BT \ll \varepsilon_F$. Для распределений, близких к "ступенчатому" (распределение при T = 0), можно, в первом приближении, заменить функционал ε его значением, вычисленным для $\bar{n}(p) = \Theta(p)$. Тогда ε становится определенной функцией величины импульса, и формула (4.158) становится обычным распределением Ферми.

При этом вблизи поверхности Ферми, где функция $\varepsilon(p)$ только и имеет непосредственный физический смысл, ее можно разложить по степеням разности $p - p_F$. Имеем

$$\varepsilon - \varepsilon_F \simeq v_F (p - p_F),$$
 (4.163)

где $v_F = \frac{\partial \varepsilon}{\partial p}|_{p=p_F}$ есть «скорость» квазичастиц на поверхности Ферми. В идеальном ферми-газе, где квазичастицы тождественны с истинными частицами, имеем $\varepsilon(p) = p^2/2m$, так что $v_F = p_F/m$. По аналогии можно ввести для ферми-жидкости величину

$$m^* = \frac{p_F}{v_F},\tag{4.164}$$

назвав ее эффективной массой квазичастицы. Эффективная масса определяет, в частности, энергию E и теплоемкость C жидкости при низких температурах. Они даются теми же формулами, что и для идеального газа (4.80) и (4.81), в которых надо только заменить массу частицы m эффективной массой m^* .

Переход к дырочному представлению избавляет введенную теорию квазичастиц в ферми-жидкости от использования понятия заполненной ферми-сферы квазичастиц при T = 0. В дырочном представлении элементарные возбуждения появляются только при $T \neq 0$ в виде элементарных возбуждений - квазичастиц вне ферми-сферы и «дырок» внутри нее; первым приписывается энергия $\varepsilon = v_F(p - p_F)$, а вторым $\varepsilon = v_F(p_F - p)$. Статистическое распределение тех и других дается формулой распределения Ферми с равным нулю химическим потенциалом в соответствии с тем, что число элементарных возбуждений при этом не постоянно, а определяется температурой. Элементарные возбуждения в этой картине появляются или исчезают лишь парами.

4.10.2. Взаимодействие квазичастиц

Энергия квазичастиц являясь функционалом от функции распределения меняется при ее изменении. Изменение энергии при малом отклонении δn от функции распределения в форме «ступеньки» должно иметь вид

$$\delta\hat{\varepsilon}(p) \equiv \delta\varepsilon_{\alpha\beta}(p) = Sp_{\sigma'} \int \hat{f}(\vec{p}, \hat{\sigma}, \vec{p'}, \hat{\sigma'}) \delta\hat{n}(\vec{p'}, \hat{\sigma'}) \frac{d^3p'}{(2\pi\hbar)^3} \equiv \int f_{\alpha\beta;\gamma\delta}(\vec{p}, \vec{p'}) \delta\bar{n}_{\delta\gamma}(\vec{p'}) \frac{d^3p'}{(2\pi\hbar)^3},$$

$$= \int f_{\alpha\beta;\gamma\delta}(\vec{p}, \vec{p'}) \delta\bar{n}_{\delta\gamma}(\vec{p'}) \frac{d^3p'}{(2\pi\hbar)^3},$$
(4.165)

где применены обозначения, указывающие на матричный характер входящих в (4.165) величин, зависящих от спиновых переменных (введен оператор $\hat{\sigma}$ связанный с оператором спина \hat{s} соотношением $\hat{s} = \hbar \hat{\sigma}/2$, компоненты которого характеризуются известными матрицами Паули).

Функцию $\hat{f}(\vec{p}, \hat{\vec{\sigma}}, \vec{p'}, \vec{\sigma'})$ можно назвать функцией взаимодействия квазичастиц (в ферми-газе $\hat{f} = 0$). По своему определению эта функция представляет собой вторую вариационную производную от полной энергии ферми-жидкости E и поэтому симметрична по переменным $\vec{p}, \vec{p'}$ и соответствующим парам спиновых индексов:

$$f_{\alpha\beta;\gamma\delta}(\vec{p},\vec{p'}) = f_{\beta\alpha;\delta\gamma}(\vec{p'},\vec{p}).$$

С учетом (4.165) энергия квазичастиц вблизи поверхности Ферми дается суммой

$$\hat{\varepsilon}(p) - \varepsilon_F = v_F(p - p_F) + Sp_{\sigma'} \int \hat{f}(\vec{p}, \hat{\vec{\sigma}}, \vec{p'}, \hat{\vec{\sigma'}}) \delta\hat{\bar{n}}(\vec{p'}, \hat{\vec{\sigma'}}) \frac{d^3p'}{(2\pi\hbar)^3}.$$
(4.166)

В частности, для термодинамически равновесных распределений второй член в формуле (4.166) определяет зависимость энергии квазичастицы от температуры. Отклонение $\delta \hat{n}(\vec{p'}, \vec{\sigma'})$ заметно отлично от нуля только в узком слое значений $\vec{p'}$ вблизи поверхности Ферми, и в таком же слое находятся импульсы \vec{p} реальных квазичастиц. Поэтому функцию $\hat{f}(\vec{p}, \hat{\sigma}, \vec{p'}, \hat{\sigma'})$ в формулах (4.165),(4.166) фактически можно заменить ее значением на самой этой поверхности, т. е. положить $p = p' = p_F$, так что \hat{f} будет зависеть только от направлений векторов $\vec{p}, \vec{p'}$ и спинов $\hat{\sigma}, \hat{\sigma'}$. Спиновая зависимость функции связана как с релятивистскими эффектами (спин-спиновое и спин-орбитальное взаимодействия), так и с обменным взаимодействием. Последнее наиболее существенно.

Удобно записать $\hat{f}(\vec{p}, \hat{\vec{\sigma}}, \vec{p'}, \vec{\sigma'})$, выделив ее независимые компоненты, соответствующие параллельной и антипараллельной ориентациям спинов:

$$\begin{aligned} f(\vec{p}, \vec{p}')_{\uparrow\uparrow} &= f^{s}(\vec{p}, \vec{p}') + f^{a}(\vec{p}, \vec{p}'), \\ f(\vec{p}, \vec{p}')_{\downarrow\downarrow} &= f^{s}(\vec{p}, \vec{p}') - f^{a}(\vec{p}, \vec{p}'). \\ 170 \end{aligned} \tag{4.167}$$

Антисимметричная часть $f^a(\vec{p}, \vec{p}')$ обусловлена энергией обменного взаимодействия $2f^a(\vec{p}, \vec{p}')$, которое проявляется лишь когда спины параллельны. Часто в литературе для функции взаимодействия Ландау используется и другая форма записи

$$f(\vec{p}, \hat{\vec{\sigma}}, \vec{p'}, \hat{\vec{\sigma'}}) = \phi(\vec{p}, \vec{p'}) + (\hat{\vec{\sigma}}\hat{\vec{\sigma'}})\psi(\vec{p}, \vec{p'}).$$
(4.168)

Вид этого выражения связан с характерным свойством обменного взаимодействия: оно не зависит от ориентации полного момента системы в пространстве; поэтому операторы двух спинов могут входить в него лишь в виде скалярного произведения.

В изотропной жидкости $f^a(\vec{p}, \vec{p}')$ и $f^s(\vec{p}, \vec{p}')$ зависят только от угла θ между \vec{p} и \vec{p}' . Тогда их можно разложить в ряд по полиномам Лежандра

$$f^{s,(a)}(\vec{p},\vec{p}') = \sum_{l=0}^{\infty} P_l(\cos\theta) f_l^{s,(a)}.$$
(4.169)

При этом функция $f(\vec{p},\vec{p}')$ полностью определяется набором коэффициентов $f_l^{s,(a)}$, называемых ферми-жидкостными константами. Удобно ввести безразмерные константы $F_l^{s,(a)}$ с помощью соотношений

$$v_F f_l^{s,(a)} = \frac{m^* p_F}{\pi^2 \hbar^3} f_l^{s,(a)} \equiv F_l^{s,(a)}.$$
(4.170)

Величины этих констант определяют ферми-жидкостные перенормировки ряда физических характеристик ферми-жидкости, некоторые из которых могут быть измерены экспериментально. Обычно оказываются существенными только несколько первых констант. В частности, может быть выведено следующее соотношение, связывающее истинную массу частиц с эффективной массой квазичастицы в ферми-жидкости [62,75]:

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m^*} + \frac{4\pi p_F}{(2\pi\hbar)^3} \int \cos\theta f(\vec{p}, \vec{p}') d\theta, \qquad (4.171)$$

которое с учетом (4.169),(4.170) и свойств полинома Лежандра дает:

$$\frac{m^*}{m} = 1 + \frac{F_1^s}{3}.$$
(4.172)
171

Отсюда следует ограничение, что $F_1^s > -3$. Аналогичным образом, учтя взаимодействие с внешним магнитным полем, можно найти спиновую парамагнитную восприимчивость ферми-жид-кости [62, 75]:

$$\chi_p = \mu_B^2 \frac{m^* p_F}{\pi^2 \hbar^3} \frac{1}{1 + F_0^a},\tag{4.173}$$

которая отличается от соответствующего выражения для фермигаза заменой *m* на *m*^{*} и ферми-жидкостной перенормировкой $1 + F_0^a$.

4.10.3. Электронная ферми-жидкость металлов

Выше мы подразумевали, что ферми-жидкость состоит из нейтральных частиц (например, квантовая жидкость He³), так что их взаимодействие имеет короткодействующий характер. Когда речь идет о электронной ферми-жидкости металлов, становится существенной роль дальнодействующего кулоновского взаимодействия. При наличии дальнодействующих сил, вообще говоря, нарушается основное соотношение теории ферми-жидкости (4.165). Однако можно предложить некоторый обобщенный подход к теории заряженных ферми-жидкостей [89], который корректно учитывает роль кулоновского взаимодействия и приводит теорию к виду весьма близкому к теории нейтральной фермижидкости.

Прежде всего заметим, что в общем случае локальной во времени связи можно записать обобщение (4.165) в виде:

$$\delta\hat{\varepsilon}(\vec{p},\vec{r}) = Sp_{\sigma'} \int d\vec{r'} \int \hat{F}(\vec{p},\vec{p'};\vec{r},\vec{r'}) \delta\hat{\bar{n}}(\vec{p'},\vec{r'}) \frac{d^3p'}{(2\pi\hbar)^3}, \quad (4.174)$$

где введена явная зависимость от координат функции распределения (это нужно для рассмотрения пространственно неоднородных возмущений). Величина $\hat{F}(\vec{p},\vec{p'};\vec{r},\vec{r'})$ - вторая вариационная производная энергии ферми-жидкости, также зависит не только от импульсов $\vec{p}, \vec{p'}$ и спинов, но и от координат \vec{r} и $\vec{r'}$. В простейшем случае (приближение среднего поля), пренебрегая обменными эффектами, для частиц, взаимодействующих по центральному закону сил с потенциальной энергией $V(|\vec{r}-\vec{r'}|)$,

$$\hat{F}_{av}(\vec{p}, \vec{p'}; \vec{r}, \vec{r'}) = \hat{V}(|\vec{r} - \vec{r'}|).$$
(4.175)

Это выражение возникает в пренебрежении корреляционными эффектами. Напротив, разность $\hat{F} - \hat{F}_{av}$ целиком обусловлена этими эффектами, из которых простейшим является эффект обменной корреляции. Важно, что характерные расстояния, на которых проявляются корреляционные эффекты, порядка длины волны электрона на уровне Ферми, т.е. порядка среднего расстояния между частицами (электронами) $(N/V)^{-1/3} \sim 10^{-8}$ см (в металле). Поэтому, для практически интересного круга задач, когда характерный масштаб изменения распределения квазичастиц существенно превышает радиус корреляций, можно принять:

$$\hat{F}(\vec{p}, \vec{p'}; \vec{r}, \vec{r'}) - \hat{F}_{av}(\vec{p}, \vec{p'}; \vec{r}, \vec{r'}) \simeq \delta(|\vec{r} - \vec{r'}|) \hat{f}(\vec{p}, \vec{p'}).$$
(4.176)

Тогда (4.174) переписывается в виде:

$$\begin{split} \delta \hat{\varepsilon}(\vec{p},\vec{r}) = & Sp_{\sigma'} \int d\vec{r'} \int \hat{V}(|\vec{r}-\vec{r'}|) \delta \hat{\bar{n}}(\vec{p'},\vec{r'}) \frac{d^3p'}{(2\pi\hbar)^3} + \\ & + Sp_{\sigma'} \int \hat{f}(\vec{p},\vec{p'}) \delta \hat{\bar{n}}(\vec{p'},\vec{r}) \frac{d^3p'}{(2\pi\hbar)^3}. \end{split}$$
(4.177)

Для электронов в металле $\hat{V}(r) = e^2/r$. В равновесном состоянии, когда распределение частиц не зависит от координат, пространственно нелокальная связь в первом слагаемом (6.137) несущественна, так что свойства системы заряженных частиц в известном смысле подобны рассмотренным выше свойствам нейтральной ферми-жидкости. Заметим, что первое слагаемое в (6.137), если понимать его буквально, расходится в случае пространственно однородных распределений. Эта расходимость, однако, фиктивна, если учесть существование в металле однородного фона положительных ионов, обеспечивающего общую электронейтральность системы. Для пространственно неоднородных распределений это слагаемое может рассматриваться как проявление самосогласованного скалярного потенциала $\phi(\vec{r})$:

$$e\phi(\vec{r}) = Sp_{\sigma'} \int d\vec{r'} \int \frac{e^2}{|\vec{r} - \vec{r'}|} \delta\hat{n}(\vec{p'}, \vec{r'}) \frac{d^3p'}{(2\pi\hbar)^3}.$$
 (4.178)

Этот потенциал можно найти решая уравнение Пуассона:

$$\nabla^2 \phi(\vec{r}) = -4\pi e S p_{\sigma'} \int \delta \hat{\bar{n}}(\vec{p'}, \vec{r}) \frac{d^3 p'}{(2\pi\hbar)^3}, \qquad (4.179)$$

которое оказывается необходимой составной частью теории заряженной ферми-жидкости Ландау-Силина.

Учтем еще взаимодействие с магнитным полем \vec{B} . Тогда выражение (4.177) для заряженной ферми-жидкости переписывается в виде:

$$\delta\hat{\varepsilon}(\vec{p},\vec{r}) = -\mu_B \hat{\vec{\sigma}} \vec{B} + e\phi(\vec{r}) + Sp_{\sigma'} \int \hat{f}(\vec{p},\vec{p'}) \delta\hat{\bar{n}}(\vec{p'},\vec{r}) \frac{d^3p'}{(2\pi\hbar)^3}.$$
 (4.180)

Важно, что величины $\delta \hat{\varepsilon}$ и ϕ определяются теперь системой связанных уравнений (4.179), (4.180) самосогласованным образом. В частности, отсюда можно получить и явление экранировки дальнодействующих кулоновских сил в квантовой системе.

В условиях, когда можно пренебречь релятивистскими эффектами спин- орбитального взаимодействия функцию $\hat{f}(\vec{p}, \vec{p'})$ можно снова представить в виде (4.167) или (4.168). Далее можно снова ввести ферми-жидкостные константы (4.169), (4.170), которые подлежат определению из эксперимента. В результате, и в теории заряженной ферми-жидкости могут быть получены выражения для эффективной массы (4.172), теплоемкости (4.81) с заменой m на m^* и спиновой восприимчивости (4.174), совершенно аналогичные случаю нейтральной ферми-жидкости [75]. Естественно, что значения ферми-жидкостных констант в разных металлах различны и отличаются от таковых в жидком He³, являясь характеристикой взаимодействия квазичастиц в данном веществе. Кроме того, в металлах электронная ферми-жидкость может быть анизотропной, а поверхность Ферми не сферической, что определяется эффектами кристаллической решетки. В этом случае требуется обобщение рассмотренной изотропной модели.

4.11. Экситоны Ванье-Мотта

Электроны и дырки - как квазичастицы, возникающие в полупроводниках и диэлектриках при их тепловом и оптическом возбуждении, заряжены противоположным образом. В результате их электростатического взаимодействия в кристалле возможно появление особых бестоковых связанных состояний электрона и дырки, получивших название экситонов Ванье-Momma [128,130, 181,210]. Основные особенности таких экситонов могут быть найдены на основе простейшей модели, в которой электрон и дырка как квазичастицы с противоположными зарядами характеризуются потенциальной энергией взаимодействия

$$V(r) = -\frac{e^2}{\varepsilon r},\tag{4.181}$$

где ε - низкочастотная диэлектрическая проницаемость кристалла, и эффективными массами m_e^* и m_h^* .

В простейшем случае параболических зон с экстремумами, расположенными при $\vec{k} = 0$, энергии электронов и дырок определяются формулами:

$$E_c(\vec{k}) = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*}, \quad E_v = -\frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*}.$$
 (4.182)

Вводя взаимодействие, задаваемое (4.181) с $r = |\vec{r_e} - \vec{r_h}|$, и переходя к системе центра масс, получаем уравнение, определяющее энергию электронно-дырочной пары:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial \vec{r}^2} + V(r) + E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2(m_e^* + m_h^*)} - E_n(\vec{k})\right]\varphi_{nlm}(\vec{r}) = 0, \quad (4.183)$$

где $\mu = m_e^* m_h^* / (m_e^* + m_h^*)$ - приведенная масса электрона и дырки. Если ввести

$$\tilde{E}_n(\vec{k}) = E_n(\vec{k}) - \frac{\hbar^2 k^2}{2(m_e^* + m_h^*)} - E_g,$$

то уравнение будет подобно уравнению частицы с зарядом $e/\sqrt{\varepsilon}$ и массой μ в кулоновском поле. Решение данной известной задачи квантовой теории дает следующее выражение для собственных значений энергии частицы

$$\tilde{E}_n(\vec{k}) = -\frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \varepsilon^2 n^2}$$

и, следовательно,

$$E_n(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2(m_e^* + m_h^*)} - \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \varepsilon^2 n^2} + E_g, \qquad (4.184)$$

где первое слагаемое соответствует кинетической энергии связанной пары - электрона и дырки, то есть экситона. При $\vec{k} = 0$ второе



Рис. 4.15. Изображение структуры энергетических уровней экситона Ванье-Мотта

слагаемое соответствует дискретным $(n = 1, 2, \cdots)$ возбужденным состояниям водородоподобного атома с приведенной массой μ , находящегося в среде с диэлектрической проницаемостью ε (рис. 4.12). Состояние с n = 1 является наинизшим уровнем. Так как волновой вектор \vec{k} пробегает все N значений первой зоны Бриллюэна, то каждому дискретному энергетическому уровню с определенным n соответствует энергетическая зона. Эти зоны соответствуют состояниям всего кристалла как целого (их не следует путать с зонами одноэлектронных состояний).

Радиус экситона с квантовым числом n выражается формулой

$$R_n = \frac{n^2 \varepsilon m_e}{\mu} a_B, \qquad (4.185)$$

где m_e - масса свободного электрона, $a_B = \hbar^2/m_e e^2 \simeq 0,52A$ - боровский радиус.

В кристалле Ge при $\mu\simeq 0,2m_e$ и $\varepsilon=16$ радиус экситона $R_1\simeq 80a_B$ - наименьшее расстояние между электроном и

дыркой, что в десять раз превышает постоянную решетки. Это оправдывает макроскопическое описание взаимодействия между электроном и дыркой по закону Кулона $-e^2/\varepsilon r$, выраженное через диэлектрическую проницаемость.

Энергии $E_n(\vec{k})$ соответствует волновая функция

$$\psi_{nlm}(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\vec{k}\vec{R}} \varphi_{nlm}(r),$$

где $\vec{R} = \frac{m_e^* \vec{r}_e + m_h^* \vec{r}_h}{m_e^* + m_h^*}$ - радиус-вектор центра масс экситона, а $\varphi_{nlm}(\vec{r}) = Y_{lm}(\theta, \varphi) f_{nl}(r)$, здесь $f_{nl}(r)$ - нормированная условием $\int_0^{\infty} f_{nl}^2(r) r^2 dr = 1$ радиальная волновая функция, $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ - сферическая функция.

Естественно, взаимодействие между электроном и дыркой описывается оператором $-e^2/\varepsilon r$ только на расстояниях $r \gg a$. Строго говоря, значение ε должно зависеть от r. При малых r надо пользоваться высокочастотной, а при больших r - статической диэлектрической проницаемостью.

Проведенное рассмотрение не учитывает спиновых состояний электрона и дырки. Так как электрон и дырка имеют спин s = 1/2, то полный спин экситона равен нулю или единице. В первом случае экситон называется синглетным или параэкситоном, во втором - триплетным или ортоэкситоном.

Энергия триплетного экситона лежит ниже энергии синглетного экситона на величину, равную удвоенной энергии обменного взаимодействия между электроном и дыркой. Эта энергия рассчитывалась в работах [71,131]. Обменное взаимодействие по своей природе является контактным, поэтому оно пропорционально квадрату модуля волновой функции в точке r = 0. Следовательно, оно существенно только в *s*-состояниях (l = 0) экситона и приближенно пропорционально (a/R_1)³ - кубу отношения постоянной решетки к боровскому радиусу экситона.

Энергия связи экситона в состоянии с n = 1 равна $E_{c_B} = \mu e^4/(2\varepsilon^2\hbar^2)$. Следовательно, она в $(m_e\varepsilon^2/\mu)$ раз меньше энергии связи электрона в атоме водорода (~16 эВ). В полупроводнике типа Ge ($\mu \simeq 0.2m_e$, $\varepsilon \simeq 16$) энергия связи $E_{c_B} \simeq 0.013$ эВ, то есть меньше средней энергии теплового движения при комнатной температуре. Поэтому экситонные состояния в этих кристаллах при комнатной температуре не имеют практического значения.

В некоторых диэлектриках $E_{\rm CB} \simeq 0.1$ эВ (Cu₂O - закись меди) и, следовательно, экситонные состояния существуют и при температурах порядка комнатных (для Cu₂O - $E_{\rm CB} \simeq 0.15$ эВ).

Водородоподобные экситоны не наблюдаются в кристаллах с малой ε и большой эффективной массой μ (щелочно-галоидные кристаллы). В этом случае радиус экситонных состояний мал, приближение эффективной массы и применения диэлектрической проницаемости не выполняются.

Первое экспериментальное доказательство существования экситонов Ванье-Мотта путем наблюдения водородоподобного спектра вблизи края собственного поглощения было получено Гроссом с сотрудниками в работах [29,30]. Для того чтобы можно было говорить о наличии у кристалла водородоподобного спектра, необходимо, чтобы по крайней мере три уровня энергии кристалла соответствовали формуле (4.184), исключая уровень с n = 1. В спектре закиси меди при температуре 4 К наблюдались две водородоподобные серии

$$E_n = 2.173 - \frac{0,0068}{n^2} \quad \text{sB}, \quad n = 2, ..., 6,$$

$$E_n = 2.306 - \frac{0,154}{n^2} \quad \text{sB}, \quad n = 2, 3, 4.$$
(4.186)

Существование двух серий, согласно Эллиотту [130], обусловлено экситонными состояниями, образованными двумя валентными зонами и одной зоной проводимости. На основании этого предположения Эллиотт построил схему зонной структуры закиси меди Cu₂O вблизи k = 0 [131].

Как уже указывалось, экситоны в полупроводниках представляют образования с малой энергией связи ($E_{\rm CB} \sim 10^{-2}$ эВ) и большим радиусом ($R_1 \sim 10^{-6}$ см = $10^2 \dot{A}$). Тем не менее, при очень низких температурах они могут проявить себя как частицы. В синглетном состоянии экситоны имеют нулевой спин, поэтому они являются нейтральными бозе-частицами. В связи с этим было высказано предположение о возможности бозе-конденсации экситонов. Было показано, что при малой плотности экситонов, когда их взаимодействие слабо, возможна бозе-конденсация в системе экситонов при достаточно низких температурах [47].

При исследовании свойств экситонов следует учитывать, что из-за их взаимодействия (взаимное экранирование) меняется и

энергия связи экситонов. В системе экситонов большого радиуса из-за притяжения между ними при больших плотностях и низких температурах возможно образование металлизированных капель. Было показано [5,6], что, например, в германии конденсация экситонов в капли происходит только при плотности экситонов, превышающей 10¹⁵ см⁻³. По мере роста концентрации число капель быстро растет, а газовая фаза - свободные экситоны, постепенно исчезает.

4.12. Экситоны Френкеля

Экситоны Ванье-Мотта характеризовались тем, что расстояние между электроном и дыркой относительно велико. Однако существует обратный предельный случай, который реализуется в молекулярных кристаллах, когда электрон и дырка находятся на одном и том же атоме. Электрон и дырка, возникающие на данном атоме, есть результат квантового перехода атома из основного состояния в возбужденное. Коллективное возбуждениеэкситон Френкеля возникает за счет эффектов взаимодействия атомов и молекул между собой [32]. При этом переход атома из возбужденного состояния в основное вызывает возбуждение соседних атомов или молекул и в результате на них оказывается связанная пара - электрон и дырка. Хотя для экситона Френкеля электрон и дырка остаются постоянно в пределах атома или молекулы и нет никакого индивидуального движения, тем не менее электронно-дырочная пара движется как целое за счет передачи энергии от атома к атому. Переход атома (молекулы) в возбужденное состояние с образованием электронно-дырочной пары характеризуется мультипольными моментами. Особенно существенны электрические дипольные моменты переходов. За счет диполь-дипольного взаимодействия осуществляется резонансный обмен возбуждениями между молекулами. При этом матричный элемент диполь-дипольного взаимодействия характеризуется выражением

$$M_{nm}^{fg} = \frac{1}{r_{nm}^5} [(\vec{d}_{nf}\vec{d}_{mg})r_{nm}^2 - 3(\vec{d}_{nf}\vec{r}_{nm})(\vec{d}_{mg}\vec{r}_{nm})], \qquad (4.187)$$

где \vec{r}_{nm} - радиус-вектор между молекулами, находящимися в узлах \vec{n} и \vec{m} , а $\vec{d}_{nf}, \vec{d}_{mg}$ - дипольные моменты молекул. \vec{d}_{nf} =
$= e < \varphi_{nf} |\vec{r}| \varphi_{n0} >$ - векторный матричный элемент.

Для анализа коллективных возбуждений кристалла удобно перейти к представлению вторичного квантования. В представлении вторичного квантования все операторы выражаются через операторы B_{nf}^+ и B_{nf} . Операторы B_{nf}^+ характеризуют переход молекулы в *n*-м узле из основного в *f*-е возбужденное состояние; операторы B_{nf} характеризуют обратный переход. В частности, гамильтон преобразуется к виду:

$$\hat{H} = E_0 + \sum_{n,f} (\Delta \varepsilon_f + D_f) B_{nf}^+ B_{nf} + \frac{1}{2} \sum_{n,m,f,g} M_{nm}^{fg} (B_{nf}^+ + B_{nf}) (B_{mg}^+ B_{mg}), \qquad (4.188)$$

где E_0 - энергия основного состояния кристалла, $\triangle \varepsilon_f = \varepsilon_f - \varepsilon_0$ энергия перехода молекулы в f-е возбужденное состояние, D_f изменение энергии взаимодействия всех молекул кристалла с одной из них, когда она переходит в f-е возбужденное состояние, M_{nm}^{fg} - матричные элементы обмена возбуждениями между молекулами в n-м и m-м узлах.

Оператор $B_{nf}^+ B_{nf}$ определяет вероятность того, что молекула *n* находится в *f*-ом возбужденном состоянии. Поскольку молекула может находиться только в одном возбужденном состоянии, а число молекул в кристалле *N*, то справедливы равенства

$$\sum_{f} B_{nf}^{+} B_{nf} = 1, \quad \sum_{n,f} B_{nf}^{+} B_{nf} = N.$$

Операторы B_{nf}^+ , B_{mg} удовлетворяют бозевским перестановочным соотношениям

$$[B_{nf}, B_{mg}] = [B_{nf}, \ B_{mg}^+] = 0$$

при $n \neq m$ или $f \neq g$. Если же они относятся к одинаковым парам индексов, то выполняются фермиевские соотношения коммутации

$$B_{nf}B_{nf}^+ + B_{nf}^+B_{nf} = 1, \quad B_{nf}^2 = (B_{nf}^+)^2 = 0,$$

то есть эти операторы со смешанными коммутационными соотношениями являются операторами Паули. Будем рассматривать слабо возбужденные состояния кристалла, соответствующие возбуждению $N_0 << N$ молекул. В этих состояниях

$$< B_{nf}^+ B_{nf} > \sim \frac{N_0}{N}$$

и для них с точностью до величин ~ N_0/N коммутационные соотношения можно заменить простыми бозевскими

$$[B_{nf}, B_{mg}^+] = \delta_{nm} \delta_{fg}.$$

Практически во всех молекулярных кристаллах выполняется неравенство

$$L_{fg}(\vec{k}) = \sum_{n,m} M_{nm}^{fg} e^{i\vec{k}(\vec{n}-\vec{m})} \ll \triangle \varepsilon_f + D_f,$$

в результате можно пользоваться приближением, при котором оператор энергии заменяется более простым выражением:

$$\hat{H} = E_0 + \sum_{n,f} (\triangle \varepsilon_f + D_f) B_{nf}^+ B_{nf} + \sum_{n,m} M_{nm}^{fg} B_{nf}^+ B_{mg}.$$
 (4.189)

Диагонализация оператора осуществляется переходом к новым коллективным операторам бозевского типа

$$B_{n,f} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} B_f(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{n}}, \quad B_{n,f}^+ = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} B_f^+(\vec{k}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{n}}.$$
 (4.190)

Тогда

$$\hat{H} = E_0 + \sum_{f,\vec{k}} [\triangle \varepsilon_f + D_f + L_f(\vec{k})] B_f^+(\vec{k}) B_f(\vec{k}).$$
(4.191)

Данные коллективные возбуждения с энергией

$$E_f(\vec{k}) = \triangle \varepsilon_f + D_f + L_f(\vec{k}) \tag{4.192}$$

и являются экситонами Френкеля.

Зависимость $L_f(\vec{k})$ задает закон дисперсии возбуждений, \vec{k} принимает N квазинепрерывных значений. В области малых \vec{k} $(\vec{k} = k\vec{s})$

$$E_f(\vec{k}) = E_f(\vec{s}) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_f^*(\vec{s})},$$
(4.193)

где $m_f^*(\vec{s})$ - эффективная масса экситона. В общем случае и $E_f(\vec{k})$ и $m_f^*(\vec{s})$ зависят от направления вектора \vec{k} , поэтому при $\vec{k} = 0$ $E_f(\vec{k})$ является неаналитической функцией волнового вектора.

Эффективная масса m_f^* экситона может быть как положительной, так и отрицательной.

4.13. Контрольные вопросы

1. Сформулировать основные приближения одноэлектронной теории.

2. В чем заключается преимущество задания волновых функций электронов в кристаллах в виде функций Блоха?

3. На чем основывается приближение эффективной массы, охарактеризовать область его применения.

4. Охарактеризовать основные типы изоэнергетических поверхностей для электронов в зависимости от знаков главных моментов тензора обратной эффективной массы.

5. Описать основные принципы приближения почти свободных электронов. Нарисовать зонную структуру электронного спектра в данном приближении.

6. Для описания электронных свойств каких металлов и почему применимо приближение почти свободных электронов и приближение сильной связи.

7. Основные принципы введения представления вторичного квантования для электронной подсистемы в твердых телах и ее преимущества перед координатным представлением.

8. Основные принципы введения дырочного представления для описания электронной подсистемы в твердых телах.

9. Обосновать связь типов твердых тел (металлы, полуметаллы, полупроводники, диэлектрики) с их зонной структурой.

10. Чем отличаются полуметаллы от металлов и полупроводников? Обоснование этих отличий с использованием представлений о зонной структуре данных материалов.

11. Определить плотность электронных состояний и ее функциональную зависимость от энергии в приближениях почти свободных электронов, эффективной массы и сильной связи.

12. Какова основная отличительная особенность энергетического спектра экситонов Ванье-Мотта и чем она обусловлена? 13. Отличительные свойства экситонов Ванье-Мотта и экситонов Френкеля. Для описания электронных свойств каких типов твердых тел применимы представления о данных экситонах?

14. Какими функциями распределения описываются статистические свойства квазичастиц-электронов в металлах, полуметаллах и полупроводниках?

15. Охарактеризовать температурную зависимость теплоемкости электронного газа в металлах. При каких температурах можно выделить электронный вклад в теплоемкость кристалла от фононной составляющей?

Глава 5

Электрон - фононное взаимодействие

Введение

При изложении теории одноэлектронных состояний полагалось, что ионы жестко закреплены в узлах решетки. Смещение атомов из их равновесных положений в идеальной решетке вызывает нарушение строгой периодичности потенциального поля, которое сопровождается локальным изменением электронного состояния. И наоборот, локальное изменение электронного состояния приводит к локальному изменению сил взаимодействия между атомами, и следовательно, к локальной деформации решетки и возбуждению колебаний атомов, то есть фононам. В связи с этим говорят, что между электронами и фононами имеется взаимодействие (это взаимодействие есть результат зависимости электронных состояний от постоянной решетки). Такое электронфононное взаимодействие проявляется даже при абсолютном нуле. При увеличении температуры его роль существенно возрастает.

Электрон-фононное взаимодействие обусловливает ряд специфических явлений в кристалле:

1) движение электронов в кристалле всегда сопровождается движением поля деформации (поляронный эффект);

2) электроны, испуская и поглощая фононы переходят из одних состояний движения в другие;

3) в некоторых особых случаях взаимодействие электронов с фононами приводит к появлению сверхпроводимости и другим изменениям состояния твердого тела.

В ковалентных (неионных) кристаллах взаимодействие электронов с фононами описывают с помощью деформационного потенциала, впервые введенного в работе [114]. Деформационный потенциал характеризует изменение энергетических состояний электронов при изменении расстояний между атомами в кристалле. Что касается ионных кристаллов взаимодействие электронов с акустическими фононами также описывается потенциалом деформации. А вот взаимодействия электронов с оптическими фононами в ионных и ковалентных кристаллах существенно различаются, так как оптические колебания в ионных кристаллах связаны с относительным смещением электронных зарядов кристалла - его поляризаций. Взаимодействие электрона с поперечными оптическими колебаниями решетки в ионных кристаллах играет значительную роль только при исследовании квантовых переходов электрона. Взаимодействие же с продольными оптическими колебаниями ионных кристаллов проявляется и при исследовании стационарных состояний электрона. Так проходящий через решетку электрон взаимодействует с ионами, смещает их из положений равновесия и тем самым создает для себя более глубокий потенциал. Его энергия понижается, а эффективная масса возрастает. Этот электрон, сопровождаемый деформациями решетки ("облаком поляризации"), называется поляроном. В зависимости от состояния движения электрона в одном и том же кристалле могут наблюдаться различные массы: если электрон движется медленно, то осуществляется, так называемая, перенормировка массы электрона; если же электрон движется очень быстро, то ионы не успевают следовать за ним и появляется масса "голого" электрона.

5.1. Метод потенциала деформации в ковалентных кристаллах

В кристаллах кубической симметрии вблизи центра зоны Бриллюэна \vec{k} пространства изоэнергетические поверхности имеют сферическую форму. В приближении эффективной массы в идеальном кристалле закон дисперсии электронов $E(\vec{k}) = \hbar^2 k^2 / 2m^*$. Деформация кристалла (локальное повышение плотности) создает область повышенной поляризуемости, к которой притягивается электрон проводимости. В результате происходит понижение энергии электрона. При малых деформациях, характеризуемых тензором деформации $u_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_{\alpha}}{\partial x_{\beta}} + \frac{\partial u_{\beta}}{\partial x_{\alpha}} \right)$ закон дисперсии для кубических кристаллов примет вид (для изотропных

кристаллов)

$$E(\vec{k}, u_{\alpha\beta}(\vec{r})) = E(\vec{k}) - C_1 \sum_{\alpha} u_{\alpha\alpha}, \qquad (5.1)$$

где $\sum_{\alpha} u_{\alpha\alpha} = \delta V/V = div\vec{u}$ - относительное изменение объема кристалла. Для идеального электронного газа $C_1 = 2E_F/3$ $\left(E_F \sim (N/V)^{2/3}, \quad \delta E_F = -\frac{2}{3}E_F\delta V/V = -\frac{2}{3}E_F\sum_{\alpha} u_{\alpha\alpha}\right).$

Для кристаллов с несферическими изоэнергетическими поверхностями $E(k) = \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{k_{\alpha}k_{\beta}}{m_{\alpha\beta}^*}$. В таких кристаллах при деформации изменение энергии электронных состояний обусловлено не только относительным изменением объема, но и компонентами сдвиговой деформации $\eta_{\alpha\beta} = u_{\alpha\beta} - \frac{1}{3}\delta_{\alpha\beta}\sum_{\alpha}u_{\alpha\alpha}$, характеризующей изменение формы кристалла. Тогда

$$E(\vec{k}, u_{\alpha\beta}) - E(\vec{k}) = -C_1 \sum_{\alpha} u_{\alpha\alpha} + C_2 \sum_{\alpha\beta} \frac{k_{\alpha} k_{\beta} \eta_{\alpha\beta}}{m_{\alpha\beta}^*}.$$
 (5.2)

Данное изменение энергии электронных состояний за счет локальных деформаций, когда влияние $u_{\alpha\beta}(\vec{r})$ на энергию электрона можно рассматривать как дополнительную к потенциальной энергии среднего поля потенциальную энергию электронов в решетке, называют деформационным потенциалом

$$\hat{V}_d(\vec{r}) = -C_1 div\vec{u}(\vec{r}) + C_2 \sum_{\alpha\beta} \frac{k_\alpha k_\beta}{m_{\alpha\beta}^*} \eta_{\alpha\beta}.$$
(5.3)

Деформационный потенциал определяет в длинноволновом приближении оператор энергии взаимодействия электронов с акустическими колебаниями. Оператор вектора смещения $\hat{\vec{u}}(\vec{r})$ атома из узла \vec{n} в представлении чисел заполнения фононов имеет вид

$$\hat{\vec{u}}(\vec{n}) = \sum_{\vec{q},\alpha} \sqrt{\frac{\hbar}{2MN\omega_{\alpha}(\vec{q})}} \vec{e}_{\alpha}(\vec{q}) (b_{\vec{q},\alpha} + b^{+}_{-\vec{q},\alpha}) e^{i\vec{q}\vec{n}}, \qquad (5.4)$$

где $\omega_{\alpha}(\vec{q}) = qv_{\alpha}, v_{\alpha}$ - скорость акустических волн ветви $\alpha; \vec{e}_{\alpha}(\vec{q})$ – вектор поляризации фононов, M - масса атомов элементарной

ячейки, N - число элементарных ячеек, $\alpha = 1, 2, 3$. В результате

$$\hat{V}_d(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{q}} F_l(\vec{q}) (b_{\vec{q},l} - b^+_{-\vec{q},l}) e^{i\vec{q}\vec{r}},$$
(5.5)

где $F_l(\vec{q}) = -iC_1\sqrt{\frac{\hbar q}{2Mv_l}}$, индекс l характеризует продольную ветвь акустических колебаний; поперечные ветви акустических колебаний вклада в деформационный потенциал не вносят.

Переходя к представлению чисел заполнения одноэлектронных состояний в зоне проводимости с энергией $E(\vec{k}) = \hbar^2 k^2 / 2m^*$ и волновыми функциями $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\vec{r}}$ введем операторные функции $\hat{\Psi}(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} a_{\vec{k}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r})$, где $a_{\vec{k}}, a_{\vec{k}}^+$ - фермиевские операторы уничтожения и рождения электрона в \vec{k} -ом состоянии. Тогда оператор взаимодействия электронов с продольными акустическими фононами примет вид:

$$\begin{split} \hat{H}_{int} &= \int \hat{\Psi}^{+}(\vec{r}) \hat{V}_{d} \hat{\Psi}(\vec{r}) d^{3} \vec{r} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}, \vec{q}} F_{l}(\vec{q}) a^{+}_{\vec{k}+\vec{q}} a_{\vec{k}} (b_{\vec{q},l} - b^{+}_{-\vec{q},l}) + \\ &+ \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}, \vec{q}, \vec{g}} F_{l}(\vec{q} + \vec{g}) a^{+}_{\vec{k}+\vec{q}+\vec{g}} a_{\vec{k}} (b_{\vec{q},l} - b^{+}_{-\vec{q},l}), \end{split}$$
(5.6)

где \vec{g} - вектор обратной решетки.

Первая составляющая часть гамильтониана электрон-фононного взаимодействия описывает процессы нормального рассеяния (*N*-процессы), вторая - процессы переброса (*U*-процессы). При процессах переброса даже длинноволновые фононы могут рассеивать электрон на очень большие углы. Рассеяние с перебросом принципиально не отличается от нормального рассеяния, однако оно имеет место лишь в том случае, когда волновой вектор электрона равен или близок к границе зоны Бриллюэна и поверхности Ферми в расширенном \vec{k} -пространстве. Поэтому при достаточно низкой температуре, когда возбуждены лишь длинноволновые фононы (малые \vec{q}), процессы переброса не играют роли в рассеянии электронов. Однако при повышении температуры процессы переброса могут дать основной вклад в удельное сопротивление.



Рис. 5.1. Диаграммы Фейнмана, иллюстрирующие процесс поглощения и испускания фонона электроном

Ограничимся пока рассмотрением нормальных процессов рассеяния. Тогда каждое слагаемое в \hat{H}_{int} характеризует процессы испускания и поглощения фонона электроном. Им можно сопоставить диаграммы Фейнмана, изображенные на рис. 5.1: сплошные стрелки, направленные к узловым точкам, соответствуют операторам уничтожения, а стрелки направленные от узловых точек - операторам рождения соответствующих электронных состояний. Волнистые линии относятся к операторам фононов. Существование электрон-фононного взаимодействия данного вида означает, что состояние электрона с волновым оператором \vec{k} при отсутствии возбужденных фононов (T = 0) не может являться точным собственным состоянием системы - всегда будет существовать облако виртуальных фононов, сопровождающих электрон. Составная квазичастица, представляющая собой комплекс из электрона и виртуальных фононов называется поляроном. Термин полярон чаще используется для комплекса - электрон и виртуальные оптические фононы, в ионных кристаллах. Фононное облако изменяет энергию электрона.

Одноэлектронные возбуждения, взаимодействующие с продольными фононами описываются оператором:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{int},$$
 (5.7)

где

$$\hat{H}_{0} = \sum_{\vec{k}} E(\vec{k}) a_{\vec{k}}^{+} a_{\vec{k}} + \sum_{\vec{q}} \hbar \omega(\vec{q}) (b_{\vec{q}}^{+} b_{\vec{q}} + \frac{1}{2}),$$

$$H_{int} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k},\vec{q}} F_{l}(\vec{q}) a_{\vec{k}+\vec{q}}^{+} a_{\vec{k}} (b_{\vec{q},l} - b_{-\vec{q},l}^{+}).$$
(5.8)



Рис. 5.2. Диаграмма Фейнмана процесса испускания и поглощения электроном виртуальных фононов

Без учета взаимодействия \hat{H}_{int} состояние одного электрона с волновым вектором \vec{k} и акустических фононов $n_{\vec{q}}$ с волновыми векторами \vec{q} определяется функциями

$$|\vec{k}, n_{\vec{q}} >= a_{\vec{k}}^{+} \frac{(b_{\vec{q}}^{+})^{n_{\vec{q}}}}{\sqrt{n_{\vec{q}}!}} |0>.$$

Этому состоянию соответствует энергия

$$E_{\vec{k},n_{\vec{q}}} = E(\vec{k}) + \hbar\omega(\vec{q})(n_{\vec{q}} + 1/2).$$

Расчеты в рамках теории возмущения по \hat{H}_{int} показывают, что среднее число виртуальных фононов, сопровождающих электрон в ковалентных кристаллах, $< n_{\vec{q}} >$ при T = 0 значительно меньше единицы ($< n_{\vec{q}} > \simeq 0.04$ для медленных электронов $\vec{k} < \vec{q}$). Тем не менее взаимодействие электронов с фононами приводит к изменению их закона дисперсии, вызванное тем, что состояние кристалла является уже сложной комбинацией одноэлектронного состояния с виртуальными фононами (деформацией решетки). Иногда такое состояние называется состоянием "одетого" электрона. Таким образом, медленное движение электрона в зоне проводимости ковалентных кристаллов сопровождается перемещением локальной деформации кристалла, которая на языке теории возмущения описывается как процесс испускания и последующего поглощения электроном виртуальных фононов, изображенный на рис. 5.2.

Расчет поправки к энергии "голого" электрона во втором порядке теории возмущения по электрон-фононному взаимодействию дает

$$E(\vec{k}) = \left(\frac{\hbar^2}{2m^*} - B\right)k^2 - A,$$
(5.9)

189

где A, B - функции параметров электрона и фононов, решетки (a, m^*, M, v_l, C_1) .

Таким образом, вследствие учета электрон-фононного взаимодействия дно зоны проводимости понижается на величину A, а эффективная масса электрона увеличивается

$$m^* \to \frac{m^*}{\left(1 - \frac{2m^*B}{\hbar^2}\right)}$$

Демонстрация применения теории возмущений Рассмотрим элементы применения теории возмущений для учета влияния электрон-фононного взаимодействия на энергию электрона в основном состоянии при T = 0 и определения среднего числа виртуальных фононов в "шубе" электрона. Так как поправки к данным величинам возникают во втором порядке теории возмущений определим сначала поправку первого порядка к волновой функции основного состояния

$$\Psi_{\vec{k},0} = |\vec{k},0\rangle - \sum_{\vec{q}} \frac{|\vec{k} - \vec{q};1\vec{q}\rangle \langle \vec{k} - \vec{q};1\vec{q}|\hat{H}_{int}|\vec{k},0\rangle}{E(\vec{k} - \vec{q}) - E(\vec{k}) + \hbar\omega_l}.$$
 (5.10)

Введем

$$D(\vec{k}, \vec{q}) = E(\vec{k} - \vec{q}) - E(\vec{k}) + \hbar\omega_l(\vec{q}) = \frac{\hbar^2 [\vec{q}(\vec{q} + \vec{Q}) - 2\vec{k}\vec{q}]}{2m^*} \quad (5.11)$$

c $\vec{Q} = 2m^* v_l \vec{q} / \hbar q$.

Матричный элемент равен $\langle \vec{k} - \vec{q}; 1\vec{q}|\hat{H}_{int}|\vec{k}, 0 \rangle = F_l(q)/\sqrt{N}$. При всех $|\vec{k}| < Q/2$ $D(\vec{k}, \vec{q}) \neq 0$ и, следовательно, при малых $F_l(q)$ и $k \ll Q$ теория возмущений справедлива. При этом можно положить, что

$$D(\vec{k}, \vec{q}) = D(0, \vec{q}) = \frac{\hbar^2 \vec{q}(\vec{q} + \vec{Q})}{2m*}$$

Вычислим среднее число фононов, окружающих электрон:

$$< n_{\vec{k},0} > = < \Psi_{\vec{k},0} | \sum_{\vec{q}} b_{\vec{q}}^+ b_{\vec{q}} | \Psi_{\vec{k},0} > .$$
 (5.12)
190

При k = 0

$$\langle n_{0,0} \rangle = \sum_{\vec{q}} \frac{|\langle -\vec{q}; 1\vec{q} | \hat{H}_{int} | 0, 0 \rangle|^2}{D^2(0, \vec{q})} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} \frac{F_l(q)^2}{D^2(0, \vec{q})}.$$
 (5.13)

Совершая переход от суммирования по волновым векторам к интегрированию

$$\frac{1}{N}\sum_{\vec{q}}....\Rightarrow\frac{2\pi v}{(2\pi)^3}\int_{0}^{\pi/a}\int_{0}^{\pi}....q^2dq\sin\theta d\theta$$

и проводя последующий расчет, в качестве оценок получают значения

$$< n_{\vec{k},0} > \simeq 0,04,$$

что указывает на слабую связь медленных электронов с продольными акустическими фононами и оправдывает применение теории возмущений.

Взаимодействие электронов с фононами приводит к изменению их закона дисперсии. Для этого достаточно вычислить энергию "одетого" электрона во втором порядке теории возмущений, которая принимает вид:

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m^*} - \sum_{\vec{q}} \frac{|\langle \vec{k} - \vec{q}; 1\vec{q} | \hat{H}_{int} | \vec{k}, 0 \rangle|^2}{D(\vec{k}, \vec{q})}.$$
 (5.14)

Используя выражение для $D(\vec{k},\vec{q})$ и разложение

$$\frac{1}{D(\vec{k},\vec{q})} \simeq \frac{2m^*}{\hbar^2 \vec{q}(\vec{q}+\vec{Q})} \left[1 + \frac{2k\mu}{q+Q} + \frac{4k^2\mu^2}{(q+Q)^2} + \dots \right]$$

с $\mu = \cos \theta$, θ - угол между векторами \vec{k} и \vec{q} . Проводя интегрирование по q в итоге можно получить выражение (5.9) с учетом, что интегрирование по θ обращает в нуль вклад от члена разложения линейного по k и оставляет отличным от нуля вклад от квадратичного по k слагаемого в разложении.

5.2. Электрон-фононное взаимодействие в ионных кристаллах

Взаимодействие электронов с акустическими колебаниями в ионных кристаллах мало чем отличается от взаимодействия электронов с акустическими колебаниями в ковалентных кристаллах и также описывается потенциалом деформации. Такому взаимодействию соответствует взаимодействие электронов только с продольными акустическими фононами. Взаимодействие электронов с оптическими фононами в ковалентных и ионных кристаллах существенно различаются: в ковалентных кристаллах их взаимодействие описывается посредством оптического потенциала деформации

$$V_d^{(opt)}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{q}} F_l^{(opt)}(\vec{q})(b_{\vec{q},l} - b_{-\vec{q},l})e^{i\vec{q}\vec{r}},$$

который отличается от акустического потенциала деформации только другой зависимостью вершины взаимодействия

$$F_l^{(opt)}(q) = -iC_1q \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_l^{(opt)}(q)}}$$
(5.15)

от волнового вектора \vec{q} , вследствие другого закона дисперсии оптических фононов; в ионных кристаллах оптические колебания связаны с относительным смещением электронных зарядов кристалла - его поляризацией.

В ионном кристалле электроны сильно взаимодействуют с продольными оптическими фононами, это взаимодействие осуществляется через электрическое поле поляризационной волны. Это кулоновское взаимодействие проявляется на больших расстояниях. Взаимодействие же с поперечными оптическими фононами будет менее сильным, поскольку связанные с ними электрические поля слабее, за исключением области очень малых \vec{q} , где электрическая связь может быть сильной, но и при этом данное взаимодействие с поперечными оптическими фононами играет значительную роль только при исследовании квантовых переходов электронов. Взаимодействие же с продольными оптическими фононами ионных кристаллов проявляется и при исследовании стационарных состояний электронов. Мы ограничимся исследованием взаимодействия электронов только с продольными оптическими фононами в ионных кристаллах.

Рассмотрим сначала квазиклассическое описание взаимодействия электронов со статическим (поляризационным) смещением ионов из их равновесных положений. Создаваемое электроном среднее кулоновское поле вызывает локальную поляризацию кристалла. Электрическое поле поляризации в свою очередь оказывает сильное воздействие на электрон.

Неинерционное взаимодействие электрона с ионами кристалла включено в определение среднего периодического поля кристалла, которое характеризует одноэлектронные состояния. Поэтому при исследовании влияния локальной поляризации кристалла следует учитывать только инерционную часть взаимодействия, которое не успевает следить за быстрым движением электрона. Инерционная часть поляризации определяется смещением ионов из равновесных положений и той частью их внутренней ионной поляризуемости, которая стационарно поддерживается смещенными ионами. Дипольный момент единицы объема изотропного кристалла $\vec{P}(\vec{r})$ при этом определяется разностью

$$\vec{P}(\vec{r}) = \vec{P}_0(\vec{r}) - \vec{P}_\infty(\vec{r}),$$
 (5.16)

где $\vec{P}_0 = \frac{\varepsilon_0 - 1}{4\pi\varepsilon_0} \vec{D}$ и $\vec{P}_\infty = \frac{\varepsilon_\infty - 1}{4\pi\varepsilon_\infty} \vec{D}$ - статическая и высокочастотная поляризации, соответственно, ε_∞ - диэлектрическая проницаемость в поле частоты, превышающей частоты колебаний ионов, но меньшей частот колебаний электронов, входящих в состав ионов. Таким образом,

$$\vec{P}(\vec{r}) = \frac{\vec{D}(\vec{r})}{4\pi\tilde{\varepsilon}},\tag{5.17}$$

где $1/\tilde{\varepsilon} = 1/\varepsilon_{\infty} - 1/\varepsilon_0$ - параметр, характеризующий взаимодействие электронов с длинноволновыми продольными оптическими колебаниями ионов в решетке. Инерционная поляризация создает скалярное электрическое поле в кристалле с потенциалом $\varphi(\vec{r})$, определяемым уравнением Пуассона

$$\nabla^2 \varphi(\vec{r}) = -4\pi \rho_c, \tag{5.18}$$

где ρ_c - плотность связанных электрических зарядов, создаваемых поляризацией,

$$\rho_c(\vec{r}) = -div\vec{P}(\vec{r}).$$

Потенциальная энергия взаимодействия электрона с полем, создаваемыми этими зарядами, будет характеризоваться выражением, вытекающим из решения уравнения Пуассона,

$$H_{int} = -e\varphi(\vec{r}) = e \int \frac{div\vec{P}(\vec{r'})}{|\vec{r} - \vec{r'}|} d^3\vec{r'}.$$
 (5.19)

Потенциальная энергия инерционной поляризации кристалла определяется выражением:

$$V_P = \frac{1}{2} \int \vec{D}(\vec{r}) \vec{P}(\vec{r}) d^3 \vec{r} = 2\pi \tilde{\varepsilon} \int \vec{P}^2(\vec{r}) d^3 \vec{r}.$$
 (5.20)

Если инерционная поляризация локальна, то энергия электрона в поле, создаваемом поляризацией $-e\varphi(\vec{r})$, имеет вид "ямы". В достаточно глубокой яме происходит автолокализация электрона. Электрон находится в потенциальной яме в состояниях с дискретной энергией и своим средним полем поддерживает поляризацию решетки. Такое автолокализованное состояние электрона и было названо *поляроном*. Для устойчивости поляронного состояния необходимо, чтобы энергия связи электрона в потенциальной яме превышала среднюю энергию теплового движения ионов в кристалле. В некоторых случаях образующаяся потенциальная яма недостаточна для образования стационарных состояний, однако и в этом случае медленный электрон перемещается в кристалле вместе с полем поляризации.

Идея об автолокализации электрона в идеальном ионном кристалле впервые была высказана Ландау Л.Д. [54] и интенсивно затем разрабатывалась Пекаром С.И. [56, 80], Тябликовым С.В. [95, 96] и другими [136, 138, 176].

5.2.1. Модель полярона Фрелиха

Грубая модель для оценки радиуса полярона и энергии связи электрона была предложена Фрелихом [136,138]. Согласно этой модели предполагается, что электрон в связанном (1*s*-состоянии) с равной вероятностью находится внутри сферы радиуса r_0 . Потенциальная энергия электрона, равномерно распределенного по сфере радиуса r_0 и находящегося в среде с эффективной диэлектрической проницаемостью $\tilde{\varepsilon}$, равна

$$V(r_0) = -\frac{e^2}{\tilde{\varepsilon}r_0},\tag{5.21}$$

а кинетическая энергия

$$T = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}.$$
 (5.22)

В соответствии с соотношением неопределенности $kr_0 \simeq 1$, поэтому полная энергия

$$E(r_0) = \frac{\hbar^2}{2m^* r_0^2} - \frac{e^2}{\tilde{\varepsilon}r_0}.$$
 (5.23)

Значение r_0 , минимизирующее $E(r_0)$, равно $r_0 = \hbar^2 \tilde{\varepsilon} / m^* e^2$. Ему соответствует энергия

$$E_0 = -\frac{m^* e^4}{2\hbar\tilde{\varepsilon}^2}.$$
(5.24)

 $r_0 = a_B \tilde{\varepsilon} / (m^*/m) \simeq 1.5 a_B$ для NaCl, для ионных кристаллов $r_0 \simeq 1.5 - 3a_B.$

Квазиклассическая теория полярона 5.2.2.Пекара

Более строгую теорию сильного взаимодействия электронов с продольными оптическими фононами в изотропном ионном диэлектрике развил Пекар, используя вариационный подход [80].

Кристалл рассматривается как непрерывная среда, описываемая вектором поляризации $\vec{P}(\vec{r})$. Кинетическая энергия движения ионов не учитывается (адиабатическое приближение). Энергия электрона в кристалле записывается в виде трех слагаемых:

$$E(\psi, \vec{P}) = \int \psi^*(\vec{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 \right) \psi(\vec{r}) d^3 \vec{r} + + 2\pi \tilde{\varepsilon} \int \vec{P}^2(\vec{r}) d^3 \vec{r} - \int \vec{P}(\vec{r}) \vec{D}(\vec{r}) d^3 \vec{r},$$
(5.25)

где $\vec{D}(\vec{r}) = e \int |\psi(\vec{r}_1)|^2 \frac{\vec{r}_1 - \vec{r}}{|\vec{r}_1 - \vec{r}|^3} d^3 \vec{r}_1$ - вектор индукции электрического поля, создаваемого электроном в точке \vec{r} . Два первых слагаемых определяют энергию электрона и поля поляризации, последнее - их взаимодействие. Выражение для $E(\psi, \vec{P})$ можно рассматривать как функционал относительно функций $\psi(\vec{r})$ и $\vec{P}(\vec{r})$. В основном состоянии кристалла этот функционал должен иметь абсолютный минимум при независимых вариациях по $\psi(\vec{r})$ и $\vec{P}(\vec{r})$, с условием нормировки $\int |\psi|^2 d^3 r = 1$. Аппроксимируя $\psi(\vec{r})$ функцией, зависящей от параметра r_0 ,

$$\psi(r) = \frac{1 + r/r_0}{\sqrt{7\pi r_0^3}} e^{-r/r_0},$$
(5.26)

получаем

$$r_0 = \frac{2\hbar^2\tilde{\varepsilon}}{m^*e^2}, \quad E_{1s} = -0,163\frac{m^*e^4}{\hbar^2\tilde{\varepsilon}^2}.$$
 (5.27)

5.2.3. Квантовая теория взаимодействия электронов с фононами в ионных кристаллах

Пусть $\vec{P}(\vec{r})$ - вектор поляризации кристалла и его изменение со временем определяется частотой Ω_l , совпадающей с частотой продольных оптических колебаний без учета их дисперсии. Поляризация $\vec{P}(\vec{r})$ создает плотность связанных электрических зарядов $\rho_c(\vec{r}) = -div\vec{P}(\vec{r})$. Потенциальная энергия взаимодействия электрона с полем, создаваемыми этими зарядами, определится выражением

$$H_{int} = -e\varphi(\vec{r}), \qquad (5.28)$$

где потенциал $\varphi(\vec{r})$ определяется уравнением Пуассона

$$\nabla^2 \varphi(\vec{r}) = -4\pi \rho_c = 4\pi div \vec{P}(\vec{r}) \tag{5.29}$$

ИЛИ

$$\nabla\varphi(\vec{r}) = 4\pi \vec{P}(\vec{r}) \tag{5.30}$$

(выражение $-e\varphi(\vec{r})$ эквивалентно выражению $-\int \vec{P}(\vec{r'})\vec{D}(\vec{r'})d^3r'$, где $\vec{D}(\vec{r'}) = \nabla \left(\frac{e}{|\vec{r'}-\vec{r}|}\right)$ - вектор индукции электрического поля, создаваемого электроном, находящимся в точке $\vec{r'}$).

Энергию системы можно записать в виде суммы трех слагаемых:

$$H = H_e + H_{ph} + H_{int},$$
 (5.31)

где $H_e = m^* \dot{\vec{r}_e^2}/2$ - кинетическая энергия электрона с эффективной массой m^* ,

$$H_{ph} = \frac{\mu}{2} \int [\dot{\vec{P}}^2(\vec{r}) + \Omega_l^2 \vec{P}^2(\vec{r})] d^3 \vec{r}$$

- энергия продольных колебаний поляризации кристалла. Значение параметра $\mu = 4\pi \tilde{\varepsilon}/\Omega_l^2$ находится при сравнении потенциальной энергии поляризации кристалла H_{ph} с выражением $V_P = 2\pi \tilde{\varepsilon} \int \vec{P}^2(\vec{r}) d^3\vec{r}.$

Определим обобщенные импульсы

$$\vec{p}_e = \frac{\partial H}{\partial \dot{\vec{r}_e}} = m^* \dot{\vec{r}_e}, \quad \vec{\Pi}(\vec{r}) = \frac{\partial H}{\partial \dot{\vec{P}}(\vec{r})} = \mu \dot{\vec{P}}(\vec{r})$$

и в связи с этим составляющие функции Гамильтона примут вид:

$$H_e = \frac{\vec{p}_e^2}{2m^*}, \quad H_{ph} = \frac{1}{2} \int [\frac{\vec{\Pi}^2(\vec{r})}{\mu} + \mu \Omega_l^2 \vec{P}^2(\vec{r})] d^3 \vec{r}$$

Осуществим переход к оператору Гамильтона посредством замены обобщенных координат и импульсов соответствующими операторами, удовлетворяющим перестановочным соотношениям:

$$[\hat{r}_{ei}, \hat{p}_{ej}] = i\hbar\delta_{ij}, \quad [\hat{P}_i(\vec{r}), \hat{\Pi}_j(\vec{r'})] = i\hbar\delta_{ij}\delta(\vec{r} - \vec{r'}).$$

В представлении чисел заполнения с бозевскими операторами рождения $b^+_{\vec{q}}$ и уничтожения $b_{\vec{q}}$ продольных оптических фононов с волновым вектором \vec{q} операторы $\hat{\vec{P}}(\vec{r})$ и $\hat{\vec{\Pi}}(\vec{r})$ имеют вид

$$\hat{\vec{P}}(\vec{r}) = i \sum_{\vec{q}} \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu V \Omega_l}} \frac{\vec{q}}{|\vec{q}|} e^{i\vec{q}\vec{r}} (b_{\vec{q}} + b_{-\vec{q}}^+),$$

$$\hat{\vec{\Pi}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{q}} \sqrt{\frac{\hbar\mu\Omega_l}{2V}} \frac{\vec{q}}{|\vec{q}|} e^{-i\vec{q}\vec{r}} (b_{\vec{q}}^+ - b_{-\vec{q}}).$$
(5.32)

Бозевские операторы $b_{\vec{q}}$ удовлетворяют перестановочным соотношениям $[b_{\vec{q}}, b_{\vec{q'}}^+] = \delta_{\vec{q}, \vec{q'}}$. Переходя к операторам и используя

данные преобразования, получим гамильтониан колебаний поляризации в кристалле в представлении чисел заполнения

$$\hat{H}_{ph} = \sum_{\vec{q}} \hbar \Omega_l (b_{\vec{q}} b_{\vec{q}}^+ + 1/2).$$
(5.33)

Для перехода от \hat{H}_e и \hat{H}_{int} к операторам в представлении чисел заполнения введем операторные электронные функции $\hat{\Psi}(\vec{r}_e) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{k}} a_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}_e}$, где $a_{\vec{k}}$ - операторы, удовлетворяющие фермиевским перестановочным соотношениям $\{a_{\vec{k}}, a_{\vec{k'}}\} \equiv a_{\vec{k}}a_{\vec{k'}} + a_{\vec{k'}}a_{\vec{k}} = 0$, $\{a_{\vec{k}}, a_{\vec{k'}}^+\} = \delta_{\vec{k}, \vec{k'}}$. Используя правила перехода от операторов координатного представления к операторам в представлении чисел заполнения, получим оператор Гамильтона электронных состояний

$$\hat{H}_e = \int \hat{\vec{\Psi}}^+(\vec{r}_e) \frac{\hat{\vec{p}}_e^2}{2m^*} \hat{\vec{\Psi}}(\vec{r}_e) d^3 \vec{r}_e = \sum_{\vec{k}} \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m^*} a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}}.$$
 (5.34)

Учитывая, что $\nabla \varphi(\vec{r}) = 4\pi \vec{P}(\vec{r})$ и что $\mu = 4\pi \tilde{\varepsilon}/\Omega_l^2$ получим

$$-e\varphi = -e\sum_{\vec{q}} \sqrt{\frac{2\pi\hbar\Omega_l}{V\tilde{\varepsilon}}} \frac{1}{|\vec{q}|} (b_{\vec{q}} - b^+_{-\vec{q}})e^{i\vec{q}\vec{r}_e}$$
(5.35)

и тогда

$$\hat{H}_{int} = -\int \hat{\vec{\Psi}}^{+}(\vec{r}_{e})e\varphi(\vec{r}_{e})\hat{\vec{\Psi}}(\vec{r}_{e})d^{3}\vec{r}_{e} = \\ = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\vec{k}\vec{q}}F_{ion}(\vec{q})a^{+}_{\vec{k}+\vec{q}}a_{\vec{k}}(b_{\vec{q}}-b^{+}_{-\vec{q}}),$$
(5.36)

где

$$F_{ion}(\vec{q}) = -e\sqrt{\frac{2\pi\hbar\Omega_l}{v\tilde{\varepsilon}}}\frac{1}{|\vec{q}|}.$$

Если в качестве единицы энергии выбрать энергию фононов $\hbar\Omega_l$ и волновые векторы электронов измерять в единицах $Q_0 = \sqrt{2m^*\Omega_l/\hbar}$, то полный гамильтон в безразмерных единицах

Таблица 5.1. Значения параметров связи электронов с продольными оптическими фононами в ионных кристаллах

	AgBr	NaI	NaCl	KCl	KI	RbCl
m^*/m	1.78	3.25	2.78	1.85	2.11	1.78
$1/\tilde{\varepsilon}$		0.102	0.257	0.25	0.19	0.26
α	2.12	8.64	9.19	8.01	8.85	8.51

примет вид:

$$\hat{\tilde{H}} = \frac{\hat{H}}{\hbar\Omega_l} = \sum_{\vec{\xi}} \vec{\xi}^2 a_{\vec{\xi}}^+ a_{\vec{\xi}} + \sum_{\vec{\eta}} \left(b_{\vec{\eta}}^+ b_{\vec{\eta}} + \frac{1}{2} \right) - \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{\xi},\vec{\eta}} \sqrt{\frac{4\pi\alpha}{s}} \frac{1}{|\vec{\eta}|} a_{\vec{\xi}+\vec{\eta}}^+ a_{\vec{\xi}} (b_{\vec{\eta}} - b_{-\vec{\eta}}^+),$$
(5.37)

где $\vec{\xi} = \vec{k}/Q_0$, $\vec{\eta} = \vec{q}/Q_0$, $s = vQ_0^3$, $\alpha = \frac{e^2}{\bar{\varepsilon}}\sqrt{\frac{m^*}{2\hbar^3\Omega_l}}$ - параметр, характеризующий связь электрона с длинноволновыми продольными оптическими фононами в ионных кристаллах. Значения параметров связи электронов с продольными оптическими фононами для ряда типичных ионных кристаллов приведены в таблице 5.1.

Взаимодействие электрона с продольными оптическими колебаниями в ионных кристаллах так же, как и взаимодействие с акустическими фононами в ковалентных кристаллах, приводит к перенормировке его спектра. В рамках применения теории возмущений для кристаллов с малой константой взаимодействия $\alpha < 1$, когда связанных состояний с дискретной внутренней энергией типа поляронов в кристалле не образуется, получается следующее выражение для перенормированной энергии электрона

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m^*} - \sum_{\vec{q}} \frac{|\langle \vec{k} - \vec{q}; 1\vec{q} | \hat{H}_{int} | \vec{k}, 0 \rangle|^2}{E(\vec{k} - \vec{q}) - E(\vec{k}) + \hbar\Omega_l} \simeq \simeq \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m^*} \left(1 - \frac{\alpha}{6}\right) - \alpha \hbar\Omega_l.$$
(5.38)

В результате взаимодействия электрона с продольными оптическими фононами дно зоны понижается на величину $\alpha \hbar \Omega_l$, а эффективная масса увеличивается $m^* \to m^*/(1 - \alpha/6)$. Увеличение массы электрона обусловлено перемещением вместе с электроном локальной поляризации кристалла, которое рассматривается как поглощение и испускание виртуальных фононов. При этом среднее число виртуальных фононов, сопровождающих движение медленного электрона ($k \ll Q_0$), определяется выражением

$$< N_{ph} > = <\psi_{\vec{k},0} |\sum_{\vec{q}} b_{\vec{q}}^+ b_q |\psi_{\vec{k},0} > \simeq \frac{\alpha}{2},$$
 (5.39)

где

$$\psi_{\vec{k},0} = |\vec{k},0> -\sum_{\vec{q}} \frac{|\vec{k}-\vec{q},1\vec{q}> < \vec{k}-\vec{q},1\vec{q}|\hat{H}_{int}|\vec{k},0>}{E(\vec{k}-\vec{q}) - E(\vec{k}) + \hbar\Omega_l}.$$

В работе Ли, Лоу, Пайнса [168] был развит вариационный подход, применимый к исследованию случая промежуточной связи $\alpha < 6$, и были получены следующие выражения для энергии электронного состояния и среднего числа виртуальных фононов, окружающих электрон,

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2M^*} - \alpha \hbar \Omega_l,$$

$$< N_{ph} >= \frac{\alpha}{2} \left(1 + \frac{\hbar^2 k^2}{2M^* \hbar \Omega_l (1 + \alpha/6)} \right),$$

(5.40)

где $M^* = m^*(1 + \alpha/6)$ - эффективная масса электрона, окруженного облаком виртуальных фононов.

Взаимодействие электронов с продольными оптическими фононами в ионных кристаллах часто не является слабым. В связи с этим представляет интерес развитие методов, не опирающихся на теорию возмущения. Одним из этих методов является метод канонических преобразований, который был развит в работах [95, 124, 169].

Метод канонических преобразований удобен при исследовании стационарных состояний систем взаимодействующих частиц. Методом канонических преобразований можно пользоваться только при низких температурах и при малых энергиях электронов, при которых еще невозможно рождение и поглощение реальных фононов. Вблизи порога рождения оптических фононов следует ожидать особенностей, которые не описываются каноническим преобразованием.

Каноническое преобразование является таким преобразованием операторов $a_{\vec{k}}$ и $b_{\vec{q}}$ и к новым $\alpha_{\vec{k}}$ и $\beta_{\vec{q}}$, которое диагонализует оператор Гамильтона $\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_{ph} + \hat{H}_{int}$ к виду

$$\hat{H}(\alpha,\beta) = \sum_{\vec{k}} E(\vec{k})\alpha^+_{\vec{k}}\alpha_{\vec{k}} + \sum_{\vec{q}} \hbar\Omega_{\vec{q}}\beta^+_{\vec{q}}\beta_{\vec{q}}, \qquad (5.41)$$

где $E(\vec{k})$ - энергия элементарных возбуждений - поляронов. Преобразование операторов ищется в виде:

$$\alpha_{\vec{k}} = e^{S(a,b)} a_{\vec{k}} e^{-S(a,b)}, \quad \beta_{\vec{q}} = e^{S(a,b)} b_{\vec{q}} e^{-S(a,b)}, \tag{5.42}$$

где

$$S(a,b) = \sum_{\vec{k},\vec{q}} \Phi(\vec{k},\vec{q}) (a^+_{\vec{k}+\vec{q}} a_{\vec{k}} b_{\vec{q}} - a^+_{\vec{k}} a_{\vec{k}+\vec{q}} b^+_{\vec{q}}).$$

Неизвестные вещественные функции $\Phi(\vec{k}, \vec{q})$ выбираются таким образом, чтобы после перехода к новым операторам $\alpha_{\vec{k}}$ и $\beta_{\vec{q}}$ в гамильтониане не содержались члены линейные по новым фононным операторам $\beta_{\vec{q}}$, при этом в гамильтониане опускаются члены, содержащие произведения четырех и большего числа операторов $\alpha_{\vec{k}}$, описывающих остаточное взаимодействие новых элементарных возбуждений. При использовании метода канонических преобразований получается нелинейное дисперсионное уравнение, определяющее энергию новых элементарных возбуждений:

$$E(\vec{k}) - \varepsilon(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} \frac{F^2(k - \vec{q}, \vec{q})}{E(\vec{k}) - E(\vec{k} - \vec{q}) - \hbar\Omega_l},$$

$$F(\vec{k}, \vec{q}) = -\frac{e}{|\vec{q}|} \sqrt{\frac{2\pi\hbar\Omega_l}{v\tilde{\varepsilon}}},$$
(5.43)

где $\varepsilon(\vec{k}) = \hbar^2 k^2 / 2m^*$ - энергия электронов проводимости вблизи центра зоны Бриллюэна в приближении эффективной массы.

Решение нелинейного уравнения для одномерного случая при $\varepsilon(\vec{k}) = \varepsilon_0 - L \cos ka$ имеет вид, представленный на рис. 5.3 (при $F(q) = \Omega_l, L/\Omega_l = 2, 5$) [209].



Рис. 5.3. Изображение изменения энергии одночастичных электронных состояний при их взаимодействии с оптическими фононами при $\varepsilon(k) = \varepsilon_0 - L \cos ka, L/\Omega_l = 2,5$ (одномерный случай)

Решение нелинейного интегрального уравнения может быть найдено методом последовательных приближений:

$$E(k) = \lim_{n \to \infty} E_n(k),$$

$$E_n(k) - \varepsilon(k) = \frac{1}{N} \sum_{q} \frac{F^2(\vec{q})}{E_{n-1}(\vec{k}) - E_{n-1}(\vec{k} - \vec{q}) - \hbar\Omega_l}$$
(5.44)

при $E_0(k) = \varepsilon(k).$

5.3. Сверхпроводимость

Сверхпроводящее состояние некоторых металлов было открыто Камерлинг - Оннесом в 1911 г. Природа этого замечательного явления долгое время оставалась неясной. Только в 1950 г. Фрелих [137] обосновал предложение, что объяснение этого явления следует искать на пути исследования электрон-фононного взаимодействия. Микроскопическая теория сверхпроводимости была создана в пятидесятых годах работами Бардина, Купера и Шриффера [112, 113, 121] и Боголюбова [14, 116]. Явление сверх-

Таблица 5.2. Значения некоторых параметров: T_c - критической температуры, T_D - температуры Дебая, \triangle - ширины энергетической щели (в градусах Кельвина) для ряда сверхпроводящих металлов

Металл	T_c, \mathbf{K}	T_D, \mathbf{K}	\triangle , K
Cd	0.58	164	0.9
Al	1.2	375	2.4
Sn	3.75	195	6.0
Pb	7.22	96	15.9

проводимости представляет собой замечательный пример проявления квантовых эффектов в макроскопическом масштабе [172].

Наиболее поразительное свойство сверхпроводников состоит в том, что их сопротивление электрическому току равно нулю. Например, ток, наведенный в кольце из чистого олова при температуре, близкой к абсолютному нулю, циркулирует в нем несколько лет без заметного затухания. Измерения Файла и Миллса [133] показали, что в сверхпроводящем кольце время существования тока составляет около 10⁵ лет.

Критическая температура T_c перехода в сверхпроводящее состояние в металлах и сплавах заключена в интервале 0.1-21 К (см. табл. 5.2). Наиболее высокая критическая температура перехода 20.4 К получена в соединениях Nb₃Al-Nb₃Ge.

В 1933 г. Мейсснер и Оксенфельд [180] обнаружили, что массивный сверхпроводник является идеальным диамагнетиком.

Магнитное поле проникает в сверхпроводник на малую глубину, а из остальной массы вещества оно выталкивается. При абсолютном нуле глубина проникновения магнитного поля в металлах Al, Sn, Pb равна соответственно 160, 340, 370 Å. С ростом температуры глубина проникновения магнитного поля возрастает по закону

$$L(T) = L(0)\sqrt{1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^4}.$$
 (5.45)

Явление выталкивания магнитного поля сверхпроводником получило название эффекта Мейсснера. Этот эффект обнаружи-



Рис. 5.4. Фазовая диаграмма сверхпроводящего состояния в плоскости H-T

вается только в магнитных полях малой напряженности. Если металл без магнитного поля находился в сверхпроводящем состоянии при температуре T, то всегда имеется критическое поле $H_c(T)$, выше которого металл переходит в нормальное состояние. При понижении напряженности магнитного поля ниже критического металл снова возвращается в сверхпроводящее состояние. Кривая зависимости критического поля от температуры определяется эмпирическим законом (рис. 5.4)

$$H_c(T) = H_c(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2 \right].$$
 (5.46)

Развитию микроскопической теории предшествовало создание феноменологических двухжидкостных моделей. Эти модели, особенно модель Гортера - Казимира [142] и модель Гинзбурга -Ландау [28], сыграли чрезвычайно важную роль, заложив основу нашего современного понимания сверхпроводимости.

Теперь установлено, что нормальное состояние металла отличается от сверхпроводящего характером энергетического спектра электронов вблизи поверхности Ферми. В нормальном состоянии при низких температурах электронное возбуждение соответствует переходу электрона из первоначально занятого состояния \vec{k} ($< k_F$) под поверхностью Ферми в свободное состояние $\vec{k}_1(>k_F)$ над поверхностью Ферми. Энергия, необходимая для возбуждения такой электронно-дырочной пары в случае сферической поверхности Ферми, равна $E_{kk_1} = \hbar^2(k_1^2 - k^2)/2m$. Поскольку \vec{k}

и \vec{k}_1 могут лежать достаточно близко к поверхности Ферми, то $E_{kk_1} \ge 0.$

Наиболее характерным свойством металла в сверхпроводящем состоянии является то, что энергия возбуждения электроннодырочной пары всегда превышает некоторую определенную величину 2△, которую называют энергией спаривания. Другими словами, в спектре энергий возбуждения со стороны малых энергий имеется щель. Например, для металлов Hg, Pb, V, Nb значение 2△ соответствует тепловой энергии при температурах 18 K, 29 K, 18 K и 30 K.

Величина энергии спаривания измеряется непосредственно на опыте: при исследовании экспоненциального изменения теплоемкости $C_V \sim \exp(-\Delta/\Theta)$, при исследовании поглощения электромагнитного излучения - поглощается только излучение с частотой $\hbar \omega \geq 2\Delta$, при исследовании экспоненциального измерения затухания звука и др.

Возможность появления энергетической щели в спектре элементарных возбуждений металла впервые была теоретически установлена Купером [121]. Им было показано, что основное состояние металла, соответствующее заполнению всех одноэлектронных состояний вплоть до энергии Ферми, является неустойчивым при наличии слабого притяжения между электронами. Такое притяжение может приводить к группировке электронов в пары (эффект Купера) с выделением энергии спаривания, которая близка по величине энергии щели. Электроны, входящие в отдельную пару, сравнительно далеко разнесены в пространстве (~ 10⁻⁴см). Таким образом, внутри объема, занимаемого одной парой, оказываются центры масс около 10⁶ других пар.

В обычном электронном газе единственным взаимодействием между электронами является кулоновское отталкивание. Электроны в металле взаимодействуют не только между собой, но и с положительно заряженными ионами. Положительные ионы экранируют кулоновское отталкивание. При некоторых условиях смещение ионов из их равновесных положений приводит к образованию слабого положительно заряженного облака между электронами, которое и обусловливает их притяжение. Величина притяжения зависит от частот смещения ионов из их равновесных положений. Поскольку частоты зависят от массы ионов, то два металла, состоящих из разных изотопов одного и того же элемента, должны иметь разные температуры перехода в сверхпроводящее состояние. Этот *изотопический эффект* был обнаружен экспериментально [178, 194]. Его открытие подтвердило гипотезу Фрелиха [137] о важном вкладе колебаний решетки в электрон-электронное взаимодействие.

Ниже будут представлены основные идеи теории сверхпроводимости. Для более полного знакомства рекомендуются книги [1,27,34].

5.3.1. Эффективное взаимодействие между электронами, обусловленное фононами металла

Фрелих [137] показал, что взаимодействие электронов с фононами может приводить к эффективному взаимодействию между электронами. Изложим основные положения теории этого взаимодействия.

В идеальной решетке движение электрона в зоне проводимости определяется блоховской функцией

$$\varphi_{\vec{k}\sigma} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r})\chi_{\sigma}, \qquad (5.47)$$

которая представляет плоскую волну, модулированную функцией $u_{\vec{k}}(\vec{r})$, удовлетворяющей условию периодичности $u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{n})$, где \vec{n} - вектор решетки, \vec{k} - волновой вектор, χ_{σ} - функция спинового состояния. Ее явный вид и вид функции $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ нам далее не потребуется.

Электронная волновая функция всего металла, содержащего N электронов в объеме V, является антисимметричным произведением N функций $\varphi_{\vec{k},\sigma}$. Основное состояние соответствует заполнению состояний, лежащих в \vec{k} -пространстве внутри поверхности Ферми. Будем предполагать, что эта поверхность лежит далеко от границы зоны и изотропна, то есть представляет собой сферу радиуса k_F . При возбуждении электроны из состояний $|\vec{k}| < \vec{k}_F$ переходят в состояние $|\vec{k}| > \vec{k}_F$.

Если $\varepsilon_{\vec{k}}$ - энергия состояния электрона с квазиимпульсом $\hbar \vec{k}$, то в представлении вторичного квантования гамильтониан системы электронов (с точностью до постоянного слагаемого) имеет вид

$$\hat{H}_0 = \sum_{\vec{k},\sigma} \varepsilon_{\vec{k}} a^+_{\vec{k}\sigma} a_{\vec{k}\sigma}, \qquad (5.48)$$

где $a^+_{\vec{k},\sigma}, a^-_{\vec{k},\sigma}$ - фермиевские операторы рождения и уничтожения квазичастиц.

Для определения оператора взаимодействия с фононами решетки металла учтем, что при смещении положительного иона, занимающего \vec{n} -е место в решетке, на величину $\vec{\xi}_{\vec{n}}$ энергия взаимодействия электрона с решеткой $\sum_{\vec{n}} w(\vec{r}-\vec{n})$ изменится на величину $\sum_{\vec{n}} \xi_{\vec{n}} \nabla_{\vec{n}} w(\vec{r}-\vec{n})$. Следовательно, в представлении вторичного квантования оператор электрон-фононного взаимодействия можно написать в виде

$$H_{int} = \int \hat{\Psi}^{+}(\vec{r}) \sum_{\vec{n}} \xi_{\vec{n}} [\nabla_{\vec{n}} w(\vec{r} - \vec{n})] \hat{\Psi}(\vec{r}) d^{3} \vec{r} =$$

= $-\int \hat{\Psi}^{+}(\vec{r}) \sum_{\vec{n}} w(\vec{r} - \vec{n}) (\nabla_{\vec{n}} \hat{\xi}_{\vec{n}}) \hat{\Psi}(\vec{r}) d^{3} \vec{r},$ (5.49)

где $\hat{\Psi}(\vec{r})$ - оператор, выражающийся через ферми-операторы $a_{\vec{k},\sigma}$ и блоховские функции (5.47) с помощью равенства

$$\hat{\Psi}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{k},\sigma} a_{\vec{k}\sigma} e^{ikr} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \chi_{\sigma}.$$
(5.50)

Оператор смещения ионов $\hat{\xi}_{\vec{n}}$ определен в (2.113), следовательно,

$$(\nabla_{\vec{n}}\hat{\xi}_{\vec{n}}) = \sum_{\vec{q}} \sqrt{\frac{\hbar \vec{q}}{2MN_s}} (b_{\vec{q}}e^{iqn} - b_{\vec{q}}^+ e^{-i\vec{q}\vec{n}}), \qquad (5.51)$$

где $b_{\vec{q}}, b_{\vec{q}}^+$ - бозе-операторы; *s* - скорость продольных звуковых волн, соответствующих волновому вектору \vec{q} , так как только продольные волны дают вклад в (5.51) и для них $\omega(\vec{q}) = s\vec{q}$.

Подставляя соотношения (5.50) и (5.51) в гамильтониан взаимодействия (5.49) и учитывая, что сумма $\sum_{\vec{n}} \exp(i\vec{Q}\vec{n})$ равна N, если $\vec{Q} = 0$, и равна нулю, если $\vec{Q} \neq 0$, получаем окончательное выражение для гамильтониана электрон-фононного взаимодействия в представлении чисел заполнения

$$\hat{H}_{int} = \sum_{\vec{q},\sigma} H_{\vec{q}\sigma}, \quad H_{\vec{q}\sigma} = \frac{iD(\vec{q})}{\sqrt{N}} b_{\vec{q}} \rho_{\vec{q}\sigma}^+ + \dots, \quad (5.52)$$

где введено сокращенное обозначение суммы для произведений ферми - операторов

$$\rho_{\vec{q}\sigma}^{+} \equiv \sum_{\vec{k}} a_{\vec{k}-\vec{q},\sigma}^{+} a_{k\sigma}, \qquad (5.53)$$

а величина

$$D(\vec{q}) = \left(\frac{\hbar \vec{q}}{2Mvs}\right)^{1/2} \int_{\Omega} u^*_{\vec{k}-\vec{q}} \omega u_{\vec{k}} d^3 \vec{r}$$

характеризует амплитуду электрон-фононного взаимодействия, которая является малой величиной. Интегрирование ведется по одной элементарной ячейке. Буквами "э. с." в (5.52) и в последующих выражениях указываются члены, эрмитово сопряженные ко всем предыдущим.

Оператор взаимодействия (5.52) не зависит от спинового состояния электронов, поэтому в дальнейшем мы не будем явно учитывать спиновый индекс σ во всех выражениях.

Оператор (5.52) получен в предположении, что ионы в решетке движутся как единое целое, что $D(\vec{q})$ зависит только от \vec{q} и не зависит от \vec{k} и что колебания ионов в решетке делятся на продольные и поперечные для всех значений \vec{q} , поэтому взаимодействие (5.52) осуществляется только с продольными фононами. Без этих упрощений вычисления сильно усложняются, а такое усложнение необходимо лишь при получении количественных результатов.

Вследствие взаимодействия электронов с фононами меняются энергетические состояния как электронов, так и фононов. Нас будет интересовать только поведение электронов. Изменение спектра фононов под влиянием электронов будет учитываться только косвенно путем использования экспериментального значения для скорости звука *s*. Итак, система электронов, взаимодействующих с фононами, будет описываться оператором Гамильтона

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{int}, \quad \hat{H}_0 = \sum_{\vec{k}} \varepsilon_{\vec{k}} a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}} + \sum_{\vec{q}} \hbar \omega_{\vec{q}} b_{\vec{q}}^+ b_{\vec{q}}, \quad (5.54)$$

 \hat{H}_{int} определяется формулой (5.52).

Для оценки роли электрон-фононного взаимодействия проведем предложенное Фрелихом [137] преобразование оператора Гамильтона \hat{H} (5.54), чтобы исключить возможно большую часть оператора взаимодействия. Преобразованный гамильтониан имеет вид

$$\hat{H}' = e^{-i\hat{S}}\hat{H}e^{i\hat{S}} = \hat{H} + i[\hat{H}, \hat{S}] - \frac{1}{2}[[\hat{H}, \hat{S}], \hat{S}] + \dots$$
(5.55)

Оператор преобразования, содержащий малое взаимодействие, выбирается в виде

$$\hat{S} = \hat{S}^{+} = \sum_{\vec{q}} \hat{S}_{\vec{q}}, \quad \hat{S}_{\vec{q}} = \gamma_{\vec{q}} b_{\vec{q}} + \gamma_{\vec{q}}^{+} b_{\vec{q}}^{+}, \quad (5.56)$$

где

$$\gamma_{\vec{q}} = \sum_{\vec{k}} \Phi(\vec{k}, \vec{q}) a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k} - \vec{q}}.$$
(5.57)

Функция $\Phi(\vec{k}, \vec{q})$ связана с взаимодействием. Ее явный вид будет определен ниже.

Подставляя (5.54) и (5.56) в (5.55), учитывая (5.52) и собирая члены одинакового порядка малости, находим

$$\hat{H}' = \hat{H}_0 + \sum_{\bar{q}} \{ i[\hat{H}_0, \hat{S}_{\bar{q}}] + \hat{H}_{\bar{q}} \} + i \sum_{\bar{q}} \left[\left(\frac{i}{2} [\hat{H}_0, \hat{S}] + \hat{H}_{\bar{q}} \right), \hat{S}_{\bar{q}} \right] + \dots$$
(5.58)

Данный оператор \hat{H}' может быть вычислен, если учесть, что ферми-операторы $a_{\vec{k}}, a^+_{\vec{k}}$ коммутируют с бозе-операторами $b_{\vec{q}}$ и что из свойств ферми-операторов следует равенство

$$[a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{l}}, a_{\vec{m}}^+ a_{\vec{n}}] = \delta_{\vec{l}\vec{m}} a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{n}} - \delta_{\vec{k}\vec{n}} a_{\vec{m}}^+ a_{\vec{l}}.$$
 (5.59)

Используя (5.57) и (5.59), вычислим предварительно коммутаторы

$$\begin{bmatrix} a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}}, \gamma_{\vec{q}} \end{bmatrix} = \Phi(\vec{k}, \vec{q}) a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}-\vec{q}} - \Phi(\vec{k}+\vec{q}, \vec{q}) a_{\vec{k}+\vec{q}}^+ a_{\vec{k}}^- ,$$

$$209$$

$$\begin{split} [a^+_{\vec{k}-\vec{q}}a_{\vec{k}},\gamma_{\vec{q}}] &= \Phi(\vec{k},\vec{q})(a^+_{\vec{k}-\vec{q}}a_{\vec{k}-\vec{q}} - a^+_{\vec{k}}a_{\vec{k}}), \\ [a^+_{\vec{k}}a_{\vec{k}-\vec{q}},\gamma_{\vec{q}}] &= \Phi(\vec{k}-\vec{q},\vec{q})a^+_{\vec{k}}a_{\vec{k}-2\vec{q}} - \Phi(\vec{k}+\vec{q},\vec{q})a^+_{\vec{k}+\vec{q}}a_{\vec{k}-\vec{q}} \\ & [b^+_{\vec{q}}b_{\vec{q}},b_{\vec{q}}] = -b_{\vec{q}} \quad . \end{split}$$

Используя найденные соотношения, вычислим в (5.58) члены, линейные по энергии взаимодействия:

$$i[\hat{H}_{0}, \hat{S}_{\vec{q}}] + \hat{H}_{\vec{q}} = i \left[\sum_{\vec{k}} (\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon_{\vec{k} - \vec{q}} + \hbar \omega_{\vec{q}}) \Phi(\vec{k}, \vec{q}) + \frac{D(\vec{q})}{\sqrt{N}} \right] b_{\vec{q}} a_{\vec{q}}^{+} a_{\vec{k} - \vec{q}} + \mathfrak{s. c.}$$
(5.60)

Выберем функции $\Phi(\vec{k}, \vec{q})$ так, чтобы все выражения в (5.60) обращались в нуль, то есть положим

$$\Phi(\vec{k},\vec{q}) = -\frac{1}{\sqrt{N}} \frac{D(\vec{q})}{\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{q}} + \hbar\omega_{\vec{q}}}.$$
(5.61)

Используя данное соотношение, находим

$$\frac{i}{2}[\hat{H}_0, \hat{S}_{\vec{q}}] = -\frac{i}{2\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} D(\vec{q}) b_{\vec{q}} a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}-\vec{q}} + \mathfrak{s. c.}$$

Следовательно,

$$\hat{H}_{int} = i \sum_{\vec{q}} \left[\left(\frac{i}{2} [\hat{H}_0, \hat{S}_{\vec{q}}] + \hat{H}_{\vec{q}} \right), \hat{S}_{\vec{q}} \right] =$$

$$= -\frac{i}{2\sqrt{N}} \sum_{\vec{k},\vec{q}} \{ D(\vec{q}) [b_{\vec{q}}a^+_{\vec{k}}a_{\vec{k}-\vec{q}}, \gamma b^+_{\vec{q}}] - D^*(\vec{q}) [b_{\vec{q}}a^+_{\vec{k}-\vec{q}}a_{\vec{k}}, \gamma b_{\vec{q}}] + \mathfrak{s. c.} \}.$$

Усредняя полученное выражение по вакуумному состоянию фононов и используя (5.57) и (5.61), находим

$$\langle O_{ph} | \hat{H}_{int} | O_{ph} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}, \vec{q}} \frac{|D(\vec{q})|^2 a_{\vec{k}}^+ a_{\vec{k}-\vec{q}} a_{\vec{k}-\vec{q}}^+ a_{\vec{k}} \hbar \omega_{\vec{q}}}{(\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{q}})^2 - (\hbar \omega_{\vec{q}})^2}.$$
 (5.62)

Проведенные преобразования Фрелиха имеют смысл только при условии, что функции (5.61) являются малыми, так как в противном случае ряд (5.55) будет расходиться. Чтобы расширить область применимости полученного результата, следует в (5.61) заменить энергии электронов $\varepsilon_{\vec{k}}$ перенормированными энергиями $E_{\vec{k}}$, которые находятся при решении нелинейного уравнения

$$E_{\vec{k}} - \varepsilon_{\vec{k}} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} \frac{|D(\vec{q})|^2}{E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}-\vec{q}} - \hbar\omega_{\vec{q}}}.$$

Выражение (5.62) можно сохранить для части \hat{H}_{int} , не содержащей значений \vec{q} , при которых знаменатель в (5.61) близок к нулю. Если выделить в \hat{H}_{int} члены $\hat{H}_{int}^{(\vec{q})}$, для которых (5.62) имеет смысл, то гамильтониан электронов металла (с точностью до квадрата амплитуды взаимодействия) в вакуумном состоянии относительно фононов (низкие температуры) принимает вид

$$\hat{H}' = \sum_{\vec{k}} \varepsilon_{\vec{k}} a_{\vec{k}}^{+} a_{\vec{k}} + \frac{1}{N} \sum_{\vec{k},\vec{q}}^{(\vec{q})} \frac{|D(\vec{q})|^{2} \hbar \omega_{\vec{q}} a_{\vec{k}}^{+} a_{\vec{k}-\vec{q}} a_{\vec{k}-\vec{q}}^{+} a_{\vec{k}}}{(\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon_{\vec{k}-\vec{q}})^{2} - (\hbar \omega_{\vec{q}})^{2}} + \hat{H}_{int}^{(\vec{q})}.$$
(5.63)

Второе слагаемое в (5.63) можно интерпретировать как энергию взаимодействия между электронами, обусловленную обменом виртуальными фононами. При этом каждое слагаемое в сумме соответствует взаимодействию между электронами, имеющими квазиимпульсы $\hbar \vec{k}$ и $\hbar \vec{k'} = \hbar (\vec{k} + \vec{q})$. Это взаимодействие соответствует притяжению, если $|\varepsilon_{\vec{k}-\vec{q}} - \varepsilon_{\vec{k}}| < \hbar \omega_{\vec{q}}$. Поскольку $\varepsilon_{\vec{k}} = \varepsilon_{-\vec{k}}$, то для электронов, имеющих противоположно направленные импульсы, то есть при $\vec{k'} \equiv \vec{k} - \vec{q} = -\vec{k}$, знаменатель в слагаемых суммы (5.63) принимает минимальное значение $-(\hbar \omega_{\vec{q}})^2$. В этом случае притяжение между электронами будет максимальным.

Вследствие принципа Паули переход из состояния \vec{k} возможен только в незанятое состояние $\vec{k'} = \vec{k} - \vec{q}$. При абсолютном нуле оно должно быть состоянием с энергией над поверхностью Ферми. Следовательно, условие $\varepsilon_{\vec{k}} \approx \varepsilon_{\vec{k'}}$ в (5.63) может осуществляться только для электронов с энергией, близкой к энергии Ферми, то есть $\varepsilon_{\vec{k}} \approx \varepsilon_{\vec{k'}} \approx \varepsilon_F$.

5.3.2. Каноническое преобразование Боголюбова в теории сверхпроводимости

В теории сверхпроводимости учитывается только максимальное эффективное взаимодействие между электронами в состояниях, в которых отсутствуют реальные фононы, и отбрасываются все другие члены в гамильтониане (5.63). При учете спина электрона наиболее сильное взаимодействие осуществляется между электронами, имеющими противоположно направленные квазиимпульсы и спины, так как только при антипараллельных спинах электроны могут близко подходить друг к другу. Таким образом, в качестве гамильтониана для системы из N электронов в металле объема V принимается эффективный гамильтониан

$$\hat{H} = \sum_{\vec{k},\sigma} \varepsilon(\vec{k}) a^+_{\vec{k}\sigma} a_{\vec{k}\sigma} - \frac{1}{2V} \sum_{\vec{k},\vec{k}',\sigma} \nu_{\vec{k}\vec{k}'} a^+_{\vec{k}'\sigma} a_{-\vec{k}',-\sigma} a_{-\vec{k},-\sigma} a_{\vec{k}\sigma}, \quad (5.64)$$

где $\nu_{\vec{k}\vec{k}'}$ - фурье-представление энергии взаимодействия двух электронов;

$$\varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m^*} - \mu; \qquad (5.65)$$

μ - химический потенциал, определяемый из условия

$$N = \langle \dots \left| \sum_{\vec{k},\sigma} a^+_{\vec{k}\sigma} a_{\vec{k}\sigma} \right| \dots \rangle$$

и введенный в (5.64) для того, чтобы не вводить дополнительного условия постоянства числа частиц

$$N = \sum_{\vec{k},\sigma} a^+_{\vec{k}\sigma} a_{\vec{k}\sigma}.$$

Слагаемые, отличающиеся только значениями σ , дают одинаковый вклад в суммы оператора (5.64), поэтому можно написать

$$\hat{H} = 2\sum_{\vec{k}} \varepsilon(\vec{k}) a^+_{\vec{k}1/2} a_{\vec{k}1/2} - \frac{1}{V} \sum_{\vec{k},\vec{k'}} \nu_{\vec{k}\vec{k'}} a^+_{\vec{k'}1/2} a_{-\vec{k'},-1/2} a_{-\vec{k},-1/2} a_{\vec{k}1/2}.$$
(5.66)

Для исследования спектра собственных значений этого оператора проведем каноническое преобразование ферми-операторов, предложенное Боголюбовым

$$a_{\vec{k}1/2} = u_{\vec{k}}A_{\vec{k}0} + v_{\vec{k}}A_{\vec{k}1}^+,$$

$$a_{-\vec{k},-1/2} = u_{\vec{k}}A_{\vec{k}1} + v_{\vec{k}}A_{\vec{k}0}^+,$$
(5.67)

где $u_{\vec{k}}$
и $v_{\vec{k}}$ - вещественные функции, симметричные относительно преобразования
 $\vec{k}\to-\vec{k}$ и удовлетворяющие соотношению

$$u_{\vec{k}}^2 + v_{\vec{k}}^2 = 1. (5.68)$$

При выполнении условия (5.68) новые операторы $A_{\vec{k}0}$ и $A_{\vec{k}1}$ удовлетворяют обычным перестановочным соотношениям для ферми-операторов.

Переходя с помощью (5.67) к новым ферми-операторам, преобразуем (5.66) к виду

$$\hat{H} = E_0 + \hat{H}_0^{(0)} + \hat{H}_1 + \hat{H}_2,$$

где

$$E_0 = 2\sum_{\vec{k}} \varepsilon(\vec{k}) v_{\vec{k}}^2 - \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} \nu_{\vec{k}\vec{k}'} u_{\vec{k}'} v_{\vec{k}'} u_{\vec{k}} v_{\vec{k}}$$
(5.69)

- постоянное слагаемое, соответствующее энергии основного состояния;

$$\hat{H}_{0}^{(0)} = \sum_{\vec{k}} \left[\varepsilon(\vec{k}) (u_{\vec{k}}^{2} - v_{\vec{k}}^{2}) + \frac{2u_{\vec{k}}v_{\vec{k}}}{V} \sum_{\vec{k'}} \nu_{\vec{k}\vec{k'}} u_{\vec{k'}} v_{\vec{k'}} \right] (A_{\vec{k}0}^{+} A_{\vec{k}0} + A_{\vec{k}1}^{+} A_{\vec{k}1})$$
(5.70)

- диагональная часть гамильтониана;

$$\hat{H}_{1} = \sum_{\vec{k}} \left[2\varepsilon(\vec{k}) u_{\vec{k}} v_{\vec{k}} - \frac{1}{V} (u_{\vec{k}}^{2} - v_{\vec{k}}^{2}) \sum_{\vec{k}'} \nu_{\vec{k}\vec{k}'} u_{\vec{k}'} v_{\vec{k}'} \right] (A_{\vec{k}0}^{+} A_{\vec{k}1}^{+} + A_{\vec{k}1} A_{\vec{k}0})$$
(5.71)

- недиагональная часть гамильтониана, содержащая произведения двух ферми-операторов. Оператор \hat{H}_2 содержит произведения четырех новых ферми-операторов. При исследовании возбужденных состояний малой энергии его можно опустить. До сих пор вещественные функции $u_{\vec{k}}$ и $v_{\vec{k}}$ канонического преобразования были произвольными при условии выполнения равенства (5.68). Выберем теперь эти функции таким образом, чтобы обратить в нуль оператор (5.71). Для этого достаточно потребовать, чтобы выполнялось равенство

$$2\varepsilon(\vec{k})u_{\vec{k}}v_{\vec{k}} = \frac{1}{V}(u_{\vec{k}}^2 - v_{\vec{k}}^2)\sum_{\vec{k}'}\nu_{\vec{k}\vec{k}'}u_{\vec{k}'}v_{\vec{k}'}.$$
 (5.72)

Можно убедиться, что это равенство является одновременно условием минимума энергии основного состояния (5.69) при дополнительном условии (5.68).

Введем обозначение

$$\triangle_{\vec{k}} \equiv \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}'} u_{\vec{k}'} v_{\vec{k}'} \nu_{\vec{k}\vec{k}'}.$$
(5.73)

Тогда из (5.72) и (5.68) можно выразить искомы
е $u_{\vec{k}}$ и $v_{\vec{k}}$ через $\varepsilon(\vec{k})$
и $\bigtriangleup_{\vec{k}}$:

$$u_{\vec{k}}^2 = \frac{1}{2} \left[1 + \frac{\varepsilon(\vec{k})}{\sqrt{\triangle_{\vec{k}}^2 + \varepsilon^2(\vec{k})}} \right], \quad v_{\vec{k}}^2 = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{\varepsilon(\vec{k})}{\sqrt{\triangle_{\vec{k}}^2 + \varepsilon^2(\vec{k})}} \right]. \tag{5.74}$$

Подставив полученное выражение в (5.72), находим нелинейное уравнение, определяющее величину $\Delta_{\vec{k}}$:

$$\Delta_{\vec{k}} = \frac{1}{2V} \sum_{\vec{k}'} \frac{\nu_{\vec{k}\vec{k}'} \Delta_{\vec{k}'}}{\sqrt{\Delta_{\vec{k}'}^2 + \varepsilon^2(\vec{k}')}}.$$
(5.75)

Значение $\triangle_{\vec{k}}$ зависит от спектра энергий $\varepsilon_{\vec{k}}$ одночастичных состояний электронов без взаимодействия, отсчитанных относительно химического потенциала μ и функций $\nu_{\vec{k}\vec{k}'}$, определяемых силами взаимодействия между электронами.

Подставляя значения (5.73) и (5.74) в (5.70), можно преобразовать диагональную часть оператора Гамильтона к виду

$$\hat{H}_{0}^{(0)} = \sum_{\vec{k}} \sqrt{\varepsilon^{2}(\vec{k}) + \triangle_{\vec{k}}^{2}} \ (A_{\vec{k}0}^{+}A_{\vec{k}0} + A_{\vec{k}1}^{+}A_{\vec{k}1}).$$
(5.76)

Таким образом, вследствие взаимодействия между электронами их спектр элементарных возбуждений определяется функцией

$$E(\vec{k}) = \sqrt{\varepsilon^2(\vec{k}) + \triangle_{\vec{k}}^2}.$$
(5.77)

Каждому значению квазиимпульса $\hbar \vec{k}$ соответствуют два типа элементарных возбуждений, относящихся к операторам рождения $A_{\vec{k}0}^+$ и $A_{\vec{k}1}^+$.

Изменение одночастичного спектра, обусловленное взаимодействием, определяется величиной $\triangle_{\vec{k}}$, которая является корнем уравнения (5.75). Перейдем к исследованию этого уравнения. Оно имеет тривиальное решение $\triangle_{\vec{k}} = 0$ или $u_{\vec{k}}v_{\vec{k}} = 0$. Выберем это решение в виде

$$\begin{aligned} u_{\vec{k}} &= 1, \quad v_{\vec{k}} = 0, \qquad \varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m^*} - \mu > 0; \\ u_{\vec{k}} &= 0, \quad v_{\vec{k}} = 1, \qquad \varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m^*} - \mu < 0. \end{aligned}$$
(5.78)

Для определения свойств этого решения рассмотрим каноническое преобразование, обратное (5.67):

$$A_{\vec{k}0} = u_{\vec{k}}a_{\vec{k},1/2} - v_{\vec{k}}a_{-\vec{k},-1/2}^{+},$$

$$A_{\vec{k}1} = u_{\vec{k}}a_{-\vec{k},-1/2} + v_{\vec{k}}a_{\vec{k},1/2}^{+}.$$
(5.79)

Следовательно, при значениях (5.78) вне сферы Ферми ($\varepsilon(\vec{k}) > 0$) операторы $A_{\vec{k}0} = a_{\vec{k},1/2}, A_{\vec{k}1} = a_{-\vec{k},-1/2}$. Следовательно, они уничтожают электроны, находящиеся, соответственно, в состояниях ($\vec{k}, 1/2$)($-\vec{k}, -1/2$). Внутри же сферы Ферми ($\varepsilon(\vec{k}) < 0$) эти операторы имеют значения $A_{\vec{k}0} = -a_{-\vec{k},-1/2}, A_{\vec{k}1} = a_{\vec{k},1/2}^+$. Следовательно, они соответствуют рождению электронов (или уничтожению дырок) в состояниях ($-\vec{k}, -1/2$) и ($\vec{k}, 1/2$). Таким образом, преобразование (5.79) эквивалентно переходу к дырочному представлению, рассмотренному в § 4.5.2. В состояниях, соответствующих тривиальному решению уравнения (5.75), спектр одноэлектронных состояний остается неизменным, так как $E(\vec{k}) = \varepsilon(\vec{k})$. В этом случае металл находится в нормальном состоянии и оказывает сопротивление проходящему току.
При достаточно больших силах притяжения, когда выполняется неравенство

$$\frac{1}{2V}\sum_{\vec{k},\vec{k}_1}\frac{\nu_{\vec{k}\vec{k}_1}}{|\varepsilon(\vec{k}_1)|},$$

наряду с тривиальным решением уравнения (5.75) имеется нетривиальное решение, при котором $\Delta_{\vec{k}} \neq 0$ и металл при низких температурах не обладает сопротивлением, если выполняется неравенство $\vec{p}\vec{h}\vec{k}_F < m^* \Delta$, где \vec{k}_F - волновой вектор поверхности Ферми, \vec{p} - средний импульс электрона в токовом состоянии.

Вычислим значение $\Delta_{\vec{k}}$ для простейшего случая, когда $\nu_{\vec{k}\vec{k}_1}$ равно постоянному значению ν , если \vec{k} и \vec{k}_1 лежат внутри интервала $\vec{k}_F - q, \vec{k}_F + q$, и равно нулю, когда \vec{k} и \vec{k}_1 лежит вне этого интервала. В этом случае согласно (5.74) внутри указанного интервала значение $\Delta_{\vec{k}}$ также постоянно ($\Delta_{\vec{k}} = \Delta$), и уравнение (5.75) принимает вид

$$1 = \frac{\nu}{2V} \sum_{\vec{k}} [\triangle^2 + \varepsilon^2(\vec{k})]^{-1/2}, \quad \vec{k}_F - \vec{q} \le \vec{k} \le \vec{k}_F + \vec{q}.$$
(5.80)

Если \triangle больше расстояния между соседними подуровнями зоны проводимости $\varepsilon(\vec{k})$, то сумму можно заменить интегралом, используя равенство

$$\sum_{\vec{k}} \dots = \frac{V}{(2\pi)^3} \int \dots d^3 \vec{k}.$$

Полагая $\mu = \hbar^2 \vec{k}_F^2/2m^*$, имеем

$$\varepsilon(\vec{k}) \approx \hbar^2 \vec{k}_F \frac{(\vec{k} - \vec{k}_F)}{m^*}.$$

Дале
е $d^3\vec{k}=4\pi\vec{k}_F^2d\vec{k}$ и равенство (5.80) принимает вид

$$1 = \frac{\nu \vec{k}_F^2}{4\pi} \int_{-\vec{q}}^{\vec{q}} \frac{d\xi}{\sqrt{\Delta^2 + \left(\frac{\hbar^2 \vec{k}_F}{m^*} \xi\right)^2}}$$
216

Вычисляя интеграл и решая полученное уравнение относительно \triangle , находим

$$\Delta = \frac{2\hbar^2 k_F q}{m^*} \frac{\exp\left(-G/\nu\right)}{1 - \exp\left(-G/\nu\right)}, \quad G = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{m^* k_F}.$$
 (5.81)

Непосредственно из (5.81) следует, что это выражение нельзя получить путем вычисления эффекта взаимодействия между электронами методом теории возмущений. Теория возмущений дает поправки к энергии в виде степеней малой энергии взаимодействия ν , а величина \triangle стремиться к нулю, как $\exp(-G/\nu)$, и при значениях $\nu \approx 0$ не может быть разложена в ряд.

С целью выяснения физического смысла величины \triangle выразим энергию основного состояния E_0 через \triangle . Подставляя (5.73) и (5.74) в (5.69), находим

$$E_0 = \sum_{\vec{k}} \frac{\varepsilon(\vec{k}) \left[\sqrt{\varepsilon^2(\vec{k}) + \triangle_{\vec{k}}^2} - \varepsilon(\vec{k}) \right] - \triangle_{\vec{k}}/2}{\sqrt{\varepsilon^2(\vec{k}) + \triangle_{\vec{k}}^2}}.$$

Если $\triangle_{\vec{k}} = 0$, то $E_0 = 0$ и функции канонического преобразования сводятся к (5.78) для тривиального решения уравнения (5.75). Если $\triangle_k \neq 0$, то $E_0 < 0$. Таким образом, при $\triangle_{\vec{k}} \neq 0$ нетривиальные решения (5.75) энергетически выгоднее тривиальных.

Возбужденные состояния системы соответствуют "рождению" квазичастиц, зависимость энергии которых от импульса определяется формулой (5.77). Последнюю при $\mu = \hbar^2 \vec{k}_F^2 / 2m^*$ можно записать в виде

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2}{2m^*} \sqrt{(\vec{k}^2 - \vec{k}_F^2)^2 + \left(\frac{2m^* \triangle_{\vec{k}}}{\hbar^2}\right)^2}.$$
 (5.82)

При больших разностях $\vec{k}^2 - \vec{k}_F^2$ зависимость энергии квазичастиц от импульса такая же, как для свободных частиц с массой m^* . Однако при приближении $|\vec{k}|$ к значению k_F энергия возбуждения стремится не к нулю, а к конечному пределу

$$\lim E(\vec{k}) = \triangle_{\vec{k}_F} \quad |\vec{k}| \to |\vec{k}_F|.$$

Следовательно, величина $riangle_{\vec{k}_F}$ определяет разность энергии между основным и первым возбужденным состояниями системы электронов. Вид энергетического спектра электронов в нормальном



Рис. 5.5. Энергетический спектр электронов в нормальном и сверхпроводящем состояниях как функция волнового вектора. Нулевая энергия соответствует основному состоянию электронного газа. Δ ширина энергетической щели (кривые построены для $\Delta = 0.0002\varepsilon_F$ [50])

и сверхпроводящем состояниях как функции волнового вектора приведен на рис. 6.5. Если $\Delta \neq 0$, то есть при наличии энергетической щели, основное состояние оказывается более устойчивым по отношению к внешним воздействиям. В этом случае электрон может отдавать и получать энергию порциями, не меньшими $\Delta_{\vec{k},n}$.

При $\Delta_{\vec{k}} \neq 0$ функции (5.74) канонического преобразования одновременно отличны от нуля, следовательно, новые фермиевские операторы A^+ и A, соответствующие рождению новых элементарных возбуждений (квазичастиц), относятся к состояниям, являющимся суперпозицией электронных и дырочных состояний одноэлектронного приближения. Такие элементарные возбуждения являются коллективными сильно скоррелированными состояниями двух электронов, обусловленными их спариванием. Рассеяние (торможение) электронов требует разрыва пары. Следовательно, оно возможно только в том случае, когда кинетическая энергия электронов, связанная с появлением тока, будет превышать энергию спаривания. Если \vec{p} - средний импульс электрона в токовом состоянии, то изменение энергии $\varepsilon(\vec{k}) = \hbar^2 \vec{k}^2/2m^*$ по абсолютной величине будет равно

$$\vec{p}\frac{\partial\varepsilon(\vec{k})}{\hbar\partial\vec{k}} = \frac{\vec{p}\hbar\vec{k}}{m^*},$$

и поскольку $\vec{k} \leq \vec{k}_F$, то сверхпроводимость должна наблюдаться при $\frac{\vec{p}\hbar\vec{k}}{m^*} < \Delta$.

Сверхпроводящее состояние возникает только в таких металлах, для которых энергия электрон-фононного взаимодействия достаточно велика. С другой стороны, чем больше электрон-фононное взаимодействие, тем больше сопротивление металла в нормальном состоянии, так как при этом велика вероятность рассеяния электронов с испусканием и поглощением фононов. Этим качественно объясняется известный факт, что хорошие проводники (серебро, медь, золото) не переходят в сверхпроводящее состояние. Сильное электрон-фононное взаимодействие, приводящее к большому сопротивлению в нормальном состоянии, способствует образованию сверхпроводящего состояния, лишенного сопротивления.

Выше рассматривались основные черты микротеории сверхпроводимости без учета кулоновского взаимодействия между электронами. Последовательная теория сверхпроводимости металлов с учетом кулоновского взаимодействия была развита Боголюбовым [14, 116]. С этой теорией можно познакомиться по работам [15, 16].

5.4. Контрольные вопросы

1. В каких свойствах твердых тел находит проявление электронфононное взаимодействие? Дать определение полярона.

2. В каких кристаллах и при каких условиях в большей мере проявляются поляронные эффекты?

3. Каковы особенности электрон-фононного взаимодействия в ионных кристаллах?

4. Получить выражение для энергии связи полярона в модели Фрелиха.

5. Охарактеризовать метод деформационного потенциала для описания электрон-фононного взаимодействия в ковалентных кристаллах. Применим ли он для ионных кристаллов?

Глава 6

Магнитоупорядоченные системы. Спиновые волны. Магноны

6.1. Классификация типов магнитоупорядоченных состояний твердых тел

У некоторых атомов и ионов (Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Gd, Dy), молекул (O₂, NO) уже в основном состоянии имеется отличный от нуля магнитный момент. В кристаллах, образованных из этих атомов, ионов или молекул при определенных условиях ($T < T_C, T < T_N$) эти магнитные моменты находятся в упорядоченном состоянии и образуют вещества, активно реагирующие на внешнее магнитное поле. Эти вещества делятся в основном на четыре группы.

I - ферромагнетики - твердые тела, у которых при $T < T_C$ магнитные моменты атомов ориентируются параллельно друг другу. Вследствие этого в твердом теле имеются области - домены с большими спонтанными магнитными моментами. К таким твердым телам относятся, например, переходные металлы: железо Fe, кобальт Co, никель Ni, атомы которых имеют соответственно 4,3 и 2 внутренних незаполненных электронных состояния в оболочке 3*d*; редкоземельные металлы: гадолиний Gd. При $T > T_C$ ферромагнетик ведет себя как парамагнитное вещество. T_C для Fe, Co, Ni, Gd соответственно равны 1044°K, 1388°K, 627°K и 293 °K. Переход в парамагнитное состояние является фазовым переходом второго рода (CrO₂ (400°K), MnSb (587°K), CrTe (333°K), CrBr₃ (37°K), EuO (70°K), EuS (165°K), GdN (69°K)).

II - антиферромагнетики - твердые тела, образованные окислами и солями переходных металлов, например, NiO, FeO, MnO, MnF₂, CoO, CoF₂, NiSO₄, RbMnF₃ и так далее. Кристаллы антиферромагнетиков можно представить как совокупность двух или нескольких ферромагнитных подрешеток, вставленных одна в другую так, что их результирующий магнитный момент равен нулю при $T < T_N$. T_N =520 °K(NiO), 290°К (CoO), 188°К (FeO), 116°К (MnO). В отсутствие внешнего магнитного поля суммарный момент ферромагнитных подрешеток равен нулю. Однако, начиная с H_c , в них появляется результирующая намагниченность, которая линейно увеличивается с ростом поля. При $T > T_N$ антиферромагнетик ведет себя как парамагнетик.

III - ферримагнетики (ферриты) - твердые тела, образованные комплексными солями переходных металлов (MnO·Fe₂O₃; FeO·Fe₂O₃; CoO·Fe₂O₃ и другие). При $T < T_N = 593^{\circ}$ K, 863°K и 793°K, ферриты состоят из нескольких неэквивалентных магнитных подрешеток, магнитные моменты которых полностью не компенсируются.

IV - гелимагнетики - магнитоупорядоченные металлы со спиральными структурами. У ряда кристаллов (редкоземельные элементы, MnO₂, MnAu₂, и другие) расположение спинов в решетке характеризуется винтовой симметрией. Большое разнообразие в расположении спинов в таких неколлинеарных спиновых структурах затрудняет их единое описание.

Магнитные моменты атомов имеют в основном спиновую природу. Магнитная упорядоченность ферро-, антиферро- и ферримагнетиков при низких температурах обусловлена пространственной корреляцией магнитных моментов. Последняя определяется так называемым обменным взаимодействием. Обменное взаимодействие отражает факт зависимости энергии системы от пространственной симметрии волновых функций системы и, следовательно, от величины ее полного спина. В качестве примера зависимости энергии взаимодействия от суммарного спина можно указать на взаимодействие атомов в молекуле водорода. При параллельной ориентации спинов атомы отталкиваются друг от друга, а при антипараллельной - притягиваются. По порядку величины обменная энергия равна e^2/a , где e - заряд электрона, a - постоянная решетки, $e^2/a \sim 10^{-12}$ эрг. Упорядоченное расположение спинов нарушается в ферромагнетике при температуре Кюри. Следовательно, обменная энергия по порядку величины равна средней тепловой энергии, приходящейся на один атом при $T = T_c$ (1000 K соответствует энергии ~ $1.4 \cdot 10^{-13}$ эрг).

От ориентации спинов зависит также непосредственное взаимодействие магнитных моментов электронов. Взаимодействие спиновых магнитных моментов электронов называется спин - спиновым взаимодействием, а взаимодействие спинового магнитного момента с магнитным моментом орбитального движения электрона называется спин-орбитальным. Оба эти взаимодействия характеризуются энергией магнитного диполь - дипольного взаимодействия ~ $\vec{\mu}_i \vec{\mu}_j / r_{ij}^3$. В кристалле величина энергии этих взаимодействий ~ 10^{-16} - 10^{-17} эрг для ближайших атомов. Таким образом, спин-спиновое и спин-орбитальное взаимодействия значительно слабее обменного.

Обменное взаимодействие играет основную роль в относительной ориентации спинов, но не определяет направления суммарного спина относительно кристаллографических осей кристалла. Это вырождение по направлениям частично снимается спин-орбитальным взаимодействием. Орбитальное движение электронов связано с кристаллографическими направлениями в кристалле и приводит к появлению эффективного магнитного поля - поля анизотропии (~ $10^3 - 10^4$ Э). В результате в кристаллах появляется одно или несколько направлений легкого намагничения, вдоль которых преимущественно ориентируется суммарный спин электронов. Энергия взаимодействия магнитного момента спина с полем анизотропии по порядку величины равна энергии спин-спинового взаимодействия, то есть ~ $10^{-16} - 10^{-17}$ эрг.

6.2. Теория молекулярного поля Вейсса в описании магнитных фазовых превращений

В 1907 г. спустя два года после появления ланжевеновской теории парамагнетизма Пьер Вейсс сформулировал феноменологическую теорию ферромагнетизма, в которой он предположил, что взаимодействие спинов друг с другом можно описать, пользуясь представлением о молекулярном поле, пропорциональном намагниченности.

После того, как Гейзенберг выдвинул идею обменного взаимодействия, молекулярное поле было интерпретировано в терминах парных обменных взаимодействий J_{ij} между спинами \vec{S}_i и \vec{S}_j , расположенных в узлах *i* и *j* решетки. Сравнительно недавно теория молекулярного поля получила еще и другое толкование. Было показано, что если рассматривать модельную систему, в которой каждый магнитный момент взаимодействует со всеми остальными с одинаковой силой, обусловленной влиянием некоторого среднего поля, то свойства этой модели будут идентичны свойствам, предсказанным теорией молекулярного поля.

Критические индексы, предсказанные теорией молекулярного поля при температуре Кюри, совпадают со значениями этих критических индексов, полученными из теории Ван-дер-Ваальса.

6.2.1. Модель "идеального" парамагнетика

Прежде всего получим выражение для статической суммы и термодинамической характеристики системы для предельного случая, когда отдельные магнитные моменты взаимодействуют друг с другом так слабо, что этими взаимодействиями можно пренебречь. Эти предположения дают возможность описать поведение парамагнитных систем, то есть систем с нулевой спонтанной намагниченностью при отсутствии внешнего магнитного поля.

Гамильтониан системы, состоящий из N невзаимодействующих магнитных моментов во внешнем магнитном поле \vec{H} , имеет вид:

$$H = -g\mu_B \sum_{i=1}^{N} \vec{S}_i \vec{H},$$
 (6.1)

где использовано соотношение, что магнитный момент $\vec{\mu} \equiv g\mu_B \vec{S}$, *g* - гиромагнитное отношение (фактор Ланде), $\mu_B = e\hbar/2mc$ - магнетон Бора. Произведение $\vec{S}_i \vec{H}$ может принимать значения $\vec{S}_i \vec{H} = S_{iz} H$ со значениями проекции спина $S_z = -S, -S + 1, ...0, ...S - 1, S$. Статистическая сумма такой системы спинов имеет вид:

$$Z = \sum_{S} e^{\frac{g\mu_B}{k_B T} \sum_{i=1}^{N} \vec{s}_i \vec{H}}}_{K_B T} = \sum_{S_{1z}=-S}^{S} \dots \sum_{S_{Nz}=-S}^{S} \exp\left(\frac{g\mu_B H}{k_B T} \sum_{i=1}^{N} S_{iz}\right) =$$
$$= \prod_{i=1}^{N} \left\{ \sum_{S_{zi}=-S}^{S} e^{xS_{iz}} \right\} = \left\{ e^{-xS} + \dots e^{xS} \right\}^N =$$
(6.2)

$$= \left\{ \frac{e^{-xS}(1 - e^{x(2S+1)})}{1 - e^x} \right\}^N = \left\{ \frac{\operatorname{sh}\left[(S + \frac{1}{2})x \right]}{\operatorname{sh}\left(\frac{x}{2}\right)} \right\}^N,$$

где было введено обозначения $x = g\mu_B H/k_B T$.

Для случая S=1/2статистическая сумма имеет наиболее простой вид

$$Z = 2^N \operatorname{ch}^N\left(\frac{x}{2}\right). \tag{6.3}$$

Получим теперь выражения для таких термодинамических функций как потенциал свободной энергии

$$F = -k_B T \ln Z = -Nk_B T \ln \left\{ \frac{\operatorname{sh} \left[(S + \frac{1}{2})x \right]}{\operatorname{sh} \frac{x}{2}} \right\}$$
(6.4)

и намагниченность

$$M(T,H) = -\left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_T = Nk_B T \frac{\partial}{\partial H} \ln\left\{\frac{\operatorname{sh}\left[(S+\frac{1}{2})\frac{g\mu_B H}{k_B T}\right]}{\operatorname{sh}\left(\frac{g\mu_B H}{2k_B T}\right)}\right\} = M_0 B_S(Sx),$$
(6.5)

где $M_0 = M(T = 0, H = 0) = NSg\mu_B$ - максимальная величина намагниченности, а

$$B_S(Sx) = \frac{2S+1}{2S} \operatorname{cth}\left(\frac{2S+1}{2}x\right) - \frac{1}{2S} \operatorname{cth}\left(\frac{x}{2}\right)$$
(6.6)

- так называемая функция Бриллюэна.

Для случая S = 1/2 функция Бриллюэна равна

$$B_{1/2}\left(\frac{x}{2}\right) = 2 \operatorname{cth} x - \operatorname{cth}\left(\frac{x}{2}\right) = \frac{\operatorname{cth}^2\left(\frac{x}{2}\right) + 1}{\operatorname{cth}\left(\frac{x}{2}\right)} - \operatorname{cth}\left(\frac{x}{2}\right) = \operatorname{th}\left(\frac{x}{2}\right).$$
(6.7)

6.2.2. Введение эффективного молекулярного поля

Из графика зависимости относительной намагниченности $\sigma = M/M_0$ от $Sx = g\mu_B HS/k_B T$, представленного на рис. 6.1, видно, что относительная намагниченность $\sigma = 0$ при H = 0,



Рис. 6.1. Зависимость относительной намагниченности $\sigma = M/M_0$ от параметра $Sx = g\mu_B HS/k_B T$, описываемая функцией Бриллюэна $B_S(Sx)$ для различных значений спина S

то есть спонтанная намагниченность у данной спиновой системы M(T, H = 0) отсутствует при любых температурах. Этот результат не подтверждается экспериментальными наблюдениями: для всех ферромагнитных материалов существует некоторая температура T_c - температура Кюри, ниже которой возникает существенно отличная от нуля спонтанная намагниченность.

Основное предположение теории молекулярного поля состоит в том, что взаимодействие спинов приводит к возникновению внутреннего "магнитного" поля H_m , которое добавляется к внешнему магнитному полю H. Если предположить, что поле H_m ("молекулярное" поле) пропорционально намагниченности

$$H_m = \lambda M(T, H), \tag{6.8}$$

то эффективное поле для каждого спина

$$H_{eff} = H + \lambda M(T, H), \tag{6.9}$$

где λ - параметр молекулярного поля.



Рис. 6.2. Графическое решение уравнения для намагниченности (6.11) в теории молекулярного поля

Все полученные выше соотношения остаются тогда в силе, нужно только осуществить замену магнитного поля H на H_{eff} :

$$M = M_0 B_S \left[\frac{g\mu_B S(H + \lambda M)}{k_B T} \right].$$
(6.10)

Для H=0возникает нелинейное уравнение для спонтанной намагниченности

$$M = M_0 B_S \left(\frac{g\mu_B S\lambda M}{kT}\right). \tag{6.11}$$

Рассмотрим графический способ решения данного уравнения. Уравнение имеет тривиальное решение M = 0 для всех значений T, однако существует еще и второе решение $M \neq 0$, когда начальный участок правой части уравнения идет более круто, чем левой части линейной по намагниченности (рис. 6.2). Чтобы исследовать начальный наклон кривой, рассмотрим разложение функции Бриллюэна в ряд по малому аргументу:

$$B_S(y) = \frac{S+1}{3S}y - \frac{S+1}{3S} \cdot \frac{2S^2 + 2S + 1}{30S^2}y^3 + \dots$$
(6.12)

Тогда начальный наклон кривой, изображающей зависимость

правой части уравнения (6.11), определится выражением

$$M_0 \frac{S+1}{3S} \cdot \frac{g\mu_B S\lambda}{k_B T} = C \frac{\lambda}{T}, \qquad (6.13)$$

где

$$C \equiv \frac{Ng^2\mu_B S(S+1)}{3k}$$

- постоянная Кюри.

Отсюда видно, что при $C\lambda > T$ нетривиальное решение существует. Критическая температура в теории молекулярного поля определяется формулой $T_c = \lambda C$.

6.2.3. Уравнение состояния магнетика. Характеристики ферромагнитного фазового перехода в приближении молекулярного поля

Уравнение, связывающее намагниченность M с температурой T и напряженностью внешнего магнитного поля H, полученное в приближении молекулярного поля,

$$\frac{M(T,H)}{M_0} = B_S \left\{ \frac{\mu_B g S(H + \lambda M)}{k_B T} \right\}$$
(6.14)

представляет собой уравнение состояния ферромагнетика, характеризующего появление в нем спонтанной намагниченности M(T, H = 0) при температурах ниже температуры Кюри $T_c = \lambda C$ и достигающей намагниченности насыщения $M_0 = NSg\mu_B$ при $T \to 0$. Оно также характеризует поведение намагниченности магнетика во внешнем магнитном поле для различных температур, т.е. позволяет получить выражения для различных магнитных характеристик твердого тела.

Воспользуемся данным уравнением состояния и вычислим основные характеристики поведения ферромагнетика вблизи критической температуры $T \simeq T_c$, когда его намагниченность является малой величиной. Тогда воспользовавшись разложением функции Бриллюэна в ряд (6.12) запишем уравнение состояния в виде

$$\frac{M}{M_0} = \frac{S+1}{3S} \frac{\bar{\mu}S\lambda(M+\frac{H}{\lambda})}{k_BT} - \frac{S+1}{3S} \cdot \frac{2S^2+2S+1}{30S^2} \frac{\bar{\mu}^3 S^3 \lambda^3 (M+\frac{H}{\lambda})^3}{(kT)^3},$$
(6.15)

где параметр $\bar{\mu} = g\mu_B$. Вводя величину относительной намагниченности $\sigma = M/M_0$ с $0 \le \sigma \le 1$, приведенного магнитного поля $h = H/\lambda M_0$, и применяя соотношение

$$\frac{T_c}{M_0} = \frac{\lambda C}{NS\bar{\mu}} = \left(\frac{S+1}{3S}\right) \frac{\bar{\mu}S\lambda}{k_B},$$

перепишем уравнение состояния в виде

$$\sigma = \frac{T_C}{T} (\sigma + h) - \frac{3}{10} \left(\frac{T_C}{T}\right)^3 \frac{[(S+1)^2 + S^2]}{(S+1)^2} (\sigma + h)^3.$$
(6.16)

При описании магнитных характеристик ферромагнетика на основе данного уравнения рассмотрим несколько случаев, облегчающих его анализ.

Так, рассчитаем сначала температурную зависимость спонтанной намагниченности:

а) H = 0 и $T < T_C$, где $\sigma \neq 0$, при $(T_c - T)/T_c \ll 1$. Полагая в этом случае, что $(T_c/T)^3 \approx 1$, получим

$$\sigma^2 \simeq \frac{10}{3} \frac{(S+1)^2}{(S+1)^2 + S^2} \left(\frac{T_c - T}{T_c}\right). \tag{6.17}$$

Характеризуя полученную степенную зависимость спонтанной намагниченности от приведенной температуры $\tau = (T_c - T)/T_c$ показателем β

$$\sigma \sim \tau^{\beta}$$
,

из соотношения (6.17) получаем, что данный показатель характеризуется значением $\beta = 1/2$.

Рассмотрим теперь случай критической зависимости намагниченности от величины внешнего магнитного поля, т.е. б) $T = T_c$ и $H \neq 0$. Тогда из уравнения состояния получаем

$$h \simeq \frac{3}{10} \frac{\left[(S+1)^2 + S^2\right]}{(S+1)^2} \sigma^3.$$
 (6.18)

Характеризуя выявленную степенную зависимость спонтанной намагниченности от поля H показателем δ , то есть

$$M \sim H^{1/\delta},$$

получаем, что $\delta = 3$.

Рассчитаем теперь температурную зависимость изотермической линейной магнитной восприимчивости:

$$\chi_T = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_{T,H=0} = \frac{C}{T_c} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial h}\right)_{T,h=0}.$$
 (6.19)

Дифференцируя уравнение состояния по h и выделяя производную $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial h}\right)$, получим

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial h}\right)_{T,h=0} = \frac{T_c/T}{\frac{T-T_c}{T} + \frac{9}{10}\left(\frac{T_c}{T}\right)^3 \frac{[(S+1)^2 + S^2]}{(S+1)^2} \sigma^2}.$$
 (6.20)

Так как в парамагнитной фазе $\sigma = 0$, а в ферромагнитной фазе температурная зависимость σ характеризуется соотношением (6.17), то для магнитной восприимчивости легко получить следующее выражение

$$\chi_T = \begin{cases} \frac{C}{T - T_c}, & \text{для } T > T_c, \text{где } \sigma = 0\\ \frac{C}{2(T_c - T)}, & \text{для } T < T_c, \text{где } \sigma \neq 0. \end{cases}$$
(6.21)

Таким образом, магнитная восприимчивость вблизи критической температуры как в парамагнитной, так и ферромагнитной фазах характеризуется аномальным поведением (расходимостью при $T = T_c$) со степенной температурной зависимостью

$$\chi \sim |\tau|^{-\gamma}$$

с показателем $\gamma = 1$.

Данные показатели β , γ , δ получили название критических индексов и характеризуют возникающие особенности в поведении термодинамических функций вблизи критической температуры T_c . Кроме введенных и рассчитанных критических индексов β , γ , δ , вводят и другие критические индексы [78,93], в частности критический индекс α для температурного поведения теплоемкости вблизи T_c при H = 0: $C_H \sim |\tau|^{-\alpha}$.

Для определения температурной зависимости теплоемкости используем выражение для энергии взаимодействия *i*-го спина \vec{S}_i с "молекулярным" полем H_m при нулевом внешнем поле в виде $E_i = -\bar{\mu}S_{iz}H_m = -\bar{\mu}S_{iz}\lambda M$. Тогда внутреннюю энергию системы N спинов можно записать как

$$E = \frac{1}{2}N\langle E_i \rangle = -\frac{1}{2}N\bar{\mu}\lambda M\langle S_{iz} \rangle = -\frac{1}{2}\lambda M^2, \qquad (6.22)$$

где было использовано соотношение

$$M = \sum_{i} \langle \mu_i \rangle = \sum_{i} \bar{\mu} \langle S_{iz} \rangle = N \bar{\mu} \langle S_{iz} \rangle.$$
(6.23)

Проведем некоторые преобразования с выражением для внутренней энергии

$$E = -\frac{1}{2}\lambda M^2 = -\frac{1}{2}\lambda M_0^2 \sigma^2 = -\frac{1}{2}Nk_B T_c \ \frac{3S}{S+1} \ \sigma^2.$$
(6.24)

Тогда с использованием зависимост
и $\sigma^2(T)$ из (6.17) получим выражение для теплоемкости

$$C_H = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_H = \begin{cases} 0, & \text{для } T > T_c \text{ и } H = 0\\ 5Nk_B \frac{S(S+1)}{(S+1)^2 + S^2}, & \text{для } T < T_c. \end{cases}$$
(6.25)

Таким образом, в теории молекулярного поля предсказывается скачок теплоемкости при ферромагнитном фазовом переходе. Представляя величину скачка теплоемкости в виде

$$\triangle C_H = \frac{5}{2} N k_B \frac{(2S+1)^2 - 1}{(2S+1)^2 + 1},$$

получаем для S = 1/2 скачок теплоемкости $\triangle C_H = 3Nk_B/2$, а в пределе $S \to \infty \ \triangle C_H \to \frac{5}{2} \ Nk_B$ (рис.6.3).



Рис. 6.3. Зависимость теплоемкости C_H от приведенной температуры T/T_c для различных значений спина S

Скачку теплоемкости приписывается значение критического индекса $\alpha = 0.$

Результаты теории молекулярного поля качественно согласуются с экспериментальными данными по ферромагнитным материалам и часто используются при интерпретации наблюдений, в частности при определении T_c по изменениям намагниченности и восприимчивости. Однако предсказываемые теорией молекулярного поля значения критических индексов

$$\alpha = 0, \ \beta = 1/2, \ \gamma = 1, \ \delta = 3, \cdots,$$
 (6.26)

значительно отличаются от наблюдаемых и, кроме того, проявляют зависимость от пространственной размерности системы, числа компонент параметра порядка, наличия в системе дефектов структуры и ряда других факторов [66, 78, 83, 93, 191]. Это обусловлено тем, что свойства систем при непрерывных фазовых переходах типа перехода парамагнетик-ферромагнетик определяются сильными и долгоживущими флуктуациями параметра порядка (намагниченности для фазового перехода в ферромагнетиках) [66, 78, 83].

6.2.4. Молекулярное поле и модель Гейзенберга

Рассмотрим вопрос о происхождении молекулярного поля с микроскопической точки зрения. В основе большинства моделей магнитного упорядочения лежит представление об обменной природе взаимодействия спинов, которое в простейшем случае описывается моделью Гейзенберга, гамильтониан которой имеет вид:

$$\hat{H} = -2\sum_{i$$

где J_{ij} - так называемый обменный интеграл, который для случая ферромагнитного упорядочения принимает положительные значения. Выделим из гамильтониана Гейзенберга составляющую, характеризующую взаимодействие *i*-го спина с *z* ближайшими спинами,

$$\hat{H}_i = -2J\hat{\vec{S}}_i \sum_{j=1}^z \hat{\vec{S}}_j,$$
(6.28)

где величина J характеризует обменное взаимодействие между ближайшими спинами. Гамильтониан \hat{H}_i можно записать через действие на спин $\hat{\vec{S}}_i$ "молекулярного" поля в виде

$$\hat{H}_i = -g\mu_B \hat{\vec{S}}_i \vec{H}_m. \tag{6.29}$$

Из сравнения двух данных соотношений для \hat{H}_i находим

$$\vec{H}_m = \frac{2J}{g\mu_B} \sum_{j=i}^{z} \hat{\vec{S}}_j.$$
(6.30)

В духе приближения Вейсса примем, что каждый оператор \vec{S}_j можно заменить его средним значением $\langle \vec{S}_j \rangle$. Если все магнитные атомы тождественны и эквивалентны, то $\langle \vec{S}_j \rangle$ связано с полным магнитным моментом кристалла соотношением

$$\vec{M} = Ng\mu_B \langle \vec{S}_j \rangle. \tag{6.31}$$

Тогда

$$\vec{H}_m = \frac{2zJ}{g\mu_B} \langle \vec{S}_j \rangle = \frac{2zJ}{Ng^2\mu_B^2} \vec{M}.$$
(6.32)

Так как $\vec{H} = \lambda \vec{M}$, то коэффициент молекулярного поля $\lambda = 2zJ/(Ng^2\mu_B^2)$. Тогда

$$T_c = C\lambda = \frac{2zJS(S+1)}{3k_B}.$$
(6.33)

В качестве типичного примера возьмем g = 2, z = 8, S = 1 (ОЦК Fe). Тогда $T_c \simeq 8 \cdot 10^{16} J$. Чтобы получить T_c скажем 800 К нам потребуется обменное взаимодействие порядка 10^{-14} эрг = $6 \cdot 10^{-3}$ эВ, что является вполне разумной величиной для обменного взаимодействия ближайших соседей в кристалле. Таким образом, модель Гейзенберга вполне способна объяснить наблюдаемые значения температур Кюри и выяснить природу очень больших молекулярных полей. Так, в нашем примере имеем $H_m \approx \approx 8 \cdot 10^6$ Э.

6.3. Спиновые гамильтонианы

Для описания поведения магнитоупорядоченных систем необходимо задать явный вид гамильтониана системы. Обычно при его введении никогда не учитывают всех особенностей системы и пытаются передать лишь ее наиболее важные характеристики.

Часто магнитоупорядоченные твердые тела представляют как систему спинов, расположенных в узлах кристаллической решетки и связанных обменным взаимодействием. Примем, что кристалл состоит из N одинаковых атомов, расположенных в узлах простой решетки. Взаимодействие электронов незаполненных внутренних оболочек с электронами валентных оболочек (или с электронами проводимости) будем считать малым. Тогда электроны незаполненных внутренних *d*- и *f* - оболочек и электроны проводимости можно приближенно рассматривать как две независимые подсистемы.

Будем рассматривать парное взаимодействие *d*-электронов для атомов, находящихся в *i*-том и *j*-том узлах решетки. Пренебрежем орбитальным моментом *d*-электронов и магнитными спин-орбитальным и спин-спиновым взаимодействиями, учитывая только электростатическое взаимодействие электронов. Спиновый гамильтониан системы можно представить в виде ряда по степеням спиновых операторов, но поскольку электростатические силы не зависят от ориентации спинов, то гамильтониан системы должен содержать только скалярные функции спиновых векторов и быть составлен из четных степеней спиновых операторов. В пренебрежении слагаемыми четвертой степени и выше по спиновым операторам гамильтониан может быть записан в виде

$$\hat{H} = E_0 - \frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \hat{\vec{S}}_i \hat{\vec{S}}_j, \qquad (6.34)$$

где \vec{S}_i - векторные операторы спина атома в *i*-ом узле, J_{ij} - интегралы обменного взаимодействия *i*-го и *j*-го атомов, имеющие размерность энергии и входящие в данное выражение как некоторые феноменологические величины. Ферромагнитному упорядочению спинов соответствует положительный знак обменного интеграла $J_{i,i\pm 1} = J$ для ближайших атомов решетки, а антиферромагнитному - отрицательный знак J.

Модель магнитоупорядоченной системы с таким гамильтонианом обычно называют гейзенберговской моделью, а гамильтониан вида (6.34) - гейзенберговским спиновым гамильтонианом. Впервые подобная модель была рассмотрена в работах Я.И. Френкеля (1928) и Гейзенберга (1928), заложивших основы современной теории магнетизма [26,97]. Возможность сведения кулоновского квантового взаимодействия электронов к эффективному спиновому гамильтониану вида (6.34) впервые была установлена Дираком (1929). Довольно часто при выводе гейзенберговского гамильтониана используют приближение Гайтлера-Лондона (1927), применяющееся в теории гомеополярной связи в молекулах. При этом в качестве нулевого приближения рассматриваются электронные волновые функции свободных атомов, а их перекрытие для соседних атомов - в качестве малого возмущения (Гейзенберг, 1928). При таком подходе удается получить явные выражения для обменных интегралов Ј через атомные волновые функции и энергию взаимодействия электронов друг с другом и с ядрами атомов [26]. Однако численные расчеты Ј по атомным волновым функциям для металлов группы железа дают противоречивые результаты как в отношении величины обменного интеграла J, так и его знака. Стюарт и Маршалл (1960) получили положительное значение *J*, однако его величина была на два порядка меньше, чем следует из оценки Ј по температуре Кюри. Фримен и Ватсон (1961) нашли, что в случае 3d¹-конфигурации J имеет большую отрицательную величину, а в случае $3d^9$ -конфигурации J - малую, но по-прежнему отрицательную величину. Более детальные расчеты Фримена и др. (1962) также дали отрицательные значения обменного интеграла. В связи с этим были высказаны предположения (Зинер, 1951; Гудинаф, 1960), что только прямое обменное взаимодействие не может ответственным за ферромагнитное упорядочение спинов в металлах группы железа и необходим также учет косвенного обменного взаимодействия d- и f - электронов через электроны проводимости. Так учет косвенного обменного взаимодействия для некоторых редкоземельных металлов позволил получить более разумные оценки для обменного интеграла. Отметим, что спиновые гамильтонианы позволяют достаточно хорошо описывать магнитные характеристики магнитоупорядоченных материалов и поэтому обменные интегралы входящие в них достаточно рассматривать как некоторые феноменологические величины теории.

Рассмотрим некоторые простейшие обобщения гейзенберговской модели, которые наряду с электростатическим взаимодействием электронов незаполненных оболочек между собой принимают во внимание и другие взаимодействия. Введем прежде всего магнитные взаимодействия электронов, которые складываются из взаимодействия спиновых магнитных моментов электронов (спин-спиновое взаимодействие) и из взаимодействия спиновых и орбитальных магнитных моментов электронов (спинорбитальное взаимодействие).

Вклад от спин-спинового взаимодействия в полный гамильтониан многоэлектронной системы имеет вид

$$\hat{H}_{ss} = 2\mu_B^2 \sum_{ij} \frac{r_{ij}^2 \hat{\vec{S}}_i \hat{\vec{S}}_j - 3(\vec{r}_{ij} \hat{\vec{S}}_i)(\vec{r}_{ij} \hat{\vec{S}}_j)}{r_{ij}^5} - 2\mu_B^2 \sum_{ij} \frac{8\pi}{3} \hat{\vec{S}}_i \hat{\vec{S}}_j \delta(r_{ij}).$$
(6.35)

Вклад от спин-орбитального взаимодействия характеризуется выражением

$$\hat{H}_{so} = \frac{\mu_B}{mc} \sum_{i} \left[\nabla_{r_i} V(\vec{r}), \hat{\vec{p}}_i \right] \hat{\vec{S}}_i + \frac{\mu_B}{mc} \sum_{ij} \frac{2e}{r_{ij}^3} \left[\vec{r}_{ij}, \hat{\vec{p}}_j \right] \hat{\vec{S}}_i, \quad (6.36)$$

где $\nabla_{r_i} V$ -кулоновское поле всех зарядов (атомных остовов и

электронов), действующих на *i*-тый электрон, $\hat{\vec{p}}_i = -i \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i}$ - оператор импульса *i*-го электрона.

Иногда ограничиваются учетом взаимодействия спинового магнитного момента электрона только с его орбитальным моментом для данного атома. В этом случае выражение (6.36) упрощается

$$\hat{H}_{so} = \frac{\mu_B}{mc} \sum_i \frac{1}{r_i} \frac{\partial V}{\partial r_i} \hat{\vec{L}}_i \hat{\vec{S}}_i, \qquad (6.37)$$

где $\hat{\vec{L}}_i$ - оператор орбитального момента электрона *i*-го атома, V - потенциальная энергия электрона в поле атомного остова.

С учетом магнитных взаимодействий эффективный спиновый гамильтониан, представленный в виде разложения по степеням спиновых операторов, можно записать в виде

$$\hat{H} = E_0 - \frac{1}{2} \sum_{ij,\alpha\beta} J_{ij}^{\alpha\beta} \hat{S}_i^{\alpha} \hat{S}_j^{\beta} - \frac{1}{4!} \sum J_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta} \hat{S}_i^{\alpha} \hat{S}_j^{\beta} \hat{S}_k^{\gamma} \hat{S}_l^{\delta}, \quad (6.38)$$

где величины $J_{ij}^{\alpha\beta}$ и $J_{ijkl}^{\alpha\beta\gamma\delta}$ преобразуются как тензоры относительно допускаемых данной задачей преобразований спиновых и обычных переменных. Величину $J_{ij}^{\alpha\beta}$ будем называть тензором обменного взаимодействия.

Условимся разделять в гамильтониане спиновой системы изотропную и анизотропную части энергии взаимодействия спинов. Анизотропную часть будем называть оператором энергии магнито-кристаллографической анизотропии, конкретная форма которого определяется группой симметрии магнитной структуры решетки.

Изотропную часть взаимодействия обычно записывают в виде гейзенберговского спинового гамильтониана (6.34), но в общем случае в нее могут входить и скалярные функции более высоких порядков по степеням спиновых операторов:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \hat{\vec{S}}_i \hat{\vec{S}}_j - \frac{1}{4!} \sum_{ijkl} J_{ijkl} \left[\hat{\vec{S}}_i, \hat{\vec{S}}_j \right] \left[\hat{\vec{S}}_k, \hat{\vec{S}}_l \right] - \cdots$$
(6.39)

При вычислениях вклады от четверной и более высокого порядка форм считаются ничтожно малыми и поэтому они не учитываются. Для одноосного ферромагнетика с анизотропией типа "легкая ось" энергия анизотропии в низшем порядке по степеням спиновых операторов имеет вид

$$\hat{H}_A = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij}^A \hat{S}_i^z \hat{S}_j^z.$$
(6.40)

Для ферромагнетика с кубической симметрией энергия анизотропии в низшем порядке характеризуется выражением

$$\hat{H}_A = -\frac{1}{2} \sum_{ijkl, \alpha \neq \beta} J^A_{ijlk} \hat{S}^{\alpha}_i \hat{S}^{\beta}_j \hat{S}^{\beta}_k \hat{S}^{\beta}_l.$$
(6.41)

Величины J_{ij}^A и J_{ijlk}^A называются интегралами магнито-кристаллографической анизотропии, по величине они порядка спин-спиновой и спин-орбитальной энергий взаимодействия.

Если спин в узле $S \ge 1$, то при представлении гамильтониана через спиновые операторы возможно появление произведения спиновых операторов, относящихся к одному узлу. В этом случае оператор энергии анизотропии будет содержать слагаемые, относящиеся к одному узлу каждое. Эта часть энергии анизотропии носит название одноионной. Для одноосных и кубических кристаллов она соответственно имеет вид

$$\hat{H}_{IA} = -\frac{1}{2} \sum_{i} J_i^A (\hat{S}_i^z)^2, \qquad (6.42)$$

$$\hat{H}_{IA} = -\frac{1}{4!} \sum_{i} J_{i}^{A} \left[(\hat{S}_{i}^{x})^{4} + (\hat{S}_{i}^{y})^{4} + (\hat{S}_{i}^{z})^{4} \right].$$
(6.43)

Можно ввести гамильтониан с дипольным взаимодействием. Для этого выделим из квадратичной формы в (6.38) изотропную часть, относящуюся к собственно обменной энергии, и будем считать, что анизотропная часть полностью определяется дипольным взаимодействием магнитных моментов электронов различных узлов. Спин-орбитальное взаимодействие учитывать не будем. Тогда гамильтониан системы запишется в виде

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \hat{\vec{S}}_i \hat{\vec{S}}_j + \frac{\mu^2}{2} \sum_{ij} \frac{r_{ij}^2 \hat{\vec{S}}_i \hat{\vec{S}}_j - 3(\vec{r}_{ij} \hat{\vec{S}}_i)(\vec{r}_{ij} \hat{\vec{S}}_j)}{r_{ij}^5}, \quad (6.44)$$

где $\mu = g\mu_B, g \approx 2$ -фактор Ланде электрона, μ_B -магнетон Бора. Дипольное взаимодействие обычно на два-три порядка меньше обменного и поэтому может рассматриваться как малое возмущение, но ввиду его дальнодействующего степенного характера влияние дипольного взаимодействия в ряде случаев оказывается весьма существенным.

Рассмотрим теперь обобщенную модель Гейзенберга, которая характеризуется тензором обменного взаимодействия в (6.38), приведенным к главным осям и рассматриваемым в приближении взаимодействия ближайших соседей, и магнитной анизотропией по трем кристаллографическим осям

$$\hat{H} = -\frac{J}{2} \sum_{ij} \left[\Delta_{\perp} (\hat{S}_i^x \hat{S}_j^x + \hat{S}_i^y \hat{S}_j^y) + \Delta_{\parallel} \hat{S}_i^z \hat{S}_j^z \right],$$
(6.45)

где $\Delta_{\perp}, \Delta_{\parallel}$ - безразмерные параметры анизотропии с величинами $|\Delta_{\perp}|, |\Delta_{\parallel}| \leq 1.$

Теоретическая модель спинового упорядочения в анизотропной магнитной системе с гамильтонианом (6.45) при $\Delta_{\perp} = 0$ получила название модели Изинга с ориентацией намагниченности вдоль оси *z* легкого намагничения. При $\Delta_{\parallel} = 0$ модель получила название *XY*-модели с ориентацией намагниченности в плоскости *XY* легкого намагничения. При $\Delta_{\perp} = \Delta_{\parallel}$ имеем изотропную модель Гейзенберга. В случае *XY*-модели и изотропной модели Гейзенберга основное состояние системы является вырожденным по направлениям намагниченности в базисной *XY*плоскости или во всем пространстве. При $\Delta_{\parallel} > \Delta_{\perp}$ модель получила название модели с анизотропией легкая ось, а в обратном случае с $\Delta_{\parallel} < \Delta_{\perp}$ - модели с анизотропией легкая плоскость.

6.4. Спиновые волны в ферромагнетиках. Магноны

Основное состояние ферромагнитного кристалла соответствует упорядоченному расположению спинов, ориентированных в одном направлении. Слабые нарушения этой упорядоченности распространяются в кристалле в виде волн, которые называются спиновыми волнами. Здесь мы рассмотрим только основы теории спиновых волн [7, 8].

6.4.1. Спиновые волны и магноны в ферромагнетиках без учета эффектов магнитной анизотропии

Оператор Гамильтона магнитоупорядоченного кристалла запишем в виде феноменологического изотропного гейзенберговского гамильтониана, в котором учитываются только взаимодействия, ответственные за взаимную ориентацию спинов:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j, \qquad (6.46)$$

где \vec{S}_i - векторные операторы спина атома в *i*-ом узле, J_{ij} интегралы обменного взаимодействия *i*-го и *j*-го атомов, имеющие размерность энергии. С учетом внешнего магнитного поля в гамильтониан добавляется слагаемое $-g\mu_B H \sum_i \hat{S}_i^z$, где $\mu_B =$

 $= e\hbar/2mc$ - магнетон Бора, $\vec{H} || Oz$.

Обменные интегралы пропорциональны $\gamma e^2/r_{ij}$, где γ - интегралы перекрытия волновых функций *i*-го и *j*-го атомов. Эти интегралы экспоненциально убывают с увеличением расстояния между атомами $\gamma \sim \exp(-r_{ij}/a_B)$, поэтому при суммировании можно учитывать взаимодействие только ближайших атомов.

Спиновые операторы действуют в пространстве спиновых функций $|S, S^z\rangle$. Операторы $\hat{S}^x, \hat{S}^y, \hat{S}^z$ можно заменить операторами $\hat{S}^z, \hat{S}^+ = \hat{S}^x + i\hat{S}^y, \ \hat{S}^- = \hat{S}^x - i\hat{S}^y,$ удовлетворяющими перестановочным соотношениям

$$[\hat{S}^+, \hat{S}^-] = 2\hat{S}^z, \quad [\hat{S}^z, \hat{S}^+] = \hat{S}^+, \quad [\hat{S}^z, \hat{S}^-] = \hat{S}^-.$$
(6.47)

Операторы \hat{S}^+
и \hat{S}^- имеют следующие отличные от нуля матричные элементы:

$$\langle S, S^{z} + 1 | \hat{S}^{+} | S, S^{z} \rangle = \langle S, S^{z} | \hat{S}^{-} | S, S^{z} + 1 \rangle =$$

= $\sqrt{(S - S^{z})(S + S^{z} + 1)},$ (6.48)

где S^z принимают значения от -S до +S. Таким образом, оператор \hat{S}^+ увеличивает, а оператор \hat{S}^- уменьшает на единицу проекцию спина на ось z. Спиновые операторы, относящиеся к разным атомам, коммутируют между собой. Используя тождество

$$\hat{\vec{S}}_{i}\hat{\vec{S}}_{j} = \hat{S}_{i}^{z}\hat{S}_{j}^{z} + \frac{1}{2}(\hat{S}_{i}^{+}\hat{S}_{j}^{-} + \hat{S}_{i}^{-}\hat{S}_{j}^{+}), \qquad (6.49)$$

$$239$$

можно преобразовать гамильтониан к виду:

$$\hat{H} = E_0 + \hat{H}_1 + \hat{H}_2, \tag{6.50}$$

где

$$E_{0} = -g\mu_{B}HNS - \frac{1}{2}NSL(0), \quad L(0) \equiv S\sum_{i}J_{i},$$

$$\hat{H}_{1} = \left(g\mu_{B}H + L(0)\right)\sum_{i}(S - \hat{S}_{i}^{z}) - \frac{1}{2}\sum_{ij}J_{ij}\hat{S}_{i}^{-}\hat{S}_{j}^{+}, \quad (6.51)$$

$$\hat{H}_{2} = -\frac{1}{2}\sum_{ij}J_{ij}(S - \hat{S}_{i}^{z})(S - \hat{S}_{j}^{z}).$$

В ферромагнетике интегралы J_{ij} положительны. Минимум энергии $E_{min} = E_0$ соответствует состоянию, при котором все спины направлены вдоль поля. Возбужденные состояния образуются при перевороте одного или нескольких спинов против поля.

Квадрат оператора спина каждого атома характеризуется собственным значением S(S+1). Следовательно, операторы \hat{S}^z , \hat{S}^+ , \hat{S}^- в соответствии с выражением (6.49) связаны равенством

$$\hat{\vec{S}}^2 = \hat{S}_z^2 + \frac{1}{2}(\hat{S}^+\hat{S}^- + \hat{S}^-\hat{S}^+) = S(S+1), \qquad (6.52)$$

поэтому их удобно выразить через два новых независимых оператора. В качестве таких операторов удобно выбрать операторы рождения μ_i^+ и уничтожения μ_i^- спинового возбуждения на *i*-м атоме. При этом под спиновым возбуждением атома мы будем понимать уменьшение на единицу проекции спина на ось *z*.

Если $S_i = 1/2$, то

$$\mu_i^- = \hat{S}_i^+; \quad \mu_i^+ = \hat{S}_i^-; \quad \hat{S}_i^z = \frac{1}{2} - \mu_i^+ \mu_i^-.$$
 (6.53)

Операторы
 μ_i^+, μ_i^- удовлетворяют перестановочным соотношениям для ферми-
операторов

$$\mu_i^- \mu_i^+ + \mu_i^+ \mu_i^- = 1, \ \ (\mu_i^-)^2 = (\mu_i^+)^2 = 0, \tag{6.54}$$

если они относятся к одному атому, и перестановочным соотношениям бозе-операторов

$$[\mu_i^-, \mu_j^+] = [\mu_i^-, \mu_j^-] = 0, \tag{6.55}$$

если относятся к разным атомам. Они действуют на функции $|n_i\rangle$ в представлении чисел заполнения, в которых $n_i = 0, 1$. Правила действия операторов μ_i^- и μ_i^+ на функции $|n_i\rangle$ следующие:

$$\mu_i^- |n_i\rangle = n_i |1 - n_i\rangle, \ \ \mu_i^+ |n_i\rangle = (1 - n_i)|n_i + 1\rangle.$$
 (6.56)

Операторы со смешанными перестановочными соотношениями называются операторами Паули. Они мало удобны при практических вычислениях.

При вычислении слабо возбужденных состояний кристалла, когда число перевернутых спинов мало, так что $\langle \mu_i^+ \mu_i^- \rangle \ll 1$, можно перестановочные соотношения заменить приближенными

$$\mu_i^- \mu_i^+ - \mu_i^+ \mu_i^- = 1 - 2\mu_i^+ \mu_i^- \approx 1, \quad [\mu_i^-, \mu_j^\pm] = 0, \tag{6.57}$$

то есть считать, что операторы удовлетворяют бозевским соотношениям коммутации при условии, что собственные значения n_i операторов числа возбуждений на *i*-ом узле $\hat{n}_i = \mu_i^+ \mu_i^-$ равны либо 0, либо 1.

Очень удобно осуществлять переход от спиновых операторов к операторам рождения и уничтожения спиновых возбуждений с помощью преобразований Гольштейна-Примакова

$$\hat{S}_{i}^{-} = \mu_{i}^{+} \sqrt{2S - \mu_{i}^{+} \mu_{i}^{-}}; \quad \hat{S}_{i}^{+} = (\sqrt{2S - \mu_{i}^{+} \mu_{i}^{-}}) \mu_{i}^{-}; \qquad (6.58)$$
$$\hat{S}_{i}^{z} = S - \mu_{i}^{+} \mu_{i}^{-},$$

при этом перестановочные соотношения (6.47) для спиновых операторов удовлетворяются, если операторы μ_i^- , μ_i^+ удовлетворяют бозевским перестановочным соотношениям. Новые операторы действуют в пространстве функций $|n_i\rangle$, где $n_i = 0, 1, \dots 2S$.

При низких температурах, когда возбужденные состояния близки к основному, то есть содержат малое число перевернутых спинов, что выражается неравенством $\langle \mu_i^+ \mu_i^- \rangle \ll S$, корни в выражении (6.58) можно разложить в ряд по степеням $\mu_i^+ \mu_i^-/2S$, то есть

$$\hat{S}_{i}^{-} = \sqrt{2S}(\mu_{i}^{+} - \frac{1}{4S}\mu_{i}^{+}\mu_{i}^{+}\mu_{i}^{-} + \cdots) \simeq \mu_{i}^{+}\sqrt{2S},$$

$$\hat{S}_{i}^{+} = \sqrt{2S}(\mu_{i}^{-} - \frac{1}{4S}\mu_{i}^{+}\mu_{i}^{-}\mu_{i}^{-} + \cdots) \simeq \mu_{i}^{-}\sqrt{2S},$$

$$\hat{S}_{i}^{z} = S - \mu_{i}^{+}\mu_{i}^{-}.$$
(6.59)

Используя эти приближенные выражения, преобразуем гейзенберговский гамильтониан к виду:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{int},$$
 (6.60)

где

$$\hat{H}_{0} = E_{0} + \left[g\mu_{B}H + L(0)\right] \sum_{i} \mu_{i}^{+}\mu_{i}^{-} - S\sum_{ij} J_{ij}\mu_{i}^{+}\mu_{j}^{-},$$

$$\hat{H}_{int} = -\frac{1}{2} \sum_{ij} J_{ij}\mu_{i}^{+}\mu_{i}^{-}\mu_{j}^{+}\mu_{j}^{-}.$$
(6.61)

В приближении малого числа возбуждений $\langle \mu_i^+ \mu_i^- \rangle \ll 1$ оператор \hat{H}_{int} можно рассматривать как возмущение. Тогда в нулевом приближении энергетический спектр спиновых возбуждений определяется оператором:

$$\triangle \hat{H} = \hat{H}_0 - E_0 = \left(g\mu_B H + L(0)\right) \sum_i \mu_i^+ \mu_i^- - S \sum_{ij} J_{ij} \mu_i^+ \mu_j^-.$$
(6.62)

Диагонализация оператора осуществляется каноническим преобразованием к операторам рождения $\mu_{\vec{k}}^+$ и уничтожения $\mu_{\vec{k}}^-$ элементарных спиновых возбуждений - *магнонов*, характеризующихся определенным значением квазиимпульса $\hbar \vec{k}$. Если кристалл содержит N элементарных ячеек, то это преобразование имеет вид:

$$\mu_i^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} \mu_{\vec{k}}^{\pm} e^{\mp i \vec{k} \vec{r}_i}.$$
(6.63)

Подставив данное преобразование в (6.62), получим

$$\Delta \hat{H} = \sum_{\vec{k}} E(\vec{k}) \mu_{\vec{k}}^+ \mu_{\vec{k}}^-, \qquad (6.64)$$

где

$$E(\vec{k}) = g\mu_B H + \varepsilon(\vec{k}), \quad \varepsilon(\vec{k}) = L(0) - L(\vec{k}),$$

$$L(\vec{k}) = S \sum_i J_i e^{i\vec{k}\vec{r}_i}.$$
(6.65)

В связи с тем, что обменные интегралы $J(\vec{r_i})$ экспоненциально убывают $J(\vec{r}) \sim e^{-r/a_B}$ с ростом расстояния между магнитными ионами в сумме можно учитывать только взаимодействие с

атомами ближайшего окружения. Если z - число ближайших соседей (z = 6 - ПК, z = 8 - ОЦК, z = 12 - ГЦК), то в кубическом кристалле с постоянной решетки a

$$L(k) = SJz\cos ka.$$

Следовательно, в области малых значений волнового вектора $\vec{ka} \ll 1$ закон дисперсии магнонов принимает вид

$$\varepsilon(k) = L(0) - L(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*},$$
(6.66)

где $m^* = \hbar^2/zSJa^2$ - эффективная масса магнона.

Имеется некоторая аналогия между спиновыми волнами и колебаниями атомов в твердых телах. В кристаллах чистых ферромагнитных металлов в каждой элементарной ячейке по одному иону. Поэтому в этих кристаллах имеется только одна ветвь спиновых волн. При этом энергия магнонов $\varepsilon(k) \to 0$ при $k \to 0$. Эту ветвь называют акустической ветвью магнонов.

В ферромагнитных сплавах Fe-Cr, Fe-Ni, Fe-Ni-Al и других в элементарной ячейке содержится несколько магнитных ионов. Они имеют и соответствующее число ветвей спиновых волн. Одна из них акустическая. Частоты других стремятся к конечным пределам при $k \to 0$. Эти ветви называются оптическими ветвями магнонов.

6.4.2. Магноны в ферромагнетиках с учетом эффектов магнитной анизотропии и магнитных дипольных взаимодействий

Выражения (6.64),(6.65) для энергии магнонов были получены в пренебрежении эффектами магнитной анизотропии и релятивистскими магнитными диполь-дипольными взаимодействиями. Учтем данные эффекты, определяющие ориентацию вектора спонтанной намагниченности $\vec{M_0}$ относительно кристаллографических осей ферромагнетика. Зададим гамильтониан магнитной анизотропии (случай одноионной анизотропии) как

$$\hat{H}_a = -\frac{\beta}{S} \mu_B M_0 \sum_i (\hat{S}_i^z)^2, \qquad (6.67)$$

а гамильтониан магнитного дипольного взаимодействия в виде

$$\hat{H}_{d} = \frac{g^{2} \mu_{B}^{2}}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}^{5}} [r_{ij}^{2} \hat{\vec{S}}_{i} \hat{\vec{S}}_{j} - 3(\vec{r_{ij}} \hat{\vec{S}}_{i})(\vec{r_{ij}} \hat{\vec{S}}_{j})], \qquad (6.68)$$

где β - константа анизотропии (ось z направлена вдоль оси анизотропии), $M_0 = g\mu_B NS$ - намагниченность насыщения.

После осуществления преобразования Гольштейна-Примакова (6.58) и перехода к операторам $\mu_{\vec{k}}^{\pm}$ (6.63) гамильтониан спиновых возбуждений примет вид

$$\Delta \hat{H} = \sum_{\vec{k}} \left(A_{\vec{k}} \mu_{\vec{k}}^+ \mu_{\vec{k}}^- + \frac{1}{2} B_{\vec{k}} \mu_{\vec{k}}^- \mu_{\vec{k}}^- + \frac{1}{2} B_{\vec{k}}^* \mu_{\vec{k}}^+ \mu_{\vec{k}}^+ \right), \tag{6.69}$$

где

$$A_{\vec{k}} = g\mu_B H + L(0) - L(\vec{k}) - \frac{g^2 \mu_B^2 S}{2} \sum_i \frac{r_i^2 - 3z_i^2}{r_i^5} e^{i\vec{k}\vec{r}_i},$$

$$L(\vec{k}) = S \sum_i J_i e^{i\vec{k}\vec{r}_i}, \quad B_{\vec{k}} = -3 \frac{g^2 \mu_B^2 S}{2} \sum_i \frac{(x_i - iy_i)^2}{r_i^5} e^{i\vec{k}\vec{r}_i}.$$
(6.70)

Для диагонализации гамильтониана спиновых возбуждений $\triangle \hat{H}$ совершим каноническое преобразование от бозевских операторов $\mu_{\vec{k}}^{\pm}$ к операторам рождения и уничтожения магнонов $\alpha_{\vec{k}}^{\pm}$ [97]

$$\mu_{\vec{k}}^{-} = u_{\vec{k}} \alpha_{\vec{k}}^{-} + v_{\vec{k}}^* \alpha_{-\vec{k}}^+,$$

$$\mu_{\vec{k}}^{+} = u_{\vec{k}}^* \alpha_{\vec{k}}^+ + v_{\vec{k}} \alpha_{-\vec{k}}^-.$$

(6.71)

Здесь $u_{\vec{k}}, v_{\vec{k}}$ - вещественные величины, удовлетворяющие условию $u_{\vec{k}}^2 - v_{\vec{k}}^2 = 1.$

В результате гамильтониан магнонов примет вид

$$\hat{H}_{mag} = \sum_{\vec{k}} \tilde{E}(\vec{k}) \alpha_{\vec{k}}^+ \alpha_{\vec{k}}^-, \qquad (6.72)$$

где

$$\tilde{E}(\vec{k}) = \sqrt{A_{\vec{k}}^2 - |B_{\vec{k}}|^2}.$$
(6.73)
244

Заметим, что в пренебрежении релятивистскими магнитными взаимодействиями $B_{\vec{k}} = 0$, $u_{\vec{k}} = 1$, $v_{\vec{k}} = 0$ и каноническое преобразование (6.71) вырождается в тождественное преобразование и мы приходим к выражениям (6.64) и (6.65).

Наиболее простой вид величины $A_{\vec{k}}$ и $B_{\vec{k}}$ принимают в длинноволновом приближении $\vec{k}\vec{a} \ll 1$ [8]:

$$A_{\vec{k}} = g\mu_B H + L(0) - L(\vec{k}) + \beta g\mu_B M_0 + 2\pi g\mu_B M_0 \left(1 - \frac{k_z^2}{k^2}\right),$$

$$B_{\vec{k}} = 2\pi g\mu_B M_0 \frac{(k_x - ik_y)^2}{k^2}.$$

(6.74)

Вводя $\theta_{\vec{k}}$ и $\varphi_{\vec{k}}$ - азимутальный и полярный углы для волнового вектора \vec{k} относительно направления спонтанной намагниченности кристалла \vec{M}_0 (ориентированного в нашем случае вдоль оси z магнитной анизотропии), получим

$$A_{\vec{k}} = g\mu_B H + L(0) - L(\vec{k}) + \beta g\mu_B M_0 + 2\pi g\mu_B M_0 \sin^2 \theta_{\vec{k}}, \quad (6.75)$$
$$B_{\vec{k}} = 2\pi g\mu_B M_0 \sin^2 \theta_{\vec{k}} e^{-2i\varphi_{\vec{k}}}.$$

Для простого кубического кристалла и при отсутствии анизотропии для намагниченности в плоскости (*xy*) закон дисперсии магнонов принимает вид:

$$\tilde{E}^{2}(\vec{k}) = \left(g\mu_{B}H + \frac{\hbar^{2}k^{2}}{2m^{*}} + \beta g\mu_{B}M_{0}\right) \left(g\mu_{B}H + \frac{\hbar^{2}k^{2}}{2m^{*}} + \beta g\mu_{B}M_{0} + 4\pi g\mu_{B}M_{0}\sin^{2}\theta_{\vec{k}}\right)$$
(6.76)

с $m^* = \hbar^2/zSJa^2$ - эффективной массой магнона. Из соотношения (6.76) следуют законы дисперсии для продольных ($\vec{k} \parallel \vec{M}_0$) и поперечных ($\vec{k} \perp \vec{M}_0$) магнонов:

$$\tilde{E}_{\parallel}(\vec{k}) = g\mu_B(H + \beta M_0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}, \qquad (6.77)$$

$$\tilde{E}_{\perp}(\vec{k}) = \sqrt{\left(g\mu_B(H + \beta M_0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}\right)} \times \\ \times \sqrt{\left(g\mu_B(H + \beta M_0 + 4\pi M_0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}\right)} \simeq$$

$$\simeq \tilde{E}_{\parallel}(\vec{k})\sqrt{1 + 4\pi \frac{\chi}{1 + \beta\chi}}$$
(6.78)

с $\chi = M_0/H$ - линейной восприимчивостью.

Энергии остальных магнонов находятся в энергетическом интервале между ветвями $\tilde{E}_{\parallel}(\vec{k})$ и $\tilde{E}_{\perp}(\vec{k})$.

6.5. Описание эффектов взаимодействия магнонов

Магноны соответствуют собственным значениям гамильтониана \hat{H}_0 в (6.60) и (6.61). Этот гамильтон получен в результате двух приближений:

a) $\hat{H}_{int} \ll \hat{H}_0$,

б)
$$\langle \mu_i^+ \mu_i^- \rangle \ll S.$$

При отказе от этих приближений магноны не будут уже независимыми возбуждениями. Между ними появится взаимодействие. Это взаимодействие принято делить на две части:

а) динамическое взаимодействие, обусловленное \hat{H}_{int} ,

б) кинематическое взаимодействие, обусловленное последующими членами разложения для \hat{S}^+, \hat{S}^- в преобразовании Гольштейна-Примакова (6.58).

Рассмотрим вначале оператор динамического взаимодействия. Проведя в \hat{H}_{int} (6.60)-(6.61) каноническое преобразование к операторам магнонов, находим

$$\hat{H}_{int} = -\frac{1}{2NS} \sum_{\vec{k}', \vec{k}, \vec{q}', \vec{q}} L(\vec{k}' - \vec{k}) \mu_{\vec{k}}^+ \mu_{\vec{k}'}^- \mu_{\vec{q}}^+ \mu_{\vec{q}'}^-$$
(6.79)

при условии, что $\vec{k} - \vec{k'} + \vec{q} - \vec{q'} = \vec{g}$, где \vec{g} - вектор обратной решетки. Оператор (6.79) описывает процессы рассеяния магнонов друг на друге. Оператор кинематического взаимодействия

$$\hat{H}_{int}^{(kin)} = -\frac{1}{4} \sum J_{ij} (\mu_i^+ \mu_j^+ \mu_j^- \mu_j^- + \mu_i^+ \mu_i^+ \mu_i^- \mu_j^-)$$
(6.80)

после канонического преобразования (6.63) принимает вид

$$\hat{H}_{int}^{(kin)} = -\frac{1}{4NS} \sum_{\vec{k}', \vec{k}, \vec{q}', \vec{q}} L(\vec{k}) (\mu_{\vec{k}}^+ \mu_{\vec{k}'}^+ \mu_{\vec{q}}^- \mu_{\vec{q}'}^- + \mu_{\vec{q}}^- \mu_{\vec{q}'}^- \mu_{\vec{k}}^+ \mu_{\vec{k}'}^+) \quad (6.81)$$

при условии, что $\vec{k} + \vec{k}' = \vec{q} + \vec{q}' + \vec{g}.$

Если учесть возможность смещений магнитных ионов из равновесных положений, то надо рассмотреть зависимость обменных интегралов J_{ij} от относительных смещений $(\vec{\xi}_i - \vec{\xi}_j)$ ионов. При малых смещениях ионов

$$J_{ij} = J_{ij}^{(0)} + (\vec{\xi}_i - \vec{\xi}_j)\vec{D}_{ij} + \cdots .$$
 (6.82)

Проведя такую замену и переходя к операторам смещений, получим оператор взаимодействия спиновых возбуждений и колебаний решетки:

$$\hat{H}_{s,ph} = -S \sum_{ij} (\hat{\vec{\xi}_i} - \hat{\vec{\xi}_j}) \vec{D}_{ij} \mu_i^+ \mu_j^-.$$
(6.83)

Переходя в этом выражении к операторам рождения и уничтожения магнонов и фононов с помощью канонического преобразования (6.63) и выражения

$$\hat{\vec{\xi}}_{i} = \sum_{\vec{k}} \sqrt{\frac{\hbar}{2Nm\omega(\vec{k})}} \vec{e}(\vec{k})(b_{\vec{k}}^{-} + b_{-\vec{k}}^{+})e^{i\vec{k}\vec{r}_{i}},$$

получим оператор спин-фононного взаимодействия с участием двух магнонов и одного фонона:

$$\hat{H}_{s,ph} = -\sum_{\vec{k},\vec{q},\vec{g}} [D(\vec{k}-\vec{q}) - D(\vec{k})](b_{\vec{q}}^- + b_{-\vec{q}}^+)\mu_{\vec{k}}^+\mu_{\vec{k}-\vec{q}+\vec{g}}^-, \quad (6.84)$$

где

$$D(\vec{k}) = S \sum_{ij} \sqrt{\frac{\hbar}{2mN\omega(\vec{k})}} (\vec{D}_{ij}\vec{e}) e^{i\vec{k}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)}.$$

Этот оператор описывает процессы испускания и поглощения фонона магноном.

6.6. Статистические свойства магнонов. Теплоемкость газа магнонов

Взаимодействие магнонов между собой и с фононами колебаний решетки приводит к изменению их числа и к установлению термодинамического равновесия. Как было показано выше, при малых плотностях магнонов их можно рассматривать как бозе квазичастицы с законом дисперсии

$$\varepsilon(k) = L(0) - L(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}.$$
 (6.85)

Поскольку число магнонов не сохраняется, то среднее число магнонов в состоянии равновесия определяется из условия минимума свободной энергии $\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu = 0$ и, следовательно, статистические свойства квантового газа магнонов характеризуется функцией распределения Бозе-Эйнштейна [60] со значением химического потенциала $\mu = 0$. Поэтому среднее число магнонов с волновым вектором \vec{k} при температуре T определяется так же, как и среднее число фононов, формулой

$$\langle N_k \rangle \equiv \langle \mu_k^+ \mu_k \rangle = \left(\exp \frac{E(k)}{k_B T} - 1 \right)^{-1}.$$
 (6.86)

При отсутствии внешнего магнитного поля $E(k) = \varepsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$. Средняя энергия магнонов в кристалле с одним ионом в элементарной ячейке равна

$$\langle E \rangle = E_0 + \sum_k \varepsilon(k) \langle N_k \rangle.$$
 (6.87)

Если в кристалле N элементарных ячеек объема v,то, переходя от суммы по \vec{k} к интегралу, получим

$$\langle E \rangle = E_0 + \frac{Nv(2m^*k_BT)^{5/2}}{4\pi^2 m^*\hbar^3} \int_0^{x_0} \frac{x^4 dx}{\exp(x^2) - 1},$$
 (6.88)

где

$$x_0 = \frac{\hbar k_{max}}{\sqrt{2m^* k_B T}}.$$
248

При низких температурах, когда $x_0 \gg 1$, верхний предел интегрирования можно заменить бесконечностью, тогда, учитывая, что $\int_{0}^{\infty} \frac{x^4 dx}{e^{x^2} - 1} = \frac{3\sqrt{\pi}}{8} \zeta(\frac{5}{2})$, где $\zeta(\frac{5}{2}) \simeq 1.341$ - дзета-функция Римана, имеем

$$\langle E \rangle = E_0 + AV(k_B T)^{5/2}, \quad x_0 \gg 1,$$
 (6.89)

где

$$A = \frac{3}{4\sqrt{2}} \left(\frac{m^*}{\pi\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}$$

Следовательно, удельная теплоемкость магнонного газа при низких температурах определяется законом

$$C_v = \alpha_{mag} (k_B T)^{3/2}, \ \ \alpha_{mag} = \frac{5}{2} A k_B.$$
 (6.90)

Удельная теплоемкость газа фононов при низких температурах пропорциональна кубу температуры

$$C_v = \frac{1}{Nv} \frac{\partial E}{\partial T} = \alpha_{ph} (k_B T)^3.$$
(6.91)

Это обстоятельство позволяет выделить теплоемкость магнонного газа из общей теплоемкости твердого тела. Действительно, если

$$C_v = \alpha_{ph} (k_B T)^3 + \alpha_{mag} (k_B T)^{3/2}, \qquad (6.92)$$

то график зависимости функции

$$(k_B T)^{-3/2} C_v = \alpha_{ph} (k_B T)^{3/2} + \alpha_{mag}$$
(6.93)

от $(k_B T)^{3/2}$ будет прямой линией. Наклон этой линии определяет величину α_{ph} , а точка пересечения с осью ординат определяет величину α_{mag} , зная которую можно вычислить эффективную массу магнона и вклад магнонов в общую теплоемкость кристалла.

Наличие магнонов в кристалле уменьшает магнитный момент $M_0 = \mu_B s N$ его основного состояния. Средний магнитный момент вдоль оси *z* кристалла определяется выражением

$$\langle M_z \rangle = \mu_B \sum_{n=1}^N \langle s_n^z \rangle, \tag{6.94}$$

где μ_B - магнетон Бора. Подставив значения $\langle N_k \rangle$ и переходя от суммирования к интегрированию по k, получим

$$\langle M_z \rangle = M_0(1-\xi), \tag{6.95}$$

где

$$M_0 = N s \mu_B,$$

$$\xi = \frac{v(2m^*k_BT)^{3/2}}{2\pi^2 s\hbar^3} \int_0^{x_0} \frac{x^2 dx}{e^{x^2} - 1} = \frac{v}{2\pi^2 s} \left(\frac{2m^*k_BT}{\hbar^2}\right)^{3/2} \zeta\left(\frac{3}{2}\right),$$
$$\zeta\left(\frac{3}{2}\right) \approx 2,612.$$

Следовательно, при низких температурах магнитный момент кристалла уменьшается при возрастании температуры пропорционально $T^{3/2}$ - закон трех вторых Блоха.

6.7. Спиновые волны и магноны в антиферромагнетиках

Рассмотрим гамильтониан:

$$\hat{H} = -J \sum_{ij} \hat{\vec{S}}_i \hat{\vec{S}}_j - \mu_B H \sum_j S_{aj}^z + \mu_B H \sum_j S_{bj}^z, \qquad (6.96)$$

где J - обменный интеграл для ближайших соседей, для антиферромагнетиков J < 0. Спиновую структуру кристалла мы будем представлять себе в виде двух подрешеток a и b, вставленных друг в друга так, что у каждого атома подрешетки ближайшие соседи являются атомами подрешетки b и наоборот. Столь простая модель, разумеется, не может описывать все структуры. Величина H соответствует фиктивному магнитному полю, которое снимает вырождение основного состояния антиферромагнетика и описывает влияние магнитной кристаллографической анизотропии.

Осуществим преобразование Гольштейна-Примакова:

$$S_{aj}^{+} = (2S)^{1/2} \left(1 - \frac{a_j^{+} a_j^{-}}{2S} \right)^{1/2} a_j^{-}, \quad S_{aj}^{-} = (2S)^{1/2} a_j^{+} \left(1 - \frac{a_j^{+} a_j^{-}}{2S} \right)^{1/2},$$

$$S_{bi}^{+} = (2S)^{1/2} b_i^{+} \left(1 - \frac{b_i^{+} b_i^{-}}{2S} \right)^{1/2}, \quad S_{bi}^{-} = (2S)^{1/2} \left(1 - \frac{b_i^{+} b_i^{-}}{2S} \right)^{1/2} b_i^{-},$$

$$S_{ja}^{z} = S - a_j^{+} a_j^{-}, \quad -S_{ib}^{z} = S - b_i^{+} b_i^{-}.$$

(6.97)

Теперь введем бозонные операторы коллективных спин-волновых возбуждений посредством канонических преобразований:

$$a_{\vec{k}}^{-} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j} a_{j}^{-} e^{-i\vec{k}\vec{r}_{j}}, \quad a_{\vec{k}}^{+} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j} a_{j}^{+} e^{i\vec{k}\vec{r}_{j}},$$

$$b_{\vec{k}}^{-} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i} b_{i}^{-} e^{i\vec{k}\vec{r}_{i}}, \quad b_{\vec{k}}^{+} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i} b_{i}^{+} e^{-i\vec{k}\vec{r}_{i}}.$$
(6.98)

Суммы в выражениях для операторов $a_{\vec{k}}$ берутся по всем N атомам j-ой подрешетки, а суммы в выражениях для операторов $b_{\vec{k}}$ - по всем N атомам i-ой подрешетки b. Запишем разложение операторов S_{aj} и S_{bi} по операторам $a_{\vec{k}}$ и $b_{\vec{k}}$, оставляя лишь основные члены, в виде:

$$S_{aj}^{+} = \sqrt{\frac{2S}{N}} \Big(\sum_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}_{j}} a_{\vec{k}}^{-} + \cdots \Big), \cdots S_{aj}^{z} = S - \frac{1}{N} \sum_{\vec{k},\vec{k}'} e^{i(\vec{k}' - \vec{k})\vec{r}_{j}} a_{\vec{k}}^{+} a_{\vec{k}'},$$
(6.99)

и так далее.

Если число ближайших соседей равно z, то для гамильтониана в коллективных магнонных переменных получим

$$\hat{H} = 2NzJS^2 - 2N\mu_B HS + H_0 + H_{int}, \qquad (6.100)$$

где H₀ - билинейная форма по магнонным переменным

$$\hat{H}_{0} = -2JzS \sum_{\vec{k}} [\gamma_{\vec{k}}(a^{+}_{\vec{k}}b^{+}_{\vec{k}} + a^{-}_{\vec{k}}b^{-}_{\vec{k}}) + (a^{+}_{\vec{k}}a^{-}_{\vec{k}} + b^{+}_{\vec{k}}b^{-}_{\vec{k}})] + \mu_{B}H \sum_{\vec{k}} (a^{+}_{\vec{k}}a^{-}_{\vec{k}} + b^{+}_{\vec{k}}b^{-}_{\vec{k}}),$$
(6.101)
где $\gamma_{\vec{k}} = \sum_{\vec{n}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{n}}/z = \gamma_{-\vec{k}}, \ |\vec{n}| = a$ - постоянная решетки, и суммирование ведется по всем ближайшим узлам (предполагается также, что система имеет центр симметрии). Влиянием составляющей гамильтониана \hat{H}_{int} , содержащей члены более высокого порядка, мы пренебрежем.

Теперь будем искать преобразование, которое позволит диагонализовать \hat{H}_0 . Перейдем к новым операторам рождения и уничтожения α^+ , α^- , β^+ , β^- , удовлетворяющим соотношениям

$$[\alpha_{\vec{k}}, \alpha_{\vec{k}}^{+}] = 1, \quad [\beta_{\vec{k}}^{-}, \beta_{\vec{k}}^{+}] = 1, \quad [\alpha_{\vec{k}}^{\pm}, \beta_{\vec{k}}^{\pm}] = 0, \tag{6.102}$$

и так далее. Такое искомое преобразование определяется следующими соотношениями:

$$\alpha_{\vec{k}}^{-} = u_{\vec{k}}a_{\vec{k}}^{-} - v_{\vec{k}}b_{\vec{k}}^{+}, \quad \alpha_{\vec{k}}^{+} = u_{\vec{k}}a_{\vec{k}}^{+} - v_{\vec{k}}b_{\vec{k}}^{-},
\beta_{\vec{k}}^{-} = u_{\vec{k}}b_{\vec{k}}^{-} - v_{\vec{k}}a_{\vec{k}}^{+}, \quad \beta_{\vec{k}}^{+} = u_{\vec{k}}b_{\vec{k}}^{+} - v_{\vec{k}}a_{\vec{k}}^{-}.$$
(6.103)

Здесь $u_{\vec{k}}, v_{\vec{k}}$ - вещественные величины, удовлетворяющие условию $u_{\vec{k}}^2 - v_{\vec{k}}^2 = 1$. При этом билинейная часть гамильтониана принимает вид:

$$\hat{H}_0 = N(\omega_e - \omega_H) + \sum_{\vec{k}} \hbar \omega_{\vec{k}} (\alpha_{\vec{k}}^+ \alpha_{\vec{k}}^- + \beta_{\vec{k}}^+ \beta_{\vec{k}}^- + 1), \qquad (6.104)$$

где $\omega_e = 2JzS$, $\omega_H = \mu_B H$, $\omega_{\vec{k}}^2 = (\omega_e - \omega_H)^2 - \omega_e^2 \gamma_{\vec{k}}^2$ - собственные частоты магнонов. Каждому значению \vec{k} соответствуют два вырожденных собственных колебания: одно - связанное с операторами α , другое - с операторами β . Окончательно, полный гамильтониан примет вид:

$$\hat{H} = 2NzJS(S+1) - 2N\mu_B H\left(S + \frac{1}{2}\right) + \sum_{\vec{k}} \hbar\omega_{\vec{k}} \left(n_{\vec{k}} + \frac{1}{2}\right) + \hat{H}_{int},$$
(6.105)

где в сумме каждое значение \vec{k} берется дважды из-за двукратного вырождения, $n_{\vec{k}}$ - положительные целые числа (число магнонов в k-м квантовом состоянии). Из данного выражения ясно,

что составляющая гамильтониана \hat{H}_{int} ответственна за взаимодействие магнонов в антиферромагнетиках.

При H = 0 ($\omega_H = 0$) и если считать $ka \ll 1$, то для простой кубической решетки

$$\gamma_k = (\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a)/3 \simeq 1 - k^2 a^2/6$$
$$\gamma_k^2 \simeq 1 - k^2 a^2/3, \quad (1 - \gamma_{\vec{k}}^2)^{1/2} \simeq ka/\sqrt{3},$$

и в итоге получаем

$$\omega_{\vec{k}} \simeq 4\sqrt{3}JSka. \tag{6.106}$$

Таким образом, для антиферромагнетиков закон дисперсии магнонов в длинноволновом приближении характеризуется линейной зависимостью от волнового вектора, в то время как для магнонов в ферромагнетике проявляется квадратичный закон дисперсии (6.66).

6.8. Контрольные вопросы

1. Дать классификацию магнитных материалов, основанную на их физических свойствах. Определить особенности каждого типа магнитоупорядоченных материалов.

2. Какие магнитные материалы и при каких условиях описываются теоретическими моделями Изинга, Гейзенберга и ХУмоделью?

3. Дать определение магнонов. При каких приближениях магноны можно считать невзаимодействующими? Определить закон дисперсии магнонов в ферромагнетиках в длинноволновом приближении.

4. Охарактеризовать роль преобразований Гольштейна-Примакова для описания спин-волновых возбуждений.

5. Охарактеризовать основные принципы введения взаимодействия магнонов в магнитоупорядоченных материалах.

6. Особенность спектра спин-волновых возбуждений в антиферромагнетиках. Определить закон дисперсии магнонов в антиферромагнетиках в длинноволновом приближении.

7. Отличительные свойства спектра магнонов в ферро- и антиферромагнетиках.

Глава 7

Влияние дефектов структуры на спектр элементарных возбуждений в кристалле

7.1. Типы дефектов структуры

При росте кристаллов как в природных, так и в искусственно созданных условиях никогда не образуется идеальная кристаллическая решетка в силу влияния реальных внешних условий и различных внутренних факторов. Нарушается периодичность расположения ее элементов. Периодичность решетки может нарушаться в обширных областях, у поверхности кристалла или вдоль границы зерен, вдоль линий дислокаций или около отдельных узлов решетки. В зависимости от их геометрии соответственно различают трехмерные или объемные дефекты, двумерные или поверхностные дефекты, одномерные или линейные дефекты, нульмерные или точечные дефекты кристаллической решетки [73,82]. Общей характерной чертой для них является способность связывать или высвобождать электроны или другие возбуждения кристаллической системы. Таким образом, дефекты структуры создают в решетке различные локализованные состояния. Основные типы дефектов структуры представлены наглядно на рис. 7.1.

Точечные дефекты - это локальные нарушения решетки в изолированных друг от друга точках пространства. Наиболее важные точечные дефекты структуры кристалла - это междоузельные атомы, вакансии, примеси атомов внедрения и замещения (рис. 7.2). Сюда же можно отнести и комплексы примесных атомов различных сортов, лишь бы они не нарушали общепринятого требования к размерам точечного дефекта - не более нескольких межатомных расстояний в любом направлении.

Наиболее простым видом точечных дефектов является вакансия - узел атомной решетки, в котором нет атома. Вакансии имеются во всех кристаллах, они зарождаются и исчезают под действием тепловых флуктуаций.



Рис. 7.1. Изображение основных типов дефектов структуры кристаллической решетки

Возможна и другая ситуация, когда, например, атом с поверхности переходит внутрь кристалла. Такой атом называют междоузельным. Он вызывает искажение кристаллической решетки. Атом из внутренней области решетки также может покинуть свой узел и, преодолев потенциальный барьер соседних атомов, перескочить в другую ячейку и занять положение между узлами решетки. Для такого процесса необходима достаточная энергия. В результате на месте ухода атома образуется вакансия, а на новом месте появляется междоузельный атом. Такая пара носит название дефекта по Френкелю. В ионных кристаллах точечные дефекты могут быть анионными и катионными (дефект Шоттки). Здесь электростатическая нейтральность кристалла сохраняется при определенном стехиометрическом соотношении между вакансиями анионов и катионов. Например, для RbF число вакансий Rb⁺ и F⁻ одинаково, а в Си₂О число вакансий ионов меди в два раза больше, чем у кислорода.

При выращивании кристаллов в них всегда присутствуют примеси, которые играют двоякую роль. В одних случаях хотелось бы чтобы их не было, так как примеси изменяют свойства основного материала в нежелательном направлении. В других - при-



Рис. 7.2. Типы точечных дефектов кристаллической решетки: междоузельный атом (1), вакансия (2), примесные атомы внедрения (3) и замещения (4)

меси специально вводят, чтобы получить необходимые свойства кристаллов, например, в процессе легирования полупроводников. Атомы примеси могут располагаться в решетке двумя способами: либо внедряться между узлами решетки, либо замещать атомы основного материала непосредственно в узлах. Примесь внедрения хорошо проникает в междоузлия, если размеры ее атомов небольшие. Так, атомы H, O, C, N легко образуют дефекты внедрения в металлах. Как при внедрении, так и замещении атомы примеси искажают кристаллическую решетку, приводя к возникновению внутренних напряжений. В реальных кристаллах всегда существуют примеси, попавшие в него в процессе роста кристалла. Так, например, наиболее чистые монокристаллы металлов содержат концентрацию примесей кислорода и азота на уровне нескольких нескольких атомов на миллион атомов кристалла.

Линейные дефекты - это дислокации. Впервые Тейлор Г. И. в 1934 г. для объяснения свойств пластической деформации кристаллов ввел понятие и дал математическую модель линейного дефекта - дислокации [205]. Согласно Тейлору, дислокация представляет собой край недостроенной атомной плоскости (экстраплоскости), обрывающейся внутри кристалла (рис. 7.3). Дис-



Рис. 7.3. Изображение краевой дислокации

локацию Тейлора принято называть краевой дислокацией. Такая дислокация обусловливает пластический сдвиг одной части кристалла относительно другой по плоскости скольжения в направлении, ортогональном линии дислокации. Существенно, что если атомная конфигурация, отвечающая дислокации, продвигается на расстояния, сравнимые или даже равные размерам кристалла, то каждый атом смещается лишь на расстояния, меньшие параметра решетки. Когда дислокация достигает поверхности кристалла, на последней образуется ступенька, а в объеме восстанавливается регулярное расположение атомов. Экспериментальное подтверждение модели Тейлора для краевой дислокации было получено с помощью электронной микроскопии в 1956 г.

Бюргерсом в 1939 г. была предложена модель прямолинейной дислокации другого типа - винтовой (рис. 7.4). Она также представляет собой границу области сдвига. Только в случае винтовой дислокации направление сдвига параллельно линии дислокации. При наличии винтовой дислокации параллельные в идеальной решетке атомные плоскости превращаются в геликоидальную поверхность [103].

Краевая и винтовая дислокации являются простейшими типами дислокаций. В общем случае граница области сдвига может быть криволинейной и, если зона сдвига располагается целиком внутри кристалла, дислокация представляет собой замкнутую петлю произвольной формы. Смещения атомов на отдельных участках вдоль такой дислокации являются различными.



Рис. 7.4. Изображение винтовой дислокации

Поверхностные дефекты - это наружные границы (поверхностные грани кристалла), и различные внутренние границы (границы зерен) в кристалле. Как и линейные дефекты они способны простираться в кристалле на миллионы межатомных расстояний. Отметим, что нарушения структурного порядка вводимые поверхностью кристалла могут быть обусловлены как структурными дефектами самой поверхности, так и адсорбированными на поверхности атомами и молекулами.

Самым естественным плоским дефектом является поверхность кристалла. Несомненно, физические характеристики вблизи поверхности отличаются от таковых в объеме кристалла [69]. Это отличие, как правило, захватывает несколько межатомных расстояний в глубину. Проблемы, связанные с влиянием поверхности, становятся все более актуальными по мере того, как в современных технологиях и, в частности, в электронике происходит переход от микронных размеров отдельных элементов к нанометровым. В случае, когда линейный размер такого элемента составляет десятки - сотни межатомных расстояний, относительная доля поверхностной области с измененными параметрами становится весьма заметной.

На практике часто имеют дело с поликристаллами. Например, все окружающие нас металлические изделия являются поликристаллическими: они состоят из отдельных зерен – кристаллов, размером единицы – десятки микрон. Ориентация кристаллической решетки меняется случайным образом от зерна к зерну.



Рис. 7.5. Границы зерен: a) модель высокоугловой границы; б) зеренная структура молибдена (x240); в) модель малоугловой границы

Поэтому физические свойства поликристалла могут быть изотропными несмотря на анизотропию свойств отдельного зерна. Границы зерен в поликристаллах и керамиках представляют собой плоские дефекты.

При росте большого кристалла оказывается, что он состоит из отдельных частей - кристаллитов, в которых кристаллическая решетка имеет различную ориентацию. Естественно, что граница между кристаллитами также является плоским дефектом. В зависимости от угла разориентации принято выделять малоугловые и высокоугловые границы (рис. 7.5). К первым относятся межзеренные границы с углом разориентации не более 5°. Если угол разориентации превышает 10°, то такие границы считаются высокоугловыми (при углах 5 - 10° границы относятся к среднеугловым). Для высокоугловых границ (рис. 7.5,а) достаточно убедительной математической модели не разработано и существующие представления о строении межзеренных границ носят в основном описательный характер. Считается, что ширина высокоугловой границы приближается к атомным размерам (порядка 1-3 атомных диаметров). Такая граница содержит относительно большие промежутки между атомами (повышенная рыхлость). Это является причиной повышенной диффузии по



Рис. 7.6. Изображение плоскости двойникования

границам зерен. Поскольку атомы на границах зерен находятся в неравновесном положении, то они имеют повышенную энергию по сравнению с атомами внутри зерна и, как следствие, активно вступают в химические реакции. Этим, например, объясняется повышенная протравливаемость границ зерен (рис. 7.5,6).

Достаточно надежная дислокационная математическая модель атомного строения межзеренной границы разработана для случая малоугловой разориентации зерен. Как видно из рисунка (рис. 7.5,в), по мере расхождения кристаллических решеток в образующемся зазоре появляются новые атомные плоскости. Поэтому малоугловую границу можно представить как ряд краевых дислокаций.

Еще один плоский дефект – плоскость двойникования изображена на рис. 7.6. Кристаллическая решетка по одну сторону плоскости двойникования представляет собой зеркальное изображение кристаллической решетки, находящейся по другую сторону плоскости. При этом плоскость двойникования не должна быть плоскостью зеркальной симметрии решетки кристалла. В противном случае кристаллическая решетка перейдет сама себя и никакого дефекта не возникнет. На рис. 7.6 изображен срез ромбической кристаллической решетки. Для кубических решеток кристаллические решетки по разные стороны плоскости двойникования совпали бы друг с другом.

Объемные трехмерные дефекты - это скопления вакансий, образующие пустоты, поры и каналы внутри кристалла; частицы, внедрившиеся в кристалл при его образовании (частицы растворителя, пузырьки газа); зародыши новой кристаллической фазы, возникающие при неравновесных условиях существования кристалла; микротрещины, раковины и т.п. Размеры объемных дефектов намного превышают размер отдельной вакансии или атома и составляют десятки, сотни и тысячи постоянных решетки.

Часто при выращивании кристаллов, содержащих атомы разных элементов, не удается соблюсти необходимого соотношения между элементами химического соединения (например, 1:1). Тогда внутри кристаллической решетки такого соединения, отвечающего искомому соотношению элементов 1:1, возникают объемные включения кристаллической решетки другого химического соединения, состоящего из тех же элементов, но в другом соотношении (например, 2:1).

Однако нас в этом разделе будет интересовать прежде всего вопрос: можно ли продолжать пользоваться концепцией элементарных возбуждений в решетках с дефектами структуры?

Мы покажем, что при достаточно низкой концентрации дефектов свойства элементарных возбуждений лишь незначительно модифицируются. Элементарные возбуждения и дефекты структуры кристалла в этом случае можно рассматривать совместно.

Кристаллы с низкой концентрацией дефектов $N_d r_0^3 \ll 1$, где r_0 - радиус взаимодействия дефектов, называются слабо неупорядоченными. В этом случае дефекты не взаимодействуют между собой и влияние отдельного дефекта на свойства кристалла можно рассматривать независимо от других дефектов, аддитивно учитывая при этом влияние всей системы дефектов на характеристики твердого тела.

При $N_d r_0^3 \gg 1$ возникают коллективные эффекты влияния всей системы дефектов на свойства твердого тела. Такие твердые тела получили название сильно неупорядоченных и в этом случае происходит сильная модификация свойств элементарных возбуждений в кристалле.

Особенности влияния дефектов структуры на физические свойства твердых тел при изменении концентрации дефектов рассмотрим на примерах легированных полупроводников и структурно неупорядоченных магнетиков.

Легированные полупроводники. Электронные свойства полупроводников при низких температурах определяются во многом имеющимися в них примесями. Примеси принято делить на донорные и акцепторные. Донорные примеси, находящиеся в кристалле, обладают свойством сравнительно легко ионизоваться. При этом примесный центр приобретает положительный заряд, а в зоне проводимости появляется электрон, который может участвовать в процессах переноса. С донорами связан электронный тип проводимости полупроводников. Если концентрация примесей мала, то при достаточно низкой температуре электрон возвращается на донорный атом и он становится нейтральным. Важнейшей характеристикой примеси является энергия связи, т. е. энергия, необходимая для перехода электрона с донорного уровня на дно зоны проводимости. На энергетической схеме полупроводника (рис. 7.7) энергии донорных уровней находятся в запрещенной зоне, при этом донорная примесь называется мелкой, если ее уровень близок к дну зоны проводимости, т. е. энергия связи электрона мала по сравнению с шириной запрещенной зоны. Мелкие примеси обладают особыми свойствами, допускающими их универсальное описание.

Акцепторная примесь обладает свойством захватывать электрон, принадлежащий кристаллу. При этом примесный центр заряжается отрицательно, а в валентной зоне появляется дырка. С наличием акцепторов связана дырочная проводимость полупроводников. При низких температурах дырка локализуется вблизи акцептора. Акцепторные уровни также находятся в запрещенной зоне полупроводника (см. рис. 7.7). Мелкими акцепторами называются такие акцепторы, уровни которых близки к вершине валентной зоны.

Окажется ли примесь донорной или акцепторной определяется соответствием валентности атома примеси и валентности замещаемого примесью собственного атома кристалла. При большей валентности атома примеси, чем у собственного атома кри-



Рис. 7.7. Зонная схема полупроводника: E_c , E_v - края зоны проводимости и валентной зоны. E_D , E_A - энергии донорных и акцепторных уровней

сталла, он становится донором, в обратном случае - акцептором. Заметим, что в многоатомных кристаллах характер примеси не является однозначным. Например, алюминий в арсениде галлия может оказаться и донором, и акцептором, в зависимости от того, замещает ли он атом галлия или атом мышьяка.

Будем для определенности говорить о донорах, хотя совершенно аналогичные рассуждения можно привести и для акцепторов. Близость донорного уровня ко дну зоны проводимости говорит о том, что избыточный электрон слабо связан с донорным центром и находится от него в среднем на большом расстоянии. Поэтому атомная структура примесного центра слабо влияет на состояние избыточного электрона, а удерживает электрон вблизи центра лишь положительный заряд иона примеси, который можно считать точечным. Характерный размер области локализации электрона r_0 вблизи мелкого примесного центра гораздо больше постоянной решетки. Поэтому, если разложить волновую функцию электрона на плоские волны, то в разложении важную роль будут играть волновые векторы, малые по сравнению с вектором обратной решетки. Это означает, что динамика электрона определяется не всем спектром его энергии, а лишь областью с волновыми векторами, близкими к точке, соответствующей дну зоны проводимости. Математическое выражение этих идей составляет содержание метода эффективной массы, который является основой электронной теории полупроводников и обсуждался нами в параграфе 4.2.

Принято говорить, что при конечной концентрации примесей одного сорта вместо примесного уровня возникает примесная зона, имеющая конечную энергетическую ширину. Однако пользоваться термином "примесная зона" следует с большими оговорками. В частности, примесная зона слабо легированного полупроводника не обладает самым важным свойством кристаллических зон: электрон, локализованный вблизи одного из примесных центров, не расплывается по всем центрам, из которых составлена зона. Его волновая функция остается локализованной. Тем не менее в научной литературе используют термин "примесная зона" для обозначения совокупности энергетических уровней, возникающих благодаря примесным центрам. Важнейшей характеристикой примесной зоны является плотность состояний. Она определяется как число уровней, попадающих в малый интервал энергий, отнесенное к этому интервалу и к объему системы. Следует иметь в виду, что в макроскопической системе плотность состояний является непрерывной функцией энергии в некотором интервале, даже если речь идет о примесной зоне, которая представляет собой набор дискретных уровней. Таким образом, плотность состояний не содержит информации, позволяющей отличить истинную зону от набора дискретных уровней, не связанных друг с другом и случайно разбросанных в энергетическом пространстве. В случае малой концентрации примесные зонные свойства в известном смысле являются фиктивными. Для слабо легированных полупроводников, когда области локализации электрона на атомах примеси с радиусом r_0 не перекрываются друг с другом $(N_d r_0^3 \ll 1)$, электронный спектр этой зоны характеризуется набором локализованных состояний.

С увеличением концентрации примесей при $N_d r_0^3 \ge 1$ возникает полоса делокализованных состояний. При этом зона, образованная примесями, заполнена не более чем на половину, поскольку каждая примесь дает (или забирает) один электрон, а каждый энергетический уровень в зоне двукратно вырожден по спину. Возникновение полосы делокализованных состояний при критической концентрации примеси N_{dc} носит пороговый характер и характеризуется осуществлением фазового перехода металлдиэлектрик [72,105]. Электронные состояния в диэлектрической фазе являются локализованными. Критическая концентрация примеси N_{dc} определяет так называемый порог перколяции носителей заряда в полупроводнике.

Для определения границы сильного и слабого легирования используют величину статической проводимости полупроводника при низких температурах. В сильно легированных полупроводниках эта проводимость носит металлический характер и слабо зависит от температуры, а в слабо легированных полупроводниках - активационный прыжковый характер и экспоненциально обращается в нуль при $T \to 0$. Концентрацию примесей N_c , при которой в слабо компенсированном полупроводнике (с концентрацией доноров сильно отличающейся от концентрации акцепторов) впервые появляется отличная от нуля проводимость при нулевой температуре, называют границей сильного и слабого легирования. Например, в Ge *p*-типа $N_c \simeq 10^{17}$ см⁻³. Заметим, что слабая компенсация упомянута в определении не случайно. При сильной компенсации переход металл - диэлектрик происходит при значительно больших концентрациях примесей. Кроме того, ряд важных тонкостей фазового перехода металл-диэлектрик связан с положением химического потенциала полупроводника в его энергетической структуре и, в частности, при его пересечении примесной зоны при изменении температуры и концентрации примеси. За деталями мы отсылаем к книге [105].

Структурно неупорядоченные магнетики. Переход из парамагнитного в магнитоупорядоченное состояние в кристалле характеризуется появлением на атомах среднего вектора магнитного момента. Как отмечалось в главе 6 в основе большинства моделей магнитного упорядочения лежит представление об обменной природе взаимодействия электронов частично заполненных электронных оболочек атомов, которое в простейшем случае описывается спиновой моделью Гейзенберга, гамильтониан которой имеет вид:

$$\hat{H} = -\sum_{i < j} J_{ij} \hat{\vec{S}}_i \hat{\vec{S}}_j, \qquad (7.1)$$

где J_{ij} - так называемый интеграл обменного взаимодействия для спинов ионов, находящихся в узлах *i* и *j* кристаллической решетки. Обменный интеграл для случая ферромагнитного упорядочения принимает положительные значения для ближайших магнитных ионов.

Несмотря на квантовомеханическую природу магнетизма при описании фазового перехода из парамагнитного состояния в маг-

нитоупорядоченное состояние можно использовать модели, в которых операторы спинов заменяются классическими векторами. Это обусловлено тем, что большинство магнитных фазовых переходов являются фазовыми переходами второго рода или переходами первого рода близкими ко второму. Природа таких фазовых переходов является флуктуационной [78], в которой квантовомеханическое представление спиновых переменных оказывается несущественной.

Классическая модель Изинга является простейшей и самой распространенной в статистической физике моделью описания взаимодействующих макроскопических систем и происходящих в них при определенных условиях фазовых переходов. С моделью Изинга связана богатая история. Модель была предложена Ленцем (1920 г.) и исследована его дипломником Изингом с целью изучения фазового перехода из парамагнитного состояния в ферромагнитное. Изинг рассчитал термодинамические свойства модели в одномерном случае и нашел (1925 г.), что в ней отсутствует фазовый переход. Однако в двумерном и трехмерном случаях модель Изинга действительно обнаруживает фазовый переход из парамагнитного в ферромагнитное состояние при температуре Кюри Т_с, связанной с появлением спонтанной намагниченности в решеточной системе из спинов при $T < T_c$ в отсутствие внешнего магнитного поля. Первое исследование ферромагнитных свойств двумерной решетки Изинга было выполнено Пайерлсом (1936 г.) и затем развито Крамерсом и Ванье (1941 г.). Они точно определили температуру фазового перехода $kT_c/J = 2/\ln(1+\sqrt{2}) = 2.269$, где J - обменный интеграл. Онсагер (1944 г.) [188] сделал следующий шаг в изучении статистической механики фазовых переходов, решив задачу о двумерной модели Изинга. Было показано, что точное вычисление свободной энергии приводит к существенному отличию поведения термодинамических величин в окрестности фазового перехода от того, которое предсказывается теориями, использующими приближенные методики, например метод среднего поля.

Важная роль статистической теории модели Изинга объясняется тем, что она находит применение при рассмотрении самых разнообразных магнитных и немагнитных систем. Сюда входят ферромагнетики, антиферромагнетики, ферримагнетики, бинарные смеси и сплавы, решеточная модель жидкости, адсорбция на



Рис. 7.8. Изображение спиновой конфигурации для разбавленной модели Изинга

поверхности и т.д. Поэтому статистика модели Изинга занимает видное место среди других вопросов статистической механики. Описание магнетиков с помощью модели Изинга оправдано в случае кристаллов с очень сильной анизотропией магнитных свойств - анизотропией типа "легкая ось".

В модели Изинга с узлами решетки связывают переменные S_i , принимающие два значения ± 1 и соответствующие направлениям спинов вдоль оси "легкого намагничения". Каждой конфигурации спиновых переменных соответствует энергия

$$H = -\sum_{i < j} J_{ij} S_i S_j. \tag{7.2}$$

Обычно исследуется случай взаимодействия ближайших соседей, когда $J_{i,i\pm 1}=J.$

Однако, возвращаясь к структурно неупорядоченным магнетикам, отметим, что для таких систем важно проводить четкое различие между "беспорядком" в состояниях спинов и в размещении их в решетке, а также во взаимодействии между ними. В общем случае будем считать, что структурный беспорядок в системе является "замороженным". Так, например, в разбавленном ферромагнетике "магнитные" и "немагнитные" атомы считаются размещенными по узлам решетки случайным образом и без пространственной корреляции в их распределении. При приготовлении образца такие дефекты не успевают прийти в термодинамическое равновесие с матрицей и как бы замораживаются в ней в виде некоторой конфигурации, несущей память о способе приготовления системы. Иначе говоря, считается, что вероятность заполнения спином данного узла остается постоянной, не завися ни от температуры спиновой системы, ни от заполнения других узлов. С другой стороны, функция распределения различных компонент спина по «магнитным» узлам определяется законами статистической механики и изменяется в зависимости от температуры *T*. На рис. 7.8 изображена спиновая конфигурация для плоской разбавленной модели Изинга. Гамильтониан разбавленной модели Изинга задается выражением

$$H = -\sum_{i < j} J_{ij} p_i p_j S_i S_j, \tag{7.3}$$

где случайные переменные p_i принимают значения 0 или 1, средние их значения < $p_i >= p$ определяют вероятность заполнения *i*-го узла спином и характеризуют спиновую концентрацию системы. Уже давно было понято, что критическая температура фазового перехода $T_c(p)$ монотонно падает с уменьшением концентрации магнитных атомов p и при некотором конечном значении $p_c^{(s)}$ значение $T_c(p_c^{(s)})$ обращается в нуль. На рис. 7.9 представлена зависимость $T_c(p)$ для разбавленного изинговского ферромагнетика. Пороговое значение спиновой концентрации $p_c^{(s)}$ называется порогом спиновой перколяции и существенно зависит от топологии окружающей решетки. $p_c^{(s)}$ является критической величиной концентрации узлов в задаче протекания по узлам рассматриваемой решетки [36]. Для кубической решетки значение $p_c^{(s)}\simeq 0.31$ в приближении учета взаимодействия ближайших соседей. При *p*^(s) в спиновой системе происходит геометрический фазовый переход с исчезновением протекающего спинового кластера, сопровождающийся исчезновением в системе дальнего магнитного порядка.

Отметим, что на рис. 7.9 кривая $T_c(p)$ поднимается сначала вертикально от порога протекания $p_c^{(s)}$. Однако она вскоре плавно приближается к прямой линии, проведенной из начала координат к точке перехода $T_c(p=1)$, отвечающей "чистой" си-



Рис. 7.9. Фазовая диаграмма для разбавленной модели Изинга как зависимости критической температуры $T_c(p)$ от спиновой концентрации p

стеме со спиновой концентрацией p = 1. Иначе говоря, в хорошем приближении можно положить

$$T_c(p) \simeq pT_c(p=1). \tag{7.4}$$

Для структурно неупорядоченных спиновых систем наряду с порогом спиновой перколяции $p_c^{(s)}$ можно ввести величину порога примесной перколяции $p_c^{(imp)} = 1 - p_c^{(s)}$, характеризующую появление при спиновых концентрациях $p_c^{(s)} протекающего кластера из примесных немагнитных атомов. В результате в данном интервале спиновых концентраций в системе сосуществуют два взаимопроникающих протекающих кластеров - спиновый и примесный. Фрактальные эффекты этих двух пронизывающих друг друга кластеров могут явиться причиной изменения характера поведения спиновой системы при переходе из области слабой структурной неупорядоченности с <math>p_c^{(imp)} в область сильной структурной неупорядоченности с <math>p_c^{(imp)} .$

Исследование критического поведения систем с замороженными дефектами структуры представляет большой теоретический и экспериментальный интерес. Большинство реальных твердых тел содержит замороженные дефекты структуры, присутствие которых влияет на характеристики систем и может сильно модифицировать поведение систем при фазовых переходах. Это приводит к возникновению новых сложных явлений в структурно неупорядоченных системах, обусловленных эффектами аномально сильного взаимодействия флуктуаций ряда термодинамических величин, когда любое возмущение, вносимое дефектами структуры даже при их низкой концентрации, может привести к сильному изменению состояния системы.

При изучении влияния структурного беспорядка на фазовые переходы второго рода возникают два вопроса: изменяются ли критические показатели, характеризующие аномальное поведение термодинамических и корреляционных функций от температуры, волновых векторов, частот, при разбавлении магнетика примесью немагнитных атомов, и если да, то являются ли новые критические показатели универсальными, т. е. независящими от концентрации дефектов структуры вплоть до порога перколяции. Ответ на первый вопрос был дан в работе [146], где показано, что критические индексы систем с замороженными дефектами структуры изменяются по сравнению с их "чистыми" аналогами, если критический показатель теплоемкости "чистой" системы положителен (критерий Харриса). Этому критерию удовлетворяют лишь трехмерные системы, чье критическое поведение описывается моделью Изинга. Исследованиям ренормгрупповыми методами, численными методами Монте-Карло и экспериментальным исследованиям критического поведения разбавленных изингоподобных магнетиков к настоящему моменту посвящено значительное число работ (см. обзор [101]). И если на вопрос о существовании нового класса универсальности критического поведения, который образуют разбавленные изингоподобные магнетики, уже получен положительный ответ, то вопросы о независимости асимптотических значений критических индексов от степени разбавления системы, мере влияния кроссоверных эффектов на эти значения, а также о возможности существования двух или более режимов критического поведения для слабо и сильно неупорядоченных систем остаются открытыми и горячо обсуждаются (см. монографии [83, 84]).

7.2. Влияние точечных дефектов структуры на спектр элементарных возбуждений в кристалле

В этом разделе мы будем интересоваться точечными дефектами структуры и их влиянием на спектр элементарных возбуждений и свойства твердого тела.

7.2.1. Влияние точечных дефектов структуры кристалла на зонную картину электронного спектра

Зонная теория заранее предполагает строгую периодичность структуры решетки. Эта периодичность нарушается дефектами. Рассмотрим отдельный дефект в периодическом в остальных отношениях потенциале.

В идеальном кристалле соответствующий гамильтониан одночастичных состояний определяется выражением

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) = \hat{H}_0(\vec{r} + n\vec{a}), \qquad (7.5)$$

где *а* - любой вектор решетки. Стационарные состояния

$$\hat{H}_0 \psi_{\alpha,\vec{k}}(\vec{r}) = \varepsilon_\alpha(\vec{k}) \psi_{\alpha,\vec{k}}(\vec{r})$$
(7.6)

соответствуют функциям Блоха

$$\psi_{\alpha,\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\vec{r}} u_{\alpha,\vec{k}}(\vec{r}),$$

где V = Nv - объем кристалла, содержащего N элементарных ячеек, $u_{\alpha,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\alpha,\vec{k}}(\vec{r} + n\vec{a})$. Функции $\psi_{\alpha,\vec{k}}(\vec{r})$, соответствующие энергии $\varepsilon_{\alpha}(\vec{k})$ и квазиимпульсу $\hbar \vec{k}$ с N дискретными значениями, полностью делокализованы, так как

$$|\psi_{\alpha,\vec{k}}(\vec{r})| = |\psi_{\alpha,\vec{k}}(\vec{r}+n\vec{a})|^2.$$

Предположим, что в некоторой точке решетки \vec{r}_0 находится дефект, который характеризуется локальным потенциалом $W(\vec{r} - \vec{r_0})$. Здесь $W(\vec{r} - \vec{r_0})$ - дополнительный потенциал внесенный дефектом. Для примесного атома в узле решетки, это - потенциал примеси минус потенциал замещенного атома решетки, поэтому $W(\vec{r} - \vec{r_0})$ может быть отрицательным или положительным. Электроны могут, следовательно, быть связаны на дефекте или отталкиваться им. Уравнение Шредингера, определяющее стационарные состояния кристалла с локальным нарушением периодичности принимает вид:

$$\left(\hat{H}_{0} + \hat{W}(\vec{r} - \vec{r}_{0})\right)\Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}).$$
 (7.7)

Разложим искомое решение по функциям Блоха $\psi_{\alpha,\vec{k}}$ изолированной энергетической полосы $\varepsilon_{\alpha}(\vec{k})$:

$$\Psi_{\alpha}(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}} \psi_{\alpha,\vec{k}}(\vec{r}).$$
(7.8)

Тогда получим систему N алгебраических уравнений, определяющих энергии кристалла с дефектом E, соответствующие $\varepsilon_{\alpha}(\vec{k})$ идеального кристалла:

$$[E - \varepsilon_{\alpha}(\vec{k})]C_{\vec{k}} - \sum_{\vec{k'}} W^{(\alpha)}_{\vec{k}\vec{k'}}C_{\vec{k'}} = 0, \qquad (7.9)$$

где $W_{\vec{k}\vec{k'}}^{(\alpha)} = \int \psi_{\alpha,\vec{k}}^* \hat{W}(\vec{r} - \vec{r}_0) \psi_{\alpha\vec{k'}}(\vec{r}) d^3\vec{r}.$

Если потенциал $\hat{W}(\vec{r} - \vec{r_0})$ отличен от нуля только в малом объеме v_0 , то, используя теорему о среднем, можно записать

$$W_{\vec{k}\vec{k'}}^{(\alpha)} \simeq \psi_{\alpha,\vec{k}}^*(\vec{r'}_0)\psi_{\alpha,\vec{k'}}(\vec{r'}_0)W_0v_0, \qquad (7.10)$$

где $W_0 v_0 = \int\limits_{v_0} W(\vec{r} - \vec{r_0}) d^3 \vec{r}, \quad \vec{r_0'}$ - некоторая точка, принадлежа-

щая объему v_0 . Далее будем отсчитывать расстояния от $\vec{r'}_0$, то есть полагая $\vec{r'}_0 = 0$. Тогда из уравнения (7.9) в соответствии с соотношениями (7.10) и (7.8) следует выражение для коэффициентов

$$C_{\vec{k}} = \frac{W_0 v_0 \psi^*_{\alpha, \vec{k}}(0) \Psi_{\alpha}(0)}{E - \varepsilon_{\alpha}(\vec{k})},$$
(7.11)

272



Рис. 7.10. Графическое решение уравнения (7.12)

которое будучи умноженным на $\psi_{\alpha,\vec{k}}(0)$ и просуммированным по векторам \vec{k} приводит к уравнению

$$\frac{1}{W_0 v_0} = \frac{b}{V} \sum_{\vec{k}} \frac{1}{E - \varepsilon_\alpha(\vec{k})},\tag{7.12}$$

где

$$\frac{b}{V} \simeq |\psi_{\alpha}(0)|^2 = \frac{|u_{\alpha}(0)|^2}{V}.$$

Данное уравнение определяет новые энергетические уровни. Так как \vec{k} принимает N значений, то в результате имеем алгебраическое уравнение N-ой степени для энергий E электронных состояний в кристалле с дефектом, которое имеет N корней.

Пусть $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \cdots \varepsilon_{N-1}$ - последовательно возрастающие дискретные значения энергии электронных состояний для зоны идеального кристалла. Тогда функция

$$\Phi(E) \equiv \frac{b}{V} \sum_{\vec{k}} \frac{1}{E - \varepsilon_{\alpha}(\vec{k})}$$
(7.13)

имеет вид, представленный на рисунке 7.10. Корни уравнения определяются точками пересечения кривых $\Phi(E)$ с горизонтальными прямыми $1/W_0v_0$. При $W_0v_0 < 0$ все уровни E_l , кроме ниж-



Рис. 7.11. Изображение эффекта отщепления уровня с энергией *E* (7.16) от энергетической зоны как функции эффективного потенциала дефекта *W*₀

него, практически не изменяются, претерпевая смещение примерно на одинаковую величину, так как они расположены между близкими невозмущенными уровнями $\varepsilon_{\alpha}(k_l) < E_{l+1} < \varepsilon_{\alpha}(k_{l+1})$. Уровень же E_0 отщепляется от нижнего края зоны. При $W_0 v_0 > 0$ отщепляется от зоны верхний уровень. Величина отщепления тем больше, чем больше $|W_0| \sim |W(\vec{r} - \vec{r}_0)|$.

Для получения аналитических характеристик отщепленного уровня рассмотрим для простоты одномерный кристалл с Nатомами и расстояниями a между ними. Тогда $k_l = 2\pi l/(Na)$, $l = 0, \pm 1, \dots \pm N/2$. Пусть $\varepsilon_{\alpha}(k_l) = \varepsilon_0 + \Delta(1 - \cos k_l a)$, где ε_0 - дно зоны проводимости, $\Delta > 0$ - ширина зоны проводимости. Тогда

$$\Phi(E) = \frac{b}{\triangle Na} \sum_{k} \frac{1}{A(E) + \cos k_l a},$$
(7.14)

где $A(E) = (E - \varepsilon_0 - \Delta) / \Delta.$

Переходя в (7.14) от суммирования к интегрированию $\Sigma \Rightarrow$

 $\frac{Na}{2\pi} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{\frac{\pi}{a}} \cdots dk$, получим

$$\Phi(E) = \frac{b}{2\pi\Delta} \int_{-\pi/a}^{\pi/a} \frac{dk}{A(E) + \cos ka} =$$

$$= \frac{b}{2\pi a\Delta} \int_{0}^{2\pi} \frac{dx}{A(E) + \cos x} = \frac{b}{a\Delta} \frac{A(E)}{|A(E)|} \frac{1}{\sqrt{A^2(E) - 1}}$$
(7.15)

при |A(E)|>1. Подставляя (7.15) в (7.12) с заменой v_0 на $a_0,$ получим

$$\left(\frac{1}{W_0 a_0}\right)^2 = \frac{b^2}{a^2 \triangle^2} \left[\frac{(E - \varepsilon_0 - \triangle)^2}{\triangle^2} - 1\right]^{-1},$$

и в итоге

$$E = \varepsilon_0 + \Delta \left[1 + \frac{W_0}{|W_0|} \sqrt{1 + \left(\frac{bW_0 a_0}{\Delta a}\right)^2} \right].$$
(7.16)

Из данного выражения (7.16) следует, что при $W_0 < 0$ отщепляется нижний уровень с $E < \varepsilon_0$ и тем сильнее, чем больше ширина зоны проводимости \triangle и отношение $(bW_0a_0/\triangle a)$; при $W_0 > 0$ отщепляется верхний уровень (рис. 7.11).

Перейдем к вычислению волновой функции отщепленного уровня. Подставим выражение (7.11) для C_k в (7.8) и для одномерного случая при $u_{\alpha,\vec{k}}(z) \approx u_{\alpha}(0)$ получим

$$\Psi_{\alpha}(z) = B \sum_{\vec{k}} \frac{e^{ikz}}{A(E_0) + \cos ka}.$$
 (7.17)

Заменяя в (7.17) сумму интегралом, имеем

$$\Psi_{\alpha}(z) = B' \int_{0}^{2\pi} \frac{e^{ix(z/a)}}{A(E_0) + \cos x} dx \sim$$

$$\sim \frac{1}{\sqrt{A^2(E_0) - 1}} \left(\sqrt{A^2(E_0) - 1} - |A(E_0)| \right)^{z/a}$$
(7.18)



Рис. 7.12. График волновой функции $\Psi_{\alpha}(z)$, локализованной на дефекте, находящимся в т. z = 0

при $|A(E_0)| > 1.$

Поведение $\Psi_{\alpha}(z)$ для случая $|A(E_0)| = 2$ изображено на рисунке 7.12. Таким образом, в состоянии с энергией E_0 электрон оказывается локализованным в области нарушения периодичности решетки. Такие состояния называются локализованными.

7.2.2. Влияние дефектов структуры на колебания решетки

Подобно электронным состояниям зонной модели, состояния в колебательном спектре решетки модифицируются изолированными дефектами. Рассмотрим влияние точечных дефектов на простом примере линейной цепочки атомов, разделенных расстоянием a, с массой M. Учтем взаимодействие только ближайших соседей, характеризующихся упругой постоянной γ . Для идеальной цепочки мы уже получали спектр колебаний атомов в гармоническом приближении с потенциальной энергией $V = \frac{\gamma}{2} \sum_{n} (\xi_n - \xi_{n-1})^2$, характеризующихся частотой

$$\omega_q = 2\sqrt{\frac{\gamma}{M}} \left| \sin \frac{qa}{2} \right| = \omega_0 \left| \sin \frac{qa}{2} \right|,$$

где $\omega_0 = 2\sqrt{\gamma/M}$ - верхняя граничная частота, $\omega_q \leq \omega_0$.

Предположим теперь, что атом в узле n=0 имеет отличную от M массу $M_0=M(1-\varepsilon)$ с $\varepsilon\leq 1$. Тогда уравнения колебаний примут вид

$$M_0 \ddot{\xi}_0 = \gamma(\xi_1 + \xi_{-1} - 2\xi_0), \quad n = 0,$$

$$M \ddot{\xi}_n = \gamma(\xi_{n+1} + \xi_{n-1} - 2\xi_n), \quad n \neq 0.$$
(7.19)

Эти уравнения можно записать обобщенно в следующем виде:

$$M\ddot{\xi}_{n} - \gamma(\xi_{n+1} + \xi_{n-1} - 2\xi_{n}) = M\varepsilon\ddot{\xi}_{0}\delta_{n,0}.$$
 (7.20)

Полагая $\xi_n(t) \sim e^{-i\omega t}$, имеем

$$-\omega^2 M \xi_n - \gamma (\xi_{n+1} + \xi_{n-1} - 2\xi_n) = -M \varepsilon \omega^2 \xi_0 \delta_{n,0} \equiv F_n.$$
(7.21)

Данное уравнение можно рассматривать как уравнение движения для идеальной цепочки при наличии внешней силы $F_n = -M\varepsilon\omega^2\xi_0\delta_{n,0}$. Совершая преобразование к коллективным переменным

$$\xi_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{q}} A_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\vec{a}n}, \quad F_n = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{q}} F_{\vec{q}} e^{i\vec{q}\vec{a}n},$$

получаем

$$-\omega^2 M A_{\vec{q}} + 4\gamma \sin^2(\frac{\vec{q}\vec{a}}{2})A_{\vec{q}} = F_{\vec{q}}.$$

Откуда следует, что

$$A_{\vec{q}} = \frac{F_{\vec{q}}/M}{\omega_q^2 - \omega^2}.$$

Домножим данное соотношение на $\frac{1}{\sqrt{N}}e^{i\vec{q}\vec{a}m}$ и просуммируем по \vec{q} при использовании $F_{\vec{q}} = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{n}F_{n}e^{-i\vec{q}\vec{a}n}$, в результате получим

$$\xi_m = \frac{1}{NM} \sum_{\vec{q},n} \frac{F_n e^{i\vec{q}\vec{a}(m-n)}}{\omega_q^2 - \omega^2}.$$
 (7.22)

Используя в (7.22) $F_n = -M \varepsilon \omega^2 \xi_0 \delta_{n,0}$ и полагая m = 0, получим уравнение

$$\frac{\omega^2}{N} \sum_{\vec{q}} \frac{1}{\omega^2 - \omega_q^2} = \frac{1}{\varepsilon}.$$
(7.23)



Рис. 7.13. Графическое решение уравнения (7.23)

Это уравнение имеет такую же структуру, как и уравнение (7.12) для стационарных электронных уравнений в кристалле с дефектом. Оно также может быть решено графически (рис. 7.13).

При $\omega < \omega_0$, что соответствует $\varepsilon < 0$, обнаруживается лишь слабое смещение спектра колебаний по сравнению со спектром идеальной цепочки.

Особенностью колебаний в кристалле с дефектом является возможность колебаний с $\omega > \omega_0$ при $\varepsilon > 0$, то есть при $M_0 < M$. Видно, что при этом происходит отщепление решения от области с $0 \le \omega_q \le \omega_0$.

Полученное соотношение (7.23) легко обобщается на случай трехмерного кубического кристалла. При этом необходимо лишь учесть наличие трех акустических ветвей колебаний.

Исследование зависимости смещений ξ_n от n в виде $\xi_n = A\lambda^n + B\lambda^{-n}$ показывает, что для $\omega < \omega_0 \lambda \sim e^{i\alpha}$ с $\alpha = qa$, λ является комплексным. Тогда решения уравнений (7.19) представляют собой плоские волны $\xi_n = Ae^{i\vec{q}\vec{a}n} + Be^{-i\vec{q}\vec{a}n}$ или $\xi_n = C\cos(|n|qa - \delta)$, где tg $\delta = \varepsilon$ tg $\frac{qa}{2}$. Эти решения демонстрируют незначительные изменения по сравнению с решениями для идеальной цепочки в виде появления дополнительной фазы колебаний δ в смещениях атомов.



Рис. 7.14. Изображение эффекта локализации смещений ξ_n на дефекте, находящемся в узле решетки с n = 0

Однако для $\omega > \omega_0 \lambda$ - действительно и отрицательно ($\lambda = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1}, \, \omega^2 = \frac{\omega_0^2}{1 - \varepsilon^2}$). Анализ показывает, что

$$\xi_n = \xi_0 (-1)^n \left(\frac{1-\varepsilon}{1+\varepsilon} \right)^{|n|}, \tag{7.24}$$

то есть соседние атомы колеблются в противоположных направлениях. Смещения убывают с увеличением |n|, то есть колебание является локализованным (рис. 7.14). Локализованные колебания возникают при $\omega > \omega_0$ для $\varepsilon > 0$ и, следовательно, при $M_0 < M$.

В решетке с несколькими атомами в элементарной ячейке существуют акустические и оптические колебания. Для оптической ветви локализованные колебания в дефектных кристаллах имеют место не только для частот, больших верхней частоты, но и в энергетической щели между акустическими и оптическими ветвями.

Наряду с локализованными электронами, фононами, возможны и другие локализованные элементарные возбуждения - локализованные магноны, плазмоны, экситоны.

Определение зависимости смещений ξ_n от n для кристалла с дефектом

Предполагая зависимость $\xi_n(t) \sim e^{-i\omega t}$ и подставляя ее в уравнения колебаний (7.19) получаем систему уравнений

$$\xi_{1} + \xi_{-1} + \left[\frac{4\omega^{2}}{\omega_{0}^{2}}(1-\varepsilon) - 2\right]\xi_{0} = 0,$$

$$\xi_{n+1} + \xi_{n-1} + \left(\frac{4\omega^{2}}{\omega_{0}^{2}} - 2\right)\xi_{n} = 0.$$
(7.25)

Ищем решение системы в виде $\xi_n = A\lambda^n + B\lambda^{-n}$. В результате получаем уравнения для параметра λ

$$\begin{cases} \lambda^2 + \lambda \left[4\frac{\omega^2}{\omega_0^2} (1-\varepsilon) - 2 \right] + 1 = 0, \\ \lambda^2 + \left(4\frac{\omega^2}{\omega_0^2} - 2 \right) \lambda + 1 = 0. \end{cases}$$
(7.26)

Для неискаженной решетки возможны лишь решения с $\omega < \omega_0$, тогда λ становится комплексным. Если записать $\lambda \sim e^{i\alpha}$, то решение уравнения - плоские волны с $\omega = \omega_0 |\sin \frac{qa}{2}|$ с $\alpha = qa$.

Для возмущенной решетки ограничимся сначала областью $\omega < \omega_0$. Всегда можно построить общее решение из двух стоячих волн: одной симметричной $\xi_n = \xi_{-n}$, а другой антисимметричной с $\xi_n = -\xi_{-n}$. Во втором случае возмущающий атом при n = 0 покоится. Это решение не изменяется возмущением. Следовательно, рассматриваем лишь решение с $\xi_n = \xi_{-n}$. Для него можно записать $\xi_n = Ae^{iqa|n|} + Be^{-iqa|n|}$ и тогда уравнение принимает вид:

$$\frac{Ae^{iqa} + Be^{-iqa}}{A+B} + \left[2\frac{\omega^2}{\omega_0^2}(1-\varepsilon) - 1\right] = 0.$$
(7.27)

Пусть $A = Ce^{-i\delta}/2$, $B = Ce^{i\delta}/2$, тогда получаем $\xi_n = C\cos\left(|n|qa-\delta\right)$ и tg $\delta = \varepsilon$ tg $\frac{qa}{2}$. Это означает лишь незначительное изменение по сравнению с решениями для невозмущенной цепочки.

Рассмотрим решения при $\omega > \omega_0$. Тогда λ действительно и отрицательно. Одно из двух решений меньше единицы, а другое больше единицы (обратная величина). Оба решения дают одина-ковый результат при перестановке А и В. Можно, следовательно,

ограничиться одним решением и выбрать в качестве него отрицательное λ с $|\lambda| < 1$. Тогда $\xi_n = A\lambda^n$ для n > 0 и $\xi_n = B\lambda^{-n}$ для n < 0.

Если исключить смещение ξ_0 из уравнений движения (7.25) для ξ_n с n = 1 и n = -1, то остается соотношение между смещениями ξ_2 , ξ_1 , ξ_{-1} , ξ_{-2} . При использовании $\xi_n = A\lambda^n$ с n > 0 и $\xi_n = B\lambda^n$ с n < 0, можно найти, что A = B. Тогда из уравнения

$$\xi_1 + \xi_{-1} + \left[4\frac{\omega^2}{\omega_0^2}(1-\varepsilon) - 2\right]\xi_0 = 0$$

получается

$$2\lambda + 4\frac{\omega^2}{\omega_0^2}(1-\varepsilon) - 2 = 0.$$

С использованием уравнения

$$\lambda^2 + \lambda \left[4 \frac{\omega^2}{\omega_0^2} - 2 \right] + 1 = 0$$

можно исключить ω и получить уравнение

$$(\lambda - 1) \left[2 - \frac{\lambda - 1}{\lambda} (1 - \varepsilon) \right] = 0,$$

дающее $\lambda = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1}$. Тогда

$$\omega^{2} = \frac{\omega_{0}^{2}}{1 - \varepsilon^{2}}, \quad \xi_{n} = \xi_{0} (-1)^{n} \left(\frac{1 - \varepsilon}{1 - \varepsilon}\right)^{|n|}.$$
 (7.28)

Это решение описывает колебание, в котором соседние атомы колеблются в противоположных направлениях и амплитуды колебаний убывают с увеличением |n|. Колебание является локализованным.

7.2.3. Влияние дефектов структуры на диффузию и ионную проводимость в кристаллах

Кинетика дефектов кристаллической решетки является принципиально важной при рассмотрении вопроса о явлениях диффузии и ионной проводимости, т.к. в идеальном кристалле эти процессы были бы невозможны. Дефекты занимают в кристаллах положения равновесия, соответствующие потенциальным ямам в узлах или в междоузлиях кристаллической решетки. Кинетика дефектов заключается в актах их перескока из одного положения равновесия в соседнее. Рассмотрим вопрос определения вероятности отдельного перескока, откуда затем могут быть получены параметры, определяющие диффузию и ионную проводимость.

В качестве модели рассмотрим кристалл с кубической структурой положений равновесия дефектов (для определенности, дефектов внедрения). Пусть длина кристалла L = Na в направлении оси x, где a - расстояние между двумя потенциальными ямами (x_0 , x_1) в направлении оси x. Поставим вопрос о числе дефектов, прошедших за время dt через плоскость x = x', расположенную между двумя плоскостями x_0 и x_1 . Если в среднем в потенциальных ямах в каждой плоскости имеется m дефектов, то это число равно mwdt, где w - вероятность отдельного перескока.

Функцию Гамильтона для внедренного атома и окружающих его ионов решетки можно записать в следующем обобщенном виде:

$$H = \frac{p^2}{2M} + T(P) + \Phi(\vec{r}, Q), \qquad (7.29)$$

где \vec{r} , \vec{p} и M - соответственно, координата, импульс и масса внедренного атома, Q и P - обозначают совокупность обобщенных координат и импульсов ионов решетки, T - кинетическая энергия ионов решетки, Φ - потенциальная энергия всей решетки.

В течение времени dt плоскость x = x' пересекут слева направо все те внедренные атомы, которые имеют $v_x > 0$ и находятся слева от x' на расстоянии $dx = v_x dt$. Число таких атомов равно

$$dn = ndx \frac{\int e^{-\frac{H}{kT}} dp_y dp_z dy dz d^s P d^s Q}{\int e^{-\frac{H}{kT}} d^3 \vec{p} d^3 \vec{r} d^s P d^s Q},$$

где *n* = *Nm* - полное число дефектов внедрения. Проводя инте-

грирование по всем $v_x > 0$, получим

$$mwdt = dt \int_{0}^{\infty} dp_{x} nv_{x} \frac{\int e^{-\frac{H}{kT}} dp_{y} dp_{z} dy dz d^{s} P d^{s} Q}{\int e^{-\frac{H}{kT}} d^{3} p d^{3} r d^{s} P d^{s} Q} =$$
$$= ndt \frac{\int e^{-\frac{\Phi}{kT}} dy dz d^{s} Q \int_{0}^{\infty} \frac{p_{x}}{M} e^{-\frac{p_{x}^{2}}{2MkT}} dp_{x}}{\int e^{-\frac{\Phi}{kT}} d^{3} \vec{r} d^{s} Q \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_{x}^{2}}{2MkT}} dp_{x}}.$$
(7.30)

Определим среднюю потенциальную энергию V(x) посредством равенства

$$e^{-\frac{V(x)}{kT}} = \int e^{-\frac{\Phi}{kT}} dy dz d^s Q \tag{7.31}$$

и, следовательно, получим для вероятности перескока дефекта \boldsymbol{w} выражение

$$w = \frac{e^{-\frac{V(x')}{kT}}}{\frac{1}{N} \int e^{-\frac{V(x)}{kT}} dx} \left(\frac{kT}{2\pi M}\right)^{1/2}.$$
 (7.32)

Функция V(x) периодична с периодом, равным расстоянию между ямами *a*. Интеграл по *x* в *w* является, следовательно, интегралом по отрезку между x_0 и x_1 , взятым *N* раз.

Если высота потенциального барьера между x_0 и x_1 велика по сравнению с kT, то можно разложить V(x) в ряд по $x - x_0$ и ограничиться квадратичным слагаемым:

$$V(x) = V(x_0) + \frac{K}{2}(x - x_0)^2 + \cdots$$

Интегрирование тогда выполняется

$$\frac{1}{N} \int e^{-\frac{V(x)}{kT}} dx = \left(\frac{2\pi kT}{K}\right)^{1/2} e^{-\frac{V(x_0)}{kT}}.$$

В результате

$$w = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{M}} e^{-\frac{\triangle V}{kT}},$$

где $\Delta V = V(x') - V(x_0)$. Вводя коэффициент $K = M\omega^2$, где ω -частота колебаний дефекта вдоль оси x в потенциальной яме

$$V(x) = V(x_0) + \frac{K}{2}(x - x_0)^2,$$
283

получим

$$w = \nu \exp\left(-\frac{\triangle V}{kT}\right),\tag{7.33}$$

где *v* - частота колебаний.

В равновесном состоянии в каждом направлении имеет место одинаковое число переходов. Под действием постоянного электрического поля дефекты, если они заряжены, начинают двигаться в преимущественном направлении по полю при их положительном заряде и против поля при их отрицательном заряде. Подвижность заряженных дефектов в электрическом поле можно получить, если предположить, что электрическое поле меняет только высоту потенциального барьера ΔV . Если дефект положительно заряжен с зарядом q = eZ, то высота барьера становится ниже на величину eZEa/2, если заряд движется по полю, и выше на ту же величину для заряда движущегося против поля.

Вводя согласно дифференциальному закону Ома плотность тока ионов во внешнем электрическом поле, получим выражение для ионной проводимости кристаллов в виде

$$\vec{j} = qn\langle \vec{v} \rangle = \sigma \vec{E}, \quad \sigma = qn \frac{\langle \vec{v} \rangle}{\vec{E}} = qn\mu,$$
 (7.34)

где $\mu = \langle \vec{v} \rangle / \vec{E}$ - подвижность носителей заряда.

Разность между вероятностями перескока дефекта по и против направления поля, умноженная на длину прыжка a, определит среднюю скорость дефекта $\langle \vec{v} \rangle = (w_{\rightarrow} - w_{\leftarrow})a$. Подвижность получается отсюда делением средней скорости дефекта на величину напряженности электрического поля E. В результате

$$\mu = \frac{w_{\rightarrow} - w_{\leftarrow}}{E} a = \frac{\nu a}{E} e^{-\frac{\triangle V}{kT}} \left[e^{\frac{eZaE}{2kT}} - e^{-\frac{eZaE}{2kT}} \right] \simeq \frac{eZa^2}{kT} w. \quad (7.35)$$

Подвижность дефектов кристаллической решетки определяет и ионную проводимость в постоянном электрическом поле $\sigma = Zen\mu$, где n - концентрация дефектов. Таким образом, связанный с ионной проводимостью перенос заряда и массы обусловлен либо дефектами внедрения, либо миграцией вакансий.

Диффузия в твердых телах также связана прежде всего с миграцией дефектов решетки. Описание диффузии дефектов можно осуществить, применяя теорию медленных процессов из физической кинетики [63], приводящую к уравнению Фоккера-Планка:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \Big(\langle \vec{v}_x \rangle n(x) \Big) + D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}, \tag{7.36}$$

где $\langle v_x \rangle = (w_{\rightarrow} - w_{\leftarrow})a$ - средняя дрейфовая скорость, которая отлична он нуля только во внешнем поле, $D = \int x^2 w(x) dx$.

7.3. Локализованные состояния и поверхностные элементарные возбуждения

Поверхности зерен и поверхности кристалла являются двумерными дефектами кристаллической структуры. Локализованные состояния могут встречаться и на таких дефектах. Однако имеется и важное отличие во влиянии поверхности на свойства элементарных возбуждений по сравнению с точечными дефектами [69]. Поверхность кристалла представляет собой двумерное периодическое расположение атомов. Следовательно, можно определить элементарные возбуждения, которые локализованы в узкой области в направлении нормали к поверхности, но распространяются вдоль поверхности. Мы рассмотрим элементарные возбуждения (квазичастицы и коллективные возбуждения), локализованные в поверхностных состояниях. Аналогично элементарным возбуждениям, возникающим в объеме кристалла, можно ввести поверхностные фононы, поверхностные поляритоны как коллективные возбуждения поверхностного слоя, а также поверхностные плазмоны как коллективные возбуждения электронного газа вблизи поверхности.

Периодическая структура поверхности либо та же самая, что и структура внутри тела - идеальная поверхность, либо она сверхструктура, созданная перегруппировкой атомов поверхности. Если поверхность покрыта адсорбированным слоем, она также может иметь структуру, отличную от кристаллической структуры внутри твердого тела. Если адсорбированный слой покрывает поверхность не полностью или если поверхность локально искажена, могут появляться локальные поверхностные состояния - они соответствуют состояниям, локализованным вблизи точечных дефектов.

7.3.1. Влияние поверхности на электронный спектр. Электронные поверхностные состояния

Рассмотрим упрощенную модель идеализированной поверхности. Пусть периодический потенциал полубесконечного кристалла занимает полупространство с z < 0. В полупространстве с z > 0, соответствующем вакууму, пусть потенциал постоянен и равен V_0 . Поверхность представляет, таким образом, резкий переход между строгой периодической решеткой и вакуумом. Сделаем, кроме того, следующие допущения: будем рассматривать потенциал решетки как слабое возмущение, используя, таким образом, приближение почти свободных электронов; сведем задачу к одномерной модели, вводя периодический потенциал V(z) = V(z+na) для z < 0, $V(z) = V_0$ для z > 0, a - постоянная решетки.

Сначала решается уравнение Шредингера для одномерной задачи

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dz^2} + V(z)\right]\psi(z) = E\psi(z) \tag{7.37}$$

отдельно для z > 0 и z < 0, затем решения для $\psi(z)$ "сшиваются" при z = 0 из условия непрерывности волновой функции и ее производной.

Вакууму с $V(z) = V_0$ для z > 0 соответствуют только решения уравнения Шредингера, убывающие с возрастанием z:

$$\psi = A \exp\left[-z\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)}\right].$$
(7.38)

Для z < 0 воспользуемся приближением почти свободных электронов для движения электрона в одномерном периодическом потенциале V(z) = V(z+na). Т.к. потенциал периодичен, он может быть разложен в ряд Фурье: $V(z) = \sum_n V_n \exp(i2\pi nz/a)$. Член с n = 0 есть среднее значение потенциала, и мы полагаем его равным нулю. Энергия электрона в нулевом приближении равна $E^{(0)} = \hbar^2 k^2 / 2m$ с волновой функцией $\psi_k(z) = \frac{1}{\sqrt{a}} \exp(ikz)$. Исходное энергетическое состояние дважды вырождено для k и -k. Поэтому волновую функцию нулевого приближения надо искать в виде линейной комбинации плоских волн: $\psi^{(0)}(k, z) =$ $= \alpha \psi_k(z) + \beta \psi_{-k}(z)$. Матричные элементы оператора возмущения, роль которого играет V(z), характеризуются тем, что $V_{k,k'}$ =< $k'|V(z)|k> = V_n \delta_{k,k'+g}$, где $g = 2\pi n/a$ - вектор обратной решетки. С учетом того, что |k| = |k' + g|, волновую функцию нулевого приближения, будем искать в виде:

$$\psi^{(0)}(k,z) = \alpha \exp(ikz) + \beta \exp\left[i\left(k - \frac{2\pi}{a}\right)z\right].$$
 (7.39)

Тогда система уравнений для определения неопределенных множителей α и β , а также собственных значений энергии электрона в первом порядке теории возмущений будет характеризоваться выражениями:

$$\begin{cases} \left[\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E(k)\right] \alpha + \beta V_1 = 0, \\ \alpha V_1^* + \beta \left[\frac{\hbar^2}{2m} \left(k - \frac{2\pi}{a}\right)^2 - E(k)\right] = 0. \end{cases}$$
(7.40)

Введем параметры $\varepsilon = k - \frac{\pi}{a}$ и $\gamma = \frac{\hbar^2 \pi \varepsilon}{ma|V_1|}$. Тогда из (7.40) получим

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + |V_1| \left(-\gamma \pm \sqrt{1+\gamma^2}\right),$$
 (7.41)

$$\psi(k,z) = B\left[\exp\left(i\frac{\pi z}{a}\right) + \frac{|V_1|}{V_1}\left(-\gamma \pm \sqrt{1+\gamma^2}\right)\exp\left(-i\frac{\pi z}{a}\right)\right]e^{i\varepsilon z}.$$
(7.42)

Для действительных ε выражение (7.41) задает энергетические зоны состояний электрона (рис. 7.15,а), типичные для приближения почти свободных электронов с использованием одномерного периодического потенциала: парабола E(k) для свободных электронов искажена вблизи границы зоны Бриллюэна, зоны разделяются возникающей энергетической щелью. Волновые функции (7.38) и (7.42) могут быть "сшиты" друг с другом для произвольного значения E. В полупространстве z < 0 для этого необходимы два решения $\psi(k, z)$ и $\psi(-k, z)$, линейная комбинация которых сшивается с вакуумными решениями. Энергетические зоны бесконечной решетки в таком случае, исключая малые поправки, остаются неизменными.

Наряду с зонами имеются также решения, локализованные на поверхности. Так как (7.42) является решением только в полупространстве z < 0, то параметр ε может быть также и мнимым. Для $\varepsilon = -iq$ с действительным и положительным q появляются решения, которые экспоненциально убывают в кристалле. Так


Рис. 7.15. Участок зонной структуры для одномерного периодического потенциала с постоянной решетки *а* в приближении почти свободных злектронов

при $\gamma = i \sin(2\delta) = -i(\hbar^2 \pi/ma |V_1|) q$ находим из выражения (7.42)

$$\psi(k,z) = C\left[\exp\left[i\left(\frac{\pi z}{a} \pm \delta\right)\right] \pm \frac{|V_1|}{V_1} \exp\left[-i\left(\frac{\pi z}{a} \pm \delta\right)\right]\right] e^{qz}.$$
(7.43)

Энергия, соответствующая этому решению, имеет вид

$$E(q) = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\left(\frac{\pi}{a}\right)^2 - q^2 \right] \pm |V_1| \left[1 - \left(\frac{\hbar^2 \pi q}{ma|V_1|}\right)^2 \right]^{1/2}.$$
 (7.44)

Она является действительной для $0 \le q \le q_{max} = ma|V_1|/\pi\hbar^2$. Для q = 0 получаются решения

$$\psi(k,z) = C \left[\exp\left(i\frac{\pi}{a}z\right) \pm \frac{|V_1|}{V_1} \exp\left(-i\frac{\pi}{a}z\right) \right],$$

$$E(q) = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\pi}{a}\right)^2 \pm |V_1|$$
(7.45)

с $\psi(k,z) \sim \cos(\pi z/a)$ для $V_1 > 0$ и $\psi(k,z) \sim \sin(\pi z/a)$ для $V_1 < 0$, которые соответствуют энергиям двух краев зоны, т.е. нижнее

собственное значение связывают с синусоидальной функцией, а верхнее - с косинусоидальной функцией.

Для "сшивания" решений (7.38) для z > 0 и (7.43) для z < 0в нашем распоряжении имеются два свободных параметра - отношение коэффициентов A и C и энергия E. Оба этих параметра определяются условиями непрерывности волновой функции и ее производной при z = 0.

Мы получаем, таким образом, следующий результат: в то время как решения уравнения Шредингера с действительным k соответствуют обычным решениям для зон, возможны решения для мнимого k, которые убывают с удалением от поверхности. Соответствующие значения энергии, согласно (7.44), лежат в энергетической щели между зонами (рис. 7.15,6). Одно из этих решений может быть "сшито" с решением для внешнего пространства. Оно представляет собой состояние, в котором электрон локализован в узкой области у поверхности. Это - искомое поверхностное состояние.

Более серьезный анализ показывает, что "сшивание" возможно только для $V_1 > 0$. Таким образом, в этой модели поверхностные состояния могут существовать, но не в каждом случае.

В одномерной модели поверхностное состояние имеет дискретный уровень в энергетической щели. Распространяя эту модель на трехмерный случай, мы можем рассматривать полученные результаты как относящиеся к компоненте волнового вектора \vec{k} , перпендикулярной к поверхности. Для каждой фиксированной компоненты \vec{k} , параллельной поверхности, можно ожидать различного положения уровня энергии поверхностного состояния. Таким образом, вместо отдельных уровней получаем энергетические зоны для поверхностных состояний. Поскольку энергетическая щель, в которой должен лежать каждый поверхностный уровень, различна для каждого значения \vec{k} , зона поверхностных состояний может перекрываться с зонами объемных состояний (рис. 7.16).

Одномерная модель, рассмотренная здесь, и ее качественное распространение на трехмерный случай, однако не являются реалистичными в некоторых отношениях. В частности, поверхность не представляет собой резкого перехода от невозмущенного периодического потенциала решетки к внешнему пространству. Несмотря на это, состояния рассмотренного типа являются возмож-



Рис. 7.16. Поверхностные зоны для (110) - поверхности: а — Ge, б — GaAs, в — InP, в — ZnSe. Штриховые линии показывают верхний край валентной зоны и нижний край зоны проводимости этих полупроводников [67]

ными для многих поверхностей.

Поправки необходимы главным образом для того, чтобы объяснить три особенности реальной поверхности.

1) В поверхностном атомном слое решетки действующие в ней силы направлены только перпендикулярно поверхности, в результате осуществляется деформация периодического потенциала, которая меняет расстояния между атомными плоскостями в приповерхностной области. Явление смещения нескольких атомных плоскостей (2-3) в приповерхностной области относительно их положения в объемном кристалле получило название решеточной релаксации поверхности.

2) Свободные валентные связи на поверхности могут соединяться иным образом, чем внутри кристалла, что ведет к появлению поверхностной сверхструктуры, т.е. к изменению симметрии в поверхностном слое.

3) Поверхность может быть покрыта упорядоченным адсорбированным слоем.

Все указанные поправки меняют положения поверхностных зон и, следовательно, изменяют плотность состояний в них. Однако эти факторы не устраняют возможности появления поверхностных состояний.

В добавление к этим зонам делокализованных состояний т.е. состояний, принадлежащих всей поверхности и распространяющихся вдоль нее, - возможны также локализованные состояния как дискретные уровни, связанные с локальными искажениями поверхности (отдельные адсорбированные атомы, незавершенный адсорбированный слой и т.д.). Такие локализованные состояния наблюдаются, когда условия для "сшивания" волновых функций (7.38) и (7.39) на поверхности не могут быть выполнены, т.е. когда поверхностные зоны отсутствуют.

В данном параграфе мы только проиллюстрировали основные принципы возникновения поверхностных состояний. Для более детального анализа следует обратиться к монографии [35].

7.3.2. Поверхностные плазмоны

Поверхностные плазмоны вводятся как кванты колебаний плотности электронов, локализованных в поверхностном слое металла или полупроводника. Данные высокоэнергетичные элементарные возбуждения в настоящее время стали объектом пристального внимания, т. к. они являются одной из основных характеристик для металлических наночастиц и тонких пленок. В результате теоретические представления о поверхностных плазмонах превратились в важный инструмент исследования процессов, протекающих на межфазных границах раздела [21–23,81,162].

Из проведенного в главе 3 анализа объемных плазменных колебаний ясно, что частота плазменных колебаний представляет собой собственную частоту колебаний электронной плотности, которой, как показано для объемного случая, соответствует нуль зависящей от частоты диэлектрической проницаемости кристалла (3.42). Однако для нахождения собственной частоты поверхностных плазмонов необходимо изучить колебания электронной плотности в ограниченных системах. Такие исследования были проведены в ряде работ [21–23,139,155,175], где в разных приближениях были определены характеристики поверхностных плазмонов. В данном параграфе для определения собственной частоты поверхностных плазмонов мы воспользуемся подходом, основанном на диэлектрическом формализме с учетом ограничений, накладываемых существованием плоской границы раздела между, например, металлом и вакуумом.

Колебания электронной плотности сопровождаются колебаниями электромагнитного поля. Поэтому распространение поверхностных плазмонов эквивалентно распространению поверхностных электромагнитных волн, локализованных в поверхностном слое и определяемых диэлектрической проницаемостью среды с учетом влияния границы раздела металл – вакуум. Рассмотрим условия существования поверхностных электромагнитных волн. Пусть металл занимает полупространство с z < 0. Поверхность раздела примем за плоскость (x, y) и будем обозначать векторы в этой плоскости через \vec{X} .

Задача состоит в решении уравнений Максвелла для двухфазной системы металл – вакуум. Пренебрежение эффектами запаздывания во взаимодействии позволяет в уравнениях Максвелла формально положить $c \to \infty$ и тем самым использовать уравнения электростатики. В обеих средах электростатический потенциал φ можно определить из уравнения Лапласа

$$\nabla^2 \varphi = 0. \tag{7.46}$$

Решение уравнения (7.46) будем искать в виде

$$\varphi = \varphi(z) \exp(i\vec{K}\vec{X}). \tag{7.47}$$

Подстановка (7.47) в (7.46) приводит к уравнению для $\varphi(z)$:

$$\frac{d^2\varphi(z)}{dz^2} - K^2\varphi(z) = 0, \quad K^2 = K_x^2 + K_y^2.$$
(7.48)

Нас интересуют решения, имеющие характер коллективных колебаний, локализованные у поверхности (исчезающие при $z \to \infty$). В результате из (7.48) имеем:

$$\begin{cases} \phi(z) = Ae^{Kz}, \quad z < 0\\ \phi(z) = Be^{-Kz}, \quad z > 0. \end{cases}$$
(7.49)

«Сошьем» решения (7.49) на границе раздела z = 0 из условий непрерывности тангенциальной составляющей напряженности электрического поля (эквивалентно непрерывности $\varphi(z)$) и нормальной составляющей электрической индукции (эквивалентно непрерывности $\varepsilon(\omega) \frac{d\varphi(z)}{dz}$). Из первого условия получаем, что $\phi(z) = Ae^{-K|z|}$. Из второго условия, с учетом, что диэлектрическая проницаемость вакуума равна единице, а металл характеризуется зависящей от частоты диэлектрической проницаемостью $\varepsilon(\omega)$, получаем условие существования поверхностных коллективных колебаний в виде

$$\varepsilon(\omega) + 1 = 0. \tag{7.50}$$

Для нахождения из условия (7.50) собственных частот поверхностных плазменных колебаний необходимо задать модельный вид $\varepsilon(\omega)$. Воспользуемся для этого выражением (3.39). Тогда получаем частоты поверхностных плазмонов в виде

$$\omega_s(K) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\omega_p^2 + 2\omega_{ac}^2(K) \right)^{1/2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\omega_p^2 + \alpha v_F^2 K^2 \right)^{1/2}.$$
 (7.51)

Главной особенностью полученного выражения (7.51) является то, что принебрежение зависимостью от волнового вектора приводит к выражению для частоты поверхностного плазмона $\omega_s(K) \approx \omega_p/\sqrt{2}$, которая в $\sqrt{2}$ раз меньше частоты объемного плазмона. Отметим, что закон дисперсии поверхностного плазмона также отличается от дисперсии объемного плазмона. Так, коэффициент $\alpha = 89/90$ в (7.51) (обсуждение этого вопроса дается в следующем параграфе, в котором осуществляется также обсуждение связи поверхностных плазмонов с поверхностной энергией и адгезионным взаимодействием металлов и полупроводников).

Теория дисперсии поверхностных плазмонов достаточно сложна. Построение соответствующей теории требует использования микроскопического подхода (см. обзор [18]). При $K/k_F \ll 1$ было получено, что в частоте поверхностных плазмонов наряду с квадратичным по K/k_F слагаемым возникает линейное по K/k_F слагаемое, которое и начинает определять дисперсию плазмонов в длинноволновом приближении

$$\omega_s(K) \simeq \frac{\omega_p}{\sqrt{2}} \left(1 + (A_1 + iA_2) \frac{K}{k_F} \right).$$
(7.52)
293

Таблица 7.1. Значения энергии поверхностных плазмонов $\hbar\omega_s, {\rm >B}$ для ряда металлов

Металлы	Mg	Al	In	Ga
Эксперимент	7.1	10.6	8.7	10.3
Теория	7.7	11.2	8.9	10.3



Рис. 7.17. Полученные с помощью СЭПЭ данные по дисперсии плазмонов на поверхности поликристаллических пленок: *a* – алюминия; *б* – индия [161]

Численные значения A_1 и A_2 и даже знак A_1 сильно зависит от микроскопической модели поверхности (вида потенциала у поверхности и электронной плотности).

Зная число валентных электронов на атом, можно найти концентрацию свободных электронов n_0 и затем с использованием значений n_0, e, m вычислить ω_p и оценить частоту $\omega_s \approx \omega_p/\sqrt{2}$ и энергию поверхностного плазмона. Результаты расчета для некоторых простых металлов представлены в табл. 7.1, где для этих же металлов приведены результаты измерений энергий поверхностных плазмонов, с которыми в достаточно хорошем согласии находятся результаты теоретических оценок даже без учета закона дисперсии поверхностных плазмонов.



Рис. 7.18. Дисперсионная кривая поверхностных плазмонов в InSb и сравнение с теорией [177]

Спектроскопия энергетических потерь электронов (СЭПЭ) позволяет прекрасно выявлять дисперсию плазмонов (см. рис. 7.17) при приближении длины волны возбуждения к атомным размерам. В этом эксперименте [161] высокоэнергетичные (50 кэВ) электроны при прохождении сквозь тонкую (~ 100*A*) металлическую пленку теряют энергию, передавая ее плазмонам.

Параллельная поверхности компонента волнового вектора варьируется путем подбора угла падения – так же, как в экспериментах по фотоэмиссии с угловым разрешением.

Поверхностные плазмоны и их энергетические свойства могут быть также выявлены в экспериментах по оптическому поглощению на специально подготовленных для этого поверхностях. Так, для получения представленных на рис. 7.18 результатов измерения дисперсии поверхностных плазмонов в InSb [177] на поверхности вырезалась штриховая решетка с постоянной решетки d. При этом выделялась составляющая волнового вектора \vec{k} , касательная к поверхности со значениями $k_x = (\omega/c) \sin \alpha + 2\pi m/d$, где α - угол падения, а m принимает целые значения. Лишь такие ухищрения позволили добиться эффектов возбуждения светом плазмонов, т. к. для невозмущенных поверхностей плазмоны возбуждаются светом так же слабо, как и поверхностные поляритоны.

7.3.3. Поверхностные плазмоны и их вклад во взаимодействие материалов (металлов и полупроводников)

Рассмотрим взаимодействие между двумя материалами, разделенными диэлектрической щелью ширины l с проницаемостью ε и занимающими области z < 0 и z > l. Пренебрежение эффектами запаздывания во взаимодействии материалов позволяет в уравнениях Максвелла формально положить $c \to \infty$ ($l \le l_0 \sim \sim 10^{-4} - 10^{-5}$ см) и тем самым использовать уравнение электростатики для потенциала электростатического поля φ в данной системе

$$\Delta \varphi = 0, \quad \varphi = \varphi(z)e^{i(k_x X + k_y Y - \omega t)} \tag{7.53}$$

и получить

$$\frac{d^2\varphi(z)}{dz^2} - k^2\varphi(z) = 0, \quad k^2 = k_x^2 + k_y^2.$$
(7.54)

Нас интересуют решения, имеющие характер коллективных колебаний, локализованных у поверхности (исчезающие при $z \to \pm \infty$). В результате имеем

$$\phi(z) = \begin{cases} Ae^{kz}, z < 0, \\ Be^{kz} + Ce^{-kz}, 0 < z < l, \\ De^{-kz}, z > l. \end{cases}$$
(7.55)

Сшивая данные решения на границах раздела сред z = 0, l с использованием условий непрерывности тангенциальной составляющей напряженности электрического поля и нормальной составляющей электрической индукции (эти условия эквивалентны непрерывности $\varphi(z)$ и $\varepsilon \frac{d\varphi(z)}{dz}$), получаем как условие существования нетривиального решения следующее дисперсионное уравнение для поверхностных волн в системе:

$$D(\omega, k, l) = 1 - \frac{(\varepsilon_1(\omega, k) - \varepsilon)(\varepsilon_2(\omega, k) - \varepsilon)}{(\varepsilon_1(\omega, k) + \varepsilon)(\varepsilon_2(\omega, k) + \varepsilon)} e^{-2kl} = 0.$$
(7.56)

Корни этого уравнения и есть интересующие нас собственные частоты поверхностных колебаний. Для их нахождения необходимо задать явный вид функции диэлектрической проницаемости $\varepsilon_n(\omega,k)$ для материалов 1 и 2 в рамках той или иной принимаемой модели взаимодействия этих сред.

Для объемных колебаний (l=0) закон дисперсии определяется условием

$$\varepsilon_n(\omega(k),k) = 0.$$

Для определения поверхностных колебаний уединенного материала достаточно положить $l \to \infty$, что приводит к соотношениям

$$\varepsilon_n(\omega, k) + \varepsilon = 0. \tag{7.57}$$

Коллективные возбуждения электронной системы - плазмоны в длинноволновом приближении соответствуют использованию приближения хаотических фаз, в рамках которого диэлектрические проницаемости металлов и полупроводников можно записать в виде:

$$\varepsilon_n(\omega,k) = 1 + \frac{\omega_{pn}^2 - \omega_{gn}^2}{\omega_{kn}^2 + \omega_{gn}^2 - \omega^2},\tag{7.58}$$

где $\omega_{pn}^2 = 4\pi e^2 N_n/m$, $\omega_{gn} = E_g/\hbar$, $\omega_{kn}^2 = \mu_n v_{fn}^2 k^2$, $\mu_n^{(\omega)} = \frac{7}{18} + \frac{19}{90} \left(\omega^2/\omega_{pn}^2 \right)$, ω_{pn} , v_{fn} , N_n - соответственно плазменная частота, фермиевская скорость и концентрация электронов валентной зоны *n*-го материала, E_g - ширина запрещенной зоны этого материала, $\mu_n(\omega)$ - корректирующий множитель, численные коэффициенты в котором обеспечивают стандартную дисперсию объемной плазменной частоты

$$\omega_v^2 = \omega_p^2 + \frac{3}{5} v_f^2 k^2. \tag{7.59}$$

Для определения закона дисперсии поверхностных плазмонов на границе раздела материала с диэлектрической средой используем соотношение (7.57) с $\varepsilon_n(\omega, k)$ из (7.58). В результате получим

$$\omega_s^2 = \frac{1}{(1+\varepsilon)} \bigg[\omega_{pm}^2 + \varepsilon \omega_{gn}^2 + \frac{(54+35\varepsilon)}{90} v_{fn}^2 k^2 \bigg].$$
(7.60)

Решение дисперсионного уравнения в случае произвольного *l* с учетом диэлектрического слоя приводит к громоздким выражениям для поверхностных плазменных частот, поэтому приведем

здесь лишь их значения для случая с $\varepsilon = 1$, соответствующего вакуумному зазору между поверхностями материалов. Так

$$\omega_{si}(k,l) = \frac{\omega_{p1}}{2} \{ 1 + \Delta + 2(\gamma_{1i} + \gamma_{2i}) \pm [(1 - \Delta + 2\gamma_{1i} - 2\gamma_{2i})^2 + 4e^{-2kl}\Delta]^{1/2} \}^{1/2},$$
(7.61)

где использованы обозначения i=1,2, соответствующие в (7.61) знакам $\pm,~(\omega_{p1}\geq\omega_{p2})$ и

$$\Delta = (\omega_{p2}/\omega_{p1})^2, \quad \gamma_{11} = v_{1F}^2 k^2 (89 + 19\Delta)/180\omega_{p1}^2,$$

$$\gamma_{21} = v_{2F}^2 k^2 (89 + 19\Delta^{-1})/180\omega_{p1}^2, \quad \gamma_{12} = 7v_{1F}^2 k^2/18\omega_{p1}^2, \quad (7.62)$$

$$\gamma_{22} = 7v_{2F}^2 k^2/18\omega_{p1}^2.$$

Зная закон дисперсии поверхностных плазменных колебаний можно рассчитать их вклад в энергию взаимодействия материалов вдоль границы их раздела. Так энергия взаимодействия

$$E_a^{(12)}(l) = \frac{\hbar}{2} \int [\omega_{sj}(k,l) - \omega_{sj}(k,\infty)] \frac{d^2k}{(2\pi)^2}.$$
 (7.63)

Эта формула имеет простой физический смысл: энергия взаимодействия равна разности энергий поверхностных колебаний, когда материалы находятся соответственно на расстояниях l и $l \to \infty$. Энергии плазменных колебаний больше энергий других элементарных возбуждений, поэтому их вклад в энергию взаимодействия является определяющим. Но при использовании плазмонов следует учитывать, что поверхностные плазмоны при некотором критическом значении волнового вектора k_c , определяемом условием

$$\omega_s(k_c,\infty) = k_c v_f + \frac{\hbar k_c^2}{2m},$$

распадаются, передавая свою энергию и импульс одиночным фермиевским электронам. Это означает, что при $k > k_c$ плазмон не может существовать как когерентное движение всех электронов. Каждая из плазменных мод для различных материалов характеризуется своим критическим значением волнового вектора k_{cn} . В связи с этим необходимо при расчетах энергии взаимодействия интегрирование по волновым векторам в (7.63) осуществлять для $k < k_c^{(min)}$, где $k_c^{(min)}$ соответствует минимальному из значений критических волновых векторов k_{cn} рассматриваемых материалов. Тем самым принимается во внимание вклад во взаимодействие только коллективных состояний.

7.3.4. Поверхностные фононы и поляритоны

Рассмотрим элементарные возбуждения полубесконечного кристалла, связанные с коллективным колебательным движением атомов и ионов относительно узлов кристаллической решетки, амплитуда колебаний которых экспоненциально спадает с удалением от поверхности вглубь кристалла. При описании таких поверхностных волн плотности могут быть выделены три основных типа:

- а) длинноволновые упругие волны,
- б) длинноволновые оптические волны,
- в) коротковолновые акустические и оптические волны.

Первое обсуждение явления, связанного с особенностями распространения поверхностных упругих волн, принадлежит Рэлею.

Поверхностные фононы

Длинноволновые упругие (акустические) поверхностные волны мы будем рассматривать в рамках классической теории упругости для сплошной среды [61]. Обозначим через \vec{u} вектор смещения некоторого элемента полубесконечной изотропной сплошной среды из положения равновесия. В общем случае этот вектор можно представить как сумму поперечного ($div\vec{u}_t = 0$) и продольного ($rot\vec{u}_l = 0$) смещений. Составляющие векторов \vec{u}_t и \vec{u}_l удовлетворяют обычному волновому уравнению с учетом соответствующих скоростей звука c_t и c_l :

$$\frac{\partial^2 \vec{u}_t}{\partial t^2} - c_t^2 \nabla^2 \vec{u}_t = 0,$$

$$\frac{\partial^2 \vec{u}_l}{\partial t^2} - c_l^2 \nabla^2 \vec{u}_l = 0.$$
(7.64)

В объеме эти взаимно перпендикулярные смещения не связаны друг с другом. В случае же поверхностных волн такое разделение на две независимые части оказывается невозможным из-за влияния граничных условий. Вблизи поверхности будем искать решение уравнений (7.64) в виде (области среды соответствуют z < 0)

$$\vec{u}_i = \vec{A}_i \exp[i(\vec{Q}\vec{X} - \omega t)] \exp(\kappa z), \quad \kappa = \left(Q^2 - \frac{\omega^2}{c^2}\right)^{1/2}, \quad (7.65)$$

где \vec{X} и \vec{Q} задают пространственные и волновые векторы в плоскости поверхности (x, y). Отметим, что эти волны являются макроскопическими и в пределе $\vec{Q} \to 0$ смещение продолжает существовать в объеме кристалла на достаточно большой глубине.

Для поверхностных волн вектор смещения \vec{u} должен быть определенной линейной комбинацией векторов \vec{u}_l и \vec{u}_t . Для ее определения необходимо применить поверхностные граничные условия. В бесконечной среде равновесным напряжениям отвечают силы, которые уравновешивают друг друга с каждой стороны бесконечно малого элемента объема. На поверхности все составляющие сил, пересекающих граничную плоскость, должны обращаться в нуль, т. е.

$$dF_i = \sigma_{iz} df_z = 0, \tag{7.66}$$

где df_z – компонента вектора $d\vec{f}$ элемента поверхности, направленная по внешней нормали к поверхности. Отсюда следуют условия

$$\sigma_{xz} = \sigma_{yz} = \sigma_{zz} = 0. \tag{7.67}$$

Будем полагать, что компоненты тензора напряжений σ_{ij} связаны с компонентами тензора деформаций $\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$ законом Гука. Для изотропной среды упругие константы, играющие роль коэффициентов пропорциональности в законе Гука, могут быть записаны через модуль Юнга E и коэффициент Пуассона σ . Поэтому из условий (7.66) получаем

$$u_{xz} = u_{yz} = 0, \quad \sigma(u_{xx} + u_{yy}) + (1 - \sigma)u_{zz} = 0.$$
 (7.68)

Поскольку все величины не зависят от координаты y, то условие $u_{yz} = 0$ дает

$$u_{yz} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_y}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial y} \right) = \frac{1}{2} \frac{\partial u_y}{\partial z} = 0.$$

Следовательно, $u_y = 0$. Это граничное условие отражает требование, что смещение поверхностных мод происходит только в сагиттальной плоскости, т. е. плоскости, содержащей направление распространения \vec{Q} , параллельное оси x, и нормаль к поверхности. Поскольку по определению

$$div\vec{u}_t = 0 = \frac{\partial u_{tx}}{\partial x} + \frac{\partial u_{tz}}{\partial z},$$

$$rot\vec{u}_l = 0 = \frac{\partial u_{lx}}{\partial z} - \frac{\partial u_{lz}}{\partial x},$$
(7.69)

то с учетом выражений (7.65) и того, что $\vec{Q} = \vec{Q}_x$, получаем соотношения

$$\begin{aligned} ciQu_{tx} + \kappa_t u_{tz} &= 0, \\ iQu_{lz} - \kappa_l u_{lx} &= 0, \end{aligned}$$
(7.70)

откуда следуют выражения для компонент вектора смещения:

$$u_x = (a\kappa_t e^{\kappa_t z} + bQe^{\kappa_l z}) e^{i(Qx - \omega t)},$$

$$u_z = -i (aQe^{\kappa_t z} + b\kappa_l e^{\kappa_l z}) e^{i(Qx - \omega t)},$$
(7.71)

где κ_l и κ_t определяются выражением для κ в (7.65) со скоростями $c = c_l$ и $c = c_t$.

Теперь воспользуемся первым и третьим из условий (7.68). Выражая u_{ij} через производные от u_i и вводя скорости c_l и c_t , запишем эти условия в виде

$$\frac{\partial u_x}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial x} = 0,$$

$$c_l^2 \frac{\partial u_z}{\partial z} + (c_l^2 - 2c_t^2) \frac{\partial u_x}{\partial x} = 0.$$
(7.72)

Подставляя в (7.72) выражения (7.71) для компонент вектора смещения, получаем следующие уравнения:

$$a(Q^{2} + \kappa_{t}^{2}) + 2bQ\kappa_{l} = 0,$$

$$2aQc_{t}^{2}\kappa_{t} + b[c_{l}^{2}(\kappa_{l}^{2} - Q^{2}) + 2c_{t}^{2}Q^{2}] = 0.$$
(7.73)

Условие совместности данных однородных уравнений дает характеристическое уравнение для определения дисперсии поверхностных колебаний:

$$(Q^2 + \kappa_t^2)^2 = 4Q^2 \kappa_t \kappa_l.$$
(7.74)
301



Рис. 7.19. Зависимость ζ от σ [61]

Подставляя в (7.74) выражения для κ_l и κ_t , можно определить связь ω и Q. Из (7.74) видно, что для поверхностных волн, как и для объемных упругих акустических, частота пропорциональна волновому вектору. Для определения скорости поверхностных акустических волн будем связь ω и Q искать в виде

$$\omega = c_t Q \zeta. \tag{7.75}$$

Подставляя (7.75) в уравнение (7.75), получим уравнение для определения ζ :

$$\zeta^{6} - 8\zeta^{4} + 8\zeta^{2} \left(3 - 2\frac{c_{t}^{2}}{c_{l}^{2}}\right) - 16\left(1 - 2\frac{c_{t}^{2}}{c_{l}^{2}}\right) = 0.$$
(7.76)

Из (7.76) видно, что ζ – число, зависящее только от отношения c_t/c_l , являющегося некоторой характерной для каждого вещества постоянной и зависящего только от коэффициента Пуассона $\frac{c_t}{c_l} = \sqrt{\frac{1-2\sigma}{2(1-\sigma)}}$. Величина ζ должна быть вещественной и положительной, причем $\zeta < 1$, чтобы κ_l и κ_t были вещественны. Уравнение (7.76) имеет только один корень, удовлетворяющий этим условиям.

Отношение констант *a* и *b*, фигурирующих в (7.73), задает отношение амплитуд поперечной и продольной составляющих вол-



Рис. 7.20. Фазовая диаграмма рэлеевских волн. Сплошная линия разделяет волны с докритическим и сверхкритическим затуханием [143]

ны и определяется выражением

$$\frac{a}{b} = -\frac{2-\zeta^2}{2\sqrt{1-\zeta^2}}.$$
(7.77)

Отношение c_t/c_l меняется для различных веществ фактически в пределах от 0 до $\sqrt{2}/2$, что соответствует изменению σ в интервале $0 \leq \sigma \leq 1/2$. При этом численные значения ζ меняются от 0.874 до 0.955 (рис. 7.19). В результате скорость поверхностной акустической волны $c_R = c_t \zeta$ оказывается меньше, чем c_t и c_l . Такая "медленная" поверхностная акустическая волна получила название рэлеевской.

При более полном рассмотрении следует учитывать, что реальные вещества обычно обладают анизотропными упругими константами. В этом случае либо получается точно такое же монотонно спадающее решение, как (7.71), либо возникает обобщенная рэлеевская волна с докритическим затуханием, амплитуда которой также спадает по мере удаления от поверхности в глубь кристалла, но является синусоидально модулированной. На рис. 7.20 показан характерный вид фазовой диаграммы рэлеевских волн, возникающих на поверхности (100) ряда известных веществ [143]. Область, заключенная между штриховыми линиями, представляет собой область упругой устойчивости.

Другой класс длинноволновых поверхностных мод существует в ионных соединениях, где колебания ионов, соответствующие оптическим ветвям колебаний (поперечным (TO) и продольным (LO) оптическим), вызывают появление осциллирующего дипольного момента в каждой элементарной ячейке кристалла. При этом в ионных кристаллах наряду с упругими силами, пропорциональными смещениям, существенную роль начинают играть электрические дальнодействующие взаимодействия между ионами. Смещения ионов из равновесных положений создают электрическую поляризацию, вызывающую появление поля, которое в свою очередь взаимодействует с ионами. Удельная поляризация \vec{P} обусловлена как смещением ионов, так и внутренней поляризацией ионов вследствие смещения электронов относительно ядер под влиянием электрического поля. Поэтому в общем виде можно записать:

$$\vec{P} = \gamma_1 \vec{\xi} + \gamma_2 \vec{E}, \tag{7.78}$$

где параметры γ_1 и γ_2 могут быть выражены через непосредственно измеримые величины, и в соответствии с [33], если не учитывать эффектов запаздывания взаимодействия, переносимого поперечной составляющей электрического поля $\vec{E_t}$,

$$\gamma_1 = \omega_{TO} \sqrt{\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{4\pi}}, \quad \gamma_2 = \frac{\varepsilon_\infty - 1}{4\pi}, \quad (7.79)$$

где ε_0 и ε_{∞} – статическая и высокочастотная диэлектрические проницаемости ионного кристалла, ω_{TO} – частота собственных объемных поперечных оптических колебаний.

Частоты объемных длинноволновых продольных и поперечных собственных колебаний ионов связаны известным соотношением Лиддена-Сакса-Теллера:

$$\omega_{LO} = \omega_{TO} \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty}}.$$
(7.80)

При этом электрические свойства кристаллов характеризуются следующей частотной зависимостью диэлектрической проницаемости

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty})\omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2} = \frac{\varepsilon_{\infty}(\omega_{LO}^2 - \omega^2)}{\omega_{TO}^2 - \omega^2}.$$
 (7.81)
304

Из (7.81) следует, что собственным частотам объемных продольных колебаний соответствует нуль диэлектрической проницаемости кристалла, а частотам объемных поперечных колебаний – полюс диэлектрической проницаемости.

Макроскопические электростатические поля, индуцированные собственными длинноволновыми оптическими колебаниями, с учетом влияния поверхности кристалла должны, как и в случае с поверхностными плазмонами, задаваться электростатическим потенциалом, определяемым выражениями (7.47)–(7.49). Проводя такие же рассуждения, как и в предыдущем параграфе, получаем, что поверхностная мода длинноволновых оптических колебаний должна удовлетворять условию $\varepsilon(\omega) + 1 = 0$, где $\varepsilon(\omega)$ задается выражением (7.81). В результате имеем

$$\omega_{SO} = \omega_{TO} \sqrt{\frac{1 + \varepsilon_0}{1 + \varepsilon_\infty}}.$$
(7.82)

Для непосредственного наблюдения поверхностных фононов, соответствующих таким длинноволновым поверхностным оптическим колебаниям, идеально подходит спектроскопия энергетических потерь электронов (СЭПЭ). Физическое явление здесь заключается в неупругом кулоновском рассеянии электронов на дальнодействующем дипольном потенциале над кристаллом. Такое рассеяние характеризуется резким максимумом в прямом направлении. Чтобы в этом убедиться, рассмотрим падающий электрон с волновым вектором \vec{k} и кинетической энергией E. Поскольку речь идет только о длинноволновых модах, т. е. $\vec{Q} \to 0$, модуль волнового вектора после рассеяния мало отличается от $|\vec{k}|$.

Следовательно, если электрон действительно рассеивается на малый угол θ , мы имеем $Q = k\theta$. Так как радиус действия потенциала имеет порядок Q^{-1} , время, в течение которого электрон находится в дипольном поле, равно $t \sim 2m/\hbar kQ = h/E\theta$. Далее мода с энергией $\hbar \omega_{SO}$ сильнее всего возбуждается при времени пролета электрона порядка ω_{SO}^{-1} . Таким образом, наиболее сильное рассеяние будет происходить на угол $\theta = \hbar \omega_{SO}/2\pi E$. Исходное предположение о малом угле рассеяния оправдано в случае возбуждения фононов ($\hbar \omega_{SO} \sim 100$ мэВ) электронами низкой энергии ($E \sim 1-100$ эВ). Поскольку низкоэнергетичные электроны испытывают дифракцию на поверхности кристалла, наиболее



Рис. 7.21. Макроскопическая поверхностная оптическая мода на поверхности ZnO (1100), обнаруженная с помощью СЭПЭ [154]

сильный сигнал СЭПЭ будет наблюдаться в зеркально отраженном пучке.

Спектр энергетических потерь электронов, рассеянных на поверхности ZnO (1100), содержит заметный пик при энергии около 69 мэВ (рис. 7.21) [154]. Положение пика превосходно согласуется с вычисленным по формуле (7.82), если использовать объемные диэлектрические характеристики оксида цинка. Сигнал неупругого рассеяния особенно интенсивен в этом случае, так как вклад в поле дают дипольные моменты ячеек кристалла вплоть до атомного слоя с номером $Q\lambda_{SO}$, считая от поверхности, где λ_{SO} – длина волны поверхностных оптических колебаний. В спектре имеется также небольшой пик при 69 мэВ, обусловленный поглощением электронным пучком существовавшего ранее поверхностного фонона. Используя отношение амплитуд пиков, отвечающих приращению и потере энергии, можно вычислить поверхностную температуру.

Наблюдение макроскопических поверхностных оптических мод в центральной точке поверхностной зоны Бриллюэна методом СЭПЭ решающим образом связано с малой передачей импульса, характерной для дипольного кулоновского рассеяния. Поэтому данный механизм не может быть использован для исследования возбуждений с конечным волновым вектором, т. е. дисперсии поверхностных фононов. Однако электроны могут также рассеиваться непосредственно на короткодействующем атомном потенциале. В этом случае фононы возбуждаются в результате прямого соударения, и в эксперименте может достигаться передача импульса, отвечающая переходу через всю зону Бриллюэна. Разрешение, которое обеспечивается полученными таким путем данными, ограничено главным образом энергетическим размытием первичного электронного пучка. Применяя наилучшую современную технику эксперимента, методом СЭПЭ можно определить дисперсию фононов с разрешением около 5 мэВ.

Поверхностные поляритоны

Если при описании поперечных оптических колебаний учитывать запаздывающее электромагнитное взаимодействие, осуществляемое индуцированными этими колебаниями электромагнитными волнами, то при условиях, когда энергии фотонов как квантов электромагнитного поля оказываются равными энергии поперечных оптических фононов, стационарным состояниям ионных кристаллов соответствуют элементарные возбуждения, получившие название поляритонов.

Термин "поляритон" был введен в 1957 г. Дж. Хапфилдом [150] для обозначения нормальной волны поляризации в кристалле. Позднее В.М. Агранович [2] употребил его как краткий эквивалент термина "нормальная электромагнитная волна в среде", т.е. плоская монохроматическая электромагнитная волна в безграничном кристалле, удовлетворяющая макроскопическим уравнениям Максвелла. Такое его толкование оказалось удачным, прижилось и в настоящее время практически общепринято.

На практике термин "поляритон" наиболее часто используют, когда частота электромагнитной волны попадает в окрестность частоты дипольно активного перехода в кристалле. В этом случае взаимодействие электромагнитного поля с указанным конкретным переходом выражено особенно ярко и приводит к сильному "смешиванию" взаимодействующих подсистем — электромагнитной и "механической" (колебания ионов). Термин "поляритон" используется здесь с целью подчеркнуть смешанный электромагнитно-механический характер нормальных волн в системе, удовлетворяющих макроуравнениям Максвелла. Речь идет о смешивании электромагнитного излучения с колебаниями, отвечающими конкретному дипольно активному (полярному) переходу, например, полярному оптическому колебанию кристалла. Следует также иметь в виду, что при квантовом описании термин "поляритон" относят чаще всего не к самой электромагнитной волне, а к соответствующей квазичастице — кванту электромагнитного поля в среде ("фотону в среде").

Макроскопическая теория поляритонов в изотропных средах может быть развита [33], если при исследовании поперечных колебаний ионов учитывается поперечная составляющая электрического поля

$$\ddot{\vec{\xi}}_t + \omega_{TO}^2 \vec{\xi}_t = \gamma_1 \vec{E}_t,$$

$$\vec{P}_t = \gamma_1 \vec{\xi}_t + \gamma_2 \vec{E}_t.$$
(7.83)

Уравнения (7.83) необходимо дополнить уравнениями Максвелла

$$rot\vec{H} = \frac{1}{c} \left(\dot{\vec{E}}_t + 4\pi \dot{\vec{P}}_t \right), \quad rot\vec{E}_t = -\frac{1}{c}\dot{\vec{H}}_t,$$

$$div\vec{H} = 0, \quad div\left(\vec{E}_t + 4\pi \vec{P}_t\right) = 0,$$

(7.84)

связывающими поперечные поля \vec{H}_t , \vec{E}_t с поперечной удельной поляризуемостью.

Решение системы уравнений будем искать в виде

$$\frac{E_x}{E_{x0}} = \frac{P_x}{P_{x0}} = \frac{\xi_x}{\xi_{x0}} = \frac{H_y}{H_{y0}} = \exp[i(kz - \omega t)], \qquad (7.85)$$

тогда получим систему уравнений

$$(\omega_{TO}^2 - \omega^2)\xi_x - \gamma_1 E_x = 0, \qquad kE_x = \frac{\omega}{c}H_y,$$

$$P_x = \gamma_1\xi_x + \gamma_2 E_x, \qquad kH_y = \frac{\omega}{c}(E_x + 4\pi P_x).$$
(7.86)

Условие нетривиальной разрешимости этой системы сводится к равенству

$$\frac{c^2 k^2}{\omega^2} = 4\pi \left(\gamma_2 + \frac{\gamma_1^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2} \right).$$
(7.87)
308

Подставляя выражения для параметров γ_1, γ_2 из (7.79), получим

$$\frac{c^2k^2}{\omega^2} = \frac{\varepsilon_{\infty}(\omega_{LO}^2 - \omega^2)}{\omega_{TO}^2 - \omega^2}.$$
(7.88)

Уравнение (7.79) позволяет определить закон дисперсии элементарных возбуждений - поляритонов. Так, относительно ω уравнение (7.79) принимает следующий вид:

$$\varepsilon_{\infty}\omega^4 - \omega^2 \left(\varepsilon_{\infty}\omega_{LO}^2 + k^2 c^2\right) + k^2 c^2 \omega_{TO}^2 = 0.$$
 (7.89)

С учетом равенства (7.80) решения уравнения (7.89) принимают вид:

$$\omega_{1,2}^{2} = \frac{1}{2\varepsilon_{\infty}} \left[\varepsilon_{0} \omega_{TO}^{2} + c^{2} k^{2} \pm \sqrt{\left(\varepsilon_{0} \omega_{TO}^{2} + c^{2} k^{2}\right)^{2} - 4\varepsilon_{\infty} c^{2} k^{2} \omega_{TO}^{2}} \right].$$
(7.90)

При малых значениях k решения (7.90) принимают вид:

$$\omega_1^2 = \frac{c^2 k^2}{\varepsilon_0}, \quad \omega_2^2 = \frac{\varepsilon_0 \omega_{TO}^2}{\varepsilon_\infty} + \frac{c^2 k^2}{\varepsilon_\infty} = \omega_{LO}^2 + \frac{c^2 k^2}{\varepsilon_\infty}.$$
 (7.91)

При больших значениях $k \ (k \gg \omega_{TO} \sqrt{\varepsilon_0} / c)$, но еще удовлетворяющих условию макроскопического описания (ka < 1),

$$\omega_1^2 = \omega_{TO}^2, \quad \omega_2^2 = \frac{c^2 k^2}{\varepsilon_\infty}.$$
(7.92)

Таким образом, имеются две ветви элементарных возбуждений (поляритонов): первая ветвь с частотами $0 \leq \omega_1(k) < \omega_{TO}$ и вторая ветвь с частотами в интервале $\omega_{LO} \leq \omega_2(k) < \infty$ (рис. 7.22). При больших значениях k возбуждения первой ветви совпадают с поперечными фононами, а возбуждения второй ветви – с фотонами в среде с диэлектрической проницаемостью ε_{∞} . Однако в окрестности значений $k = \omega_{TO}\sqrt{\varepsilon_0}/c$ поляритоны представляют собой весьма сложную «смесь» фотонов и фононов. Поляритонные возбуждения являются стационарными электромагнитными волнами внутри кристалла. Энергия этих волн включает в себя и энергию поляризационных колебаний кристалла.

В области прозрачности кристалла ($\varepsilon(\omega) > 0$) поляритоны больших длин волн тождественно совпадают с фотонами в кристалле, отличаясь от свободных фотонов только меньшей (в n



Рис. 7.22. Дисперсионные кривые фонон-поляритонов [67]

раз, где n – показатель преломления) длиной волны. Первая поляритонная ветвь описывает фотоны с частотами, меньшими ω_{TO} , а вторая – фотоны с частотами, превышающими ω_{LO} .

Отметим, что в рассмотренном случае не учитывалась дисперсия поперечных оптических фононов. Кроме того, следует иметь в виду, что формула (7.81) для $\varepsilon(\omega)$ справедлива только вне области поглощения $\omega \neq \omega_{TO}$, поэтому найденные поляритонные ветви соответствуют электромагнитным волнам в кристалле только в области прозрачности. Учет конечного времени жизни поперечных фононов приводит и к конечным временам жизни и поляритонных состояний. Кроме того, эффект излучения кристаллами электромагнитного поля приводит к дополнительному сокращению времени жизни поляритонов.

В случае ограниченного кристалла возникает возможность существования электромагнитных волн иного типа — распространяющихся вдоль поверхности и не удаляющихся от нее в перпендикулярном направлении, т. е. как бы «привязанных» к поверхности. Такие волны естественно назвать поверхностными в противовес объемным, которые существуют в глубине кристалла и не чувствуют влияния его поверхности. Отсутствие эффекта распространения и, соответственно, расплывания дифракции в направлении, нормальном к поверхности кристалла, автоматически влечет за собой затухание поля вдоль нормали вглубь кристалла. В этом также проявляется поверхностный характер волны. Оказывается, что поверхностные электромагнитные волны возбуждаются в определенной окрестности частоты полярного перехода и носят фактически смешанный электромагнитномеханический характер. Поэтому их обычно называют поверхностными поляритонами. Итак, поверхностный поляритон есть поверхностная электромагнитная волна в кристалле, которая, как и в объемном случае, удовлетворяет макроскопическим уравнениям Максвелла. Однако электромагнитное поле вблизи границы кристалла должно удовлетворять также граничным условиям, которые связывают компоненты векторов поля по обе стороны от границы. Отсюда вытекает, что поле вне кристалла, т. е. в среде, граничащей с ним, также отлично от нуля. Поле поверхностных поляритонов локализовано по обе стороны от поверхности кристалла и затухает при удалении от нее в любую сторону. При этом поток энергии для волны поверхностных поляритонов тангенциален поверхности кристалла.

Получим закон дисперсии для поверхностных поляритонов, распространяющихся вдоль плоской границы: изотропный немагнитный ионный кристалл (z < 0) – вакуум (z > 0). Будем описывать кристалл в континуальном приближении посредством зависящей от частоты диэлектрической проницаемости, задаваемой выражением (7.81). Уравнения Максвелла, которые необходимо решить, имеют вид:

$$div(\varepsilon\vec{E}) = 0, \quad div\vec{H} = 0, \quad rot\vec{H} = \frac{1}{c}\varepsilon\dot{\vec{E}}, \quad rot\vec{E} = -\frac{1}{c}\dot{\vec{H}}.$$
 (7.93)

Будем искать решения типа

$$\vec{E} = \vec{E}(z) \exp[i(k_x x - \omega t)], \quad \vec{H} = \vec{H}(z) \exp[i(k_x x - \omega t)].$$
 (7.94)

Подставляя эти выражения в уравнения (7.93), после преобразований получим

$$\frac{\partial^2 E_x}{\partial z^2} = \alpha^2 E_x, \qquad \frac{\partial E_z}{\partial z} = -ik_x E_x, \tag{7.95}$$

где $\alpha^2 = k_x^2 - \varepsilon (\omega/c)^2$.

Из этих уравнений следуют решения для кристалла

$$E_x(z) = \exp(\alpha z), \quad E_z(z) = -i\frac{k_x}{\alpha}\exp(\alpha z), \quad (7.96)$$

$$E_x(z) = A \exp(-\alpha_0 z), \quad E_z(z) = i \frac{k_x}{\alpha_0} A \exp(-\alpha_0 z), \quad (7.97)$$

где $\alpha_0^2 = k_x^2 - (\omega/c)^2$.

Требование непрерывности для E_z и $D_x = \varepsilon(\omega)E_x$ на поверхности z = 0 приводит к условию

$$\varepsilon(\omega) + \frac{\alpha}{\alpha_0} = 0, \tag{7.98}$$

из которого после подстановки выражений для α и α_0 получаем

$$\omega = k_x c \sqrt{\frac{\varepsilon(\omega) + 1}{\varepsilon(\omega)}}.$$
(7.99)

Когда значения k_x велики, то из (7.99) получаем, что $\varepsilon(\omega) \to -1$ и, следовательно, в этом пределе выполняется выражение (7.82).

Условие (7.98) существования поверхностных поляритонов задает отрицательную величину диэлектрической проницаемости для частот поверхностных поляритонов. Согласно выражению (7.81) это может быть выполнено, только когда $\omega_{TO} < \omega < \omega_{LO}$, т. е. в области частот, в которой не существует объемных поляритонов.

Отметим, что поверхностные поляритоны могут иметь несколько ветвей. Это связано с тем, что в общем случае элементарные ячейки кристаллов содержат несколько ионов, поэтому число поперечных оптических ветвей, фононы которых взаимодействуют с фотонами, излучаемыми при оптических колебаниях, также может быть несколько. Примером системы, в которой наблюдается это явление, служит железоиттриевый гранат (см. рис. 7.23) [108].

7.3.5. Поверхностные магноны

Элементарные возбуждения намагниченности ферромагнетика или антиферромагнетика известны как спиновые волны, или магноны. Рассмотрим систему, в которой каждому узлу решетки соответствует вполне определенный спиновый момент \vec{S}_n . Между



Рис. 7.23. Дисперсия фононных поверхностных поляритонов в Y₃FeSO₂, измеренная методом НПВО [108]

соседними спинами существует короткодействующее квантовомеханическое обменное взаимодействие, задаваемое гамильтонианом Гейзенберга

$$\hat{H} = -\sum_{n,m} J_{nm} \hat{\vec{S}}_n \hat{\vec{S}}_m.$$
(7.100)

Необходимым условием ферромагнитного упорядочения является положительность интеграла обменного взаимодействия между ближайшими спинами атомов, т. е. $J \equiv J_{n,n\pm 1} > 0$, для антиферромагнитного упорядочения -J < 0.

Длинноволновую спиновую волну в ферромагнетиках можно описывать как когерентную прецессию поперечной составляющей намагниченности кристалла вокруг направления внешнего постоянного магнитного поля. Квантование спиновых волн приводит к введению понятия элементарного возбуждения – магнона.

Рассмотрим, следуя [99], простейшую одномерную решетку спинов. Тогда уравнение движения спина $\hat{\vec{S}}_n$ в *n*-м узле имеет

вид:

$$\frac{d\vec{S}_n}{dt} = J\left(\hat{\vec{S}}_n \times \hat{\vec{S}}_{n+1} - \hat{\vec{S}}_{n-1} \times \hat{\vec{S}}_n\right).$$
(7.101)

В квазиклассическом приближении спины \vec{S}_n допустимо рассматривать как обычные векторы. Уравнение (7.101) является нелинейным, но его можно линеаризовать, положив, что компонента S_{nx} есть величина постоянная $S_{nx} = S_x$. Тогда в линеаризованном приближении уравнение (7.101) принимает вид следующей системы уравнений:

$$\frac{dS_{ny}}{dt} = JS_x \left(2S_{nz} - S_{n+1,z} - S_{n-1,z} \right),$$

$$\frac{dS_{nz}}{dt} = JS_x \left(2S_{ny} - S_{n+1,y} - S_{n-1,y} \right).$$
(7.102)

Поскольку спиновые волны представляют собой вращение спина относительно ос
иz,то решение уравнений (7.102) будем искать в виде

$$S_{ny} = A\sin(\omega_m t)\exp(inak),$$

$$S_{nz} = A\cos(\omega_m t)\exp(inak),$$
(7.103)

где а - постоянная решетки, к - волновой вектор.

Подставляя (7.103) в (7.102), получаем для частоты спиновых волн следующее выражение:

$$\omega_m = 2JS_x \left[1 - \cos(ak) \right]. \tag{7.104}$$

В длинноволновом приближении ($ka \ll 1$) энергия спиновых волн (магнонов) в ферромагнетиках $\varepsilon(k) = \hbar\omega_m \simeq JS_x a^2 k^2$, т.е. пропорциональна квадрату волнового вектора. Данная ветвь спиновых волн получила название акустической. В магнитных сплавах, когда в состав элементарной ячейки могут входить несколько магнитных ионов, спиновые волны наряду с акустической ветвью могут характеризоваться оптическими ветвями колебаний, частоты которых, как и в случае оптических фононных ветвей, стремятся к некоторой константе при стремлении волнового вектора возбуждений к нулю.

В трехмерной решетке спинов закон дисперсии акустических спиновых волн в ферромагнетиках в приближении взаимодей-



Рис. 7.24. Представление спиновой волны как прецессии вокруг оси (а) и поверхностная спиновая волна (б) [86]

ствия ближайших спинов характеризуется выражением

$$\omega_m(k) = JS\nu \left[1 - \frac{2}{\nu} \left(\cos(ak_x) + \cos(ak_y) + \cos(ak_z) \right) \right], \quad (7.105)$$

где *v* – координационное число решетки, характеризующее число ближайших соседей у атома в кристалле.

В двухподрешеточном антиферромагнетике закон дисперсии акустических спиновых волн характеризуется более сложной зависимостью:

$$\omega_m(k) = 2JS\nu\sqrt{1-\gamma^2(k)}, \quad \gamma(k) = \frac{1}{\nu}\sum_{\mathbf{a}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{a}}.$$
 (7.106)

Для простой кубической решетки с $\nu = 6$ выражение для $\gamma(k)$ принимает вид $\gamma(k) = (\cos(ak_x) + \cos(ak_y) + \cos(ak_z))/3$. В длинноволновом приближении $(ka \ll 1)$ получаем $(1 - \gamma^2(k))^{1/2} \simeq ka/\sqrt{3}$ и, следовательно, $\omega_m(k) \simeq 4\sqrt{3}JSka$, т. е. акустические магноны в антиферромагнетиках характеризуются линейной зависимостью от волнового вектора, в отличие от квадратичной зависимости в ферромагнетиках.

На рис. 7.24 схематически изображена спиновая волна в одномерном случае (рис. 7.24,а). Там же (рис. 7.24,б) изображена поверхностная спиновая волна, амплитуда которой убывает по мере



Рис. 7.25. Качественная дисперсионная диаграмма магнонных зон [86]

удаления от поверхности. Представлен случай акустической спиновой волны в длинноволновом приближении, когда ориентация спинов в далеких друг от друга узлах решетки меняется слабо. В оптической спиновой волне проекции прецессирующих спинов в соседних узлах ориентированы противоположно.

В работе [218] представлено детальное описание поверхностных спиновых волн для многоатомных изотропных ферромагнетиков. Были получены дисперсионные зависимости для акустической $\omega_s^{(ac)}(k)$ и оптической $\omega_s^{(op)}(k)$ ветвей поверхностных спиновых волн, которые характеризуются следующими выражениями:

$$\omega_s^{(ac)}(\vec{K}) = \omega_m(\vec{K}) - 2JS(\operatorname{ch}\beta n - 1),
\omega_s^{(op)}(\vec{K}) = \omega_m(\vec{K}) + 2JS(\operatorname{ch}\beta n + 1),$$
(7.107)

где \vec{K} – тангенциальный к поверхности волновой вектор, $\omega_m(\vec{K})$ – дисперсионная зависимость для объемных магнонов, распространяющихся вдоль поверхности, которая имеет вид:

$$\omega_m(\vec{K}) = 2JS \left[2 - \cos(aK_x) - \cos(aK_y)\right].$$
(7.108)

Параметр $\beta > 0$ в (7.107) характеризует затухание амплитуды поверхностных магнонов при удалении от поверхности, описываемое законом $\exp(-\beta n)$, где n – номер узла, отсчитываемый от нормали к поверхности.



Рис. 7.26. Сравнение поверхностной и объемной намагниченности в Ni₄₀Fe₄₀B₂₀ [193]

В соответствии с (7.107) энергия акустических магнонов ниже, чем у соответствующих объемных магнонов, а энергии оптических магнонов – выше. Схематически это представлено на рис. 7.25, где показана качественная дисперсионная диаграмма магнонов. Более тонкая структура дисперсионной диаграммы проанализирована в работе [218], где описаны особенности спиновых волн для магнитных материалов различной природы. Типичные значения волнового вектора для спиновых волн обычно превосходят величину 10⁶ см⁻¹.

Однако возможно возбуждение спиновых волн и с существенно меньшими волновыми векторами. В [218] отмечается, что в микроэлектронных устройствах часто используются спиновые волны с волновым вектором 10^3 см⁻¹. Типичная частота для спиновых волн составляет величину $10^9 - 10^{10}$ Гц, что говорит о достаточно низкой энергии магнонов: они легко возбуждаются даже при низких температурах.

Существуют различные методы детектирования поверхностных спиновых волн. Они проявляются, например, при бриллюэновском рассеянии света на поверхности магнитного материала [37]: в этом случае частота рассеянных поверхностью волн изменяется на величину $\pm \omega_s$ за счет поглощения или возбуждения падающим светом магнона с энергией $\hbar \omega_s$. Другой метод состоит в измерении поверхностной намагниченности материала. Поскольку возбуждение магнонов приводит к снижению намагниченности, то изменение намагниченности можно связать с числом возбуждаемых магнонов. Так как акустические поверхностные магноны имеют меньшую энергию, чем объемные магноны, то с повышением температуры поверхностная намагниченность будет убывать быстрее, чем объемная. Такое различие в скорости убывания поверхностной и объемной намагниченностей с температурой подтверждается экспериментальными исследованиями (рис. 7.26) [193].

7.4. Контрольные вопросы

1. Дать классификацию типов дефектов, основанную на их размерности. Привести примеры дефектов, соответствующих различным размерностям. Отличительные особенности описания слабо неупорядоченных систем.

2. Сформулировать основные эффекты влияния дефектов структуры на спектр элементарных возбуждений в твердых телах.

3. Каковы отличительные особенности влияния на свойства твердых тел и энергетический спектр элементарных возбуждений протяженных дефектов структуры (дислокаций, поверхности, границ зерен) по сравнению с влиянием точечных дефектов структуры?

4. Сформулировать основные эффекты влияния точечных дефектов структуры на спектр элементарных возбуждений в твердых телах на примере электронной подсистемы.

5. Описать влияние точечных дефектов структуры на спектр колебаний кристаллической решетки.

6. В чем общность и какие отличия во влиянии дефектов структуры на спектр колебаний атомов решетки и электронный спектр?

7. Охарактеризовать влияние дефектов структуры на диффузию и ионную проводимость в кристаллах. 8. Описать влияние поверхности на электронный поверхностный спектр в приближении почти свободных электронов.

9. Описать влияние поверхности на спектр плазменных колебаний.

Глава 8

Метод функционала плотности и его приложения к физике поверхностных явлений

8.1. Введение

В данной главе последовательно изложена методика самосогласованного расчета поверхностной энергии и работы выхода металлов в рамках метода функционала плотности (МФП) с учетом градиентных поправок на неоднородность электронного газа в приповерхностной области для кинетической и обменно-корреляционной энергий. Рассмотрено влияние различных приближений для обменно-корреляционных поправок к плотности энергии неоднородной электронной системы на значения поверхностной энергии и работы выхода, как простых, так и переходных металлов.

Демонстрируются методика и результаты самосогласованного расчета величины смещения поверхностной ионной плоскости в различных металлах и проведен анализ влияния данных релаксационных эффектов на значения поверхностных характеристик для ряда металлов.

Для описания электрон-ионного взаимодействия в металлах широко используется метод псевдопотенциалов. Одним из простейших типов псевдопотенциалов является псевдопотенциал Ашкрофта, характеризуемый единственным подгоночным параметром. Самосогласованная вариационная процедура метода функционала плотности позволяет однозначно определять параметр псевдопотенциала Ашкрофта для различных металлов, а тем самым осуществлять расчет влияния электрон-ионного взаимодействия на величину поверхностной энергии и работы выхода металлов.

8.2. Исходные уравнения метода функционала плотности

Функционал плотности - одно из наиболее популярных в настоящее время понятий во многих разделах физики. Атомная и ядерная физика, физика кристаллов и жидкостей, физика поверхности и адсорбционных явлений - вот далеко не полный перечень тех областей современной физики, где широко используется метод функционала плотности.

В рамках этого метода энергия основного состояния взаимодействующих частиц во внешнем поле и термодинамический потенциал системы представляются как однозначные функционалы, зависящие только от плотности числа частиц $n(\vec{r})$. Минимум такого функционала задает истинное распределение плотности в системе. Таким образом, вводится в качестве основы для расчета энергии основного состояния и термодинамических свойств системы не многочастичная волновая функция, зависящая от большого числа переменных в конфигурационном пространстве, а плотность частиц, определяемая в обычном трехмерном пространстве. Очевидно, что иметь дело с функцией трех переменных неизмеримо легче, чем работать с полной волновой функцией системы. Сложность же подхода заключается в том, что точный вид функционала плотности, определяющего энергию основного состояния системы, не известен и его построение выходит за рамки самого метода функционала плотности. Определение составляющих функционала плотности осуществляется, как правило, в рамках квантовой теории многоэлектронных систем.

8.2.1. Теория функционала плотности в формулировке Хоэнберга - Кона

Исходный пункт метода $\Phi\Pi$ состоит в доказанной Хоэнбергом и Коном [149] теореме о существовании универсального функционала энергии системы электронов, находящихся в поле внешнего потенциала v(r). Плотность $n(\vec{r})$ основного состояния связанной системы взаимодействующих электронов в некотором внешнем потенциале $v(\vec{r})$ однозначно определяет этот потенциал.

Примечания:

- 1. Термин "однозначно" здесь означает "с точностью до не представляющей интереса аддитивной постоянной".
- 2. В случае вырожденного основного состояния теорема относится к плотности $n(\vec{r})$ любого основного состояния.
- 3. Данное утверждение является математически строгим.

Доказательство очень простое. Приведем его для невырожденного основного состояния.

Пусть $n(\vec{r})$ - плотность невырожденного основного состояния системы N электронов в потенциале $v_1(\vec{r})$, отвечающая основному состоянию Ψ_1 и энергии E_1 . Тогда

$$E_1 = (\Psi_1, H_1 \Psi_1) = \int v_1(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} + (\Psi_1, (T+U)\Psi_1), \quad (8.1)$$

где H_1 - полный гамильтониан, соответствующий v_1 , а T и U - операторы кинетической энергии и энергии взаимодействия.

Теперь допустим, что существует второй потенциал $v_2(\vec{r})$, который не равен $v_1(\vec{r}) + const$, и ему отвечает основное состояние $\Psi_2 \neq \exp(i\theta)\Psi_1$, приводящее к той же самой плотности $n(\vec{r})$. Тогда

$$E_2 = \int v_2(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} + (\Psi_2, (T+U)\Psi_2).$$
(8.2)

Поскольку состояние Ψ_1 предполагается невырожденным, принцип минимума Рэлея-Ритца для Ψ_1 приводит к неравенству

$$E_1 < (\Psi_2, H_1 \Psi_2) = \int v_1(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} + (\Psi_2, (T+U)\Psi_2) =$$

= $E_2 + \int [v_1(\vec{r}) - v_2(\vec{r})] n(\vec{r}) d\vec{r}.$ (8.3)

Аналогично

$$E_2 \le (\Psi_1, H\Psi_1) = E_1 + \int [v_2(\vec{r}) - v_1(\vec{r})] n(\vec{r}) d\vec{r}, \qquad (8.4)$$

где использован знак \leq , поскольку невырожденность Ψ_2 не предполагается. Сложение неравенств приводит к противоречию: $E_1 + E_2 < E_1 + E_2$. Следовательно, согласно доказательству от противного (reductio ad absurdum), предположение о существовании второго потенциала $v_2(\vec{r})$, который неравен $v_1(\vec{r}) + const$, но дает ту же самую плотность $n(\vec{r})$, не может быть верным. Таким образом, для невырожденного основного состояния лемма доказана. Поскольку плотность $n(\vec{r})$ определяет как число частиц N, так и потенциал $v(\vec{r})$ (с точностью до несущественной аддитивной постоянной), она дает полный гамильтониан H и оператор числа частиц N для электронной системы. Следовательно, $n(\vec{r})$ неявно определяет *все* свойства, получаемые из H путем решения зависящего или не зависящего от времени уравнения Шрёдингера (даже при наличии дополнительных возмущений типа электромагнитных полей), например, многочастичные собственные состояния $\psi^{(0)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N), \psi^{(1)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)$, двухчастичную функцию Грина $G(\vec{r}_1, t_1; \vec{r}_2, t_2)$, частотно-зависящую электрическую поляризуемость $\alpha(\omega)$ и т.д. Следует напомнить, что вся эта информация неявно содержится в $n(\vec{r})$ - электронной плотности основного состояния.

В результате, мы приходим к следующему вопросу: может ли любая положительная функция $n(\vec{r})$ с регулярным поведением, интеграл от которой равен целому положительному числу N, представлять собой плотность основного состояния, соответствующую какому-нибудь потенциалу $v(\vec{r})$? Такая плотность называется v-представимой (v-representable, VR). С одной стороны (положительной), разлагая по степеням λ , легко убедиться, что любая реальная почти однородная плотность вида $n(\vec{r}) = n_0 +$ $+\lambda \sum n(\vec{q}) \exp(i\vec{q}\vec{r})$ является *v*-представимой или что для отдельной частицы любая нормированная плотность $n(\vec{r}) = |\psi(\vec{r})|^2$ также *v*-представима. С другой стороны, Леви [170] показал на примере некоторой гипотетической системы с вырожденным основным состоянием, что могут существовать плотности с регулярным поведением, которые не являются v-представимыми. Изучение топологии областей *v*-представимости в абстрактном пространстве всех $n(\vec{r})$ в настоящее время продолжается. Но пока нам представляется, что нерешенность этой проблемы не является препятствием для практических применений МФП.

8.2.2. Вариационный принцип Хоэнберга-Кона

Самая важная характеристика электронного основного состояния - это его энергия E. С помощью методов волновых функций E можно найти или непосредственно путем приближенного ре-
шения уравнения Шредингера $H\psi = E\psi$, или из принципа минимума Рэлея - Ритца:

$$E = \min_{\tilde{\Psi}}(\tilde{\Psi}, H\tilde{\Psi}), \tag{8.5}$$

где $\tilde{\Psi}$ - нормированная пробная функция для данного числа электронов N. Формулировка принципа минимума не через пробные функции $\tilde{\Psi}$, а через пробные плотности $\tilde{n}(\vec{r})$ впервые была дана в [149]. Здесь мы изложим более лаконичный вывод Леви [170], называемый методом условного поиска. Всякая пробная функция $\tilde{\Psi}$ соответствует пробной плотности $\tilde{n}(\vec{r})$, полученной путем интегрирования $\tilde{\Psi}^*\tilde{\Psi}$ по всем переменным, кроме первой, и умножения результата на N. Минимизацию (8.5) можно выполнить в два этапа. Сначала зададим пробную плотность $\tilde{n}(\vec{r})$ и обозначим через $\tilde{\Psi}_{\tilde{n}}^{\alpha}$ класс пробных функций для данной плотности \tilde{n} . При фиксированной $\tilde{n}(\vec{r})$ определим условный минимум энергии как

$$E_v[\tilde{n}(\vec{r})] \equiv min_\alpha(\tilde{\Psi}^\alpha_{\tilde{n}}, H\tilde{\Psi}^\alpha_{\tilde{n}}) = \int v(\vec{r})\tilde{n}(\vec{r})d\vec{r} + F[\tilde{n}(\vec{r})], \quad (8.6)$$

где

$$F[\tilde{n}(\vec{r})] \equiv min_{\alpha}(\tilde{\Psi}^{\alpha}_{\tilde{n}(\vec{r})}, (T+U)\tilde{\Psi}^{\alpha}_{\tilde{n}(\vec{r})}).$$
(8.7)

Функционал $F[\tilde{n}(\vec{r})]$ не требует точного знания потенциала $v(\vec{r})$. Он представляет собой универсальный функционал плотности $\tilde{n}(\vec{r})$ (неважно, *v*-представимой или нет). На втором этапе минимизируем (8.6) по всем \tilde{n} :

$$E = min_{\tilde{n}(\vec{r})} E_v[\tilde{n}(\vec{r})] = min_{\tilde{n}(\vec{r})} \left\{ \int v(\vec{r})\tilde{n}(\vec{r})d\vec{r} + F[\tilde{n}(\vec{r})] \right\}.$$
 (8.8)

В случае невырожденного основного состояния минимум достигается тогда, когда $\tilde{n}(\vec{r})$ есть плотность основного состояния, а для вырожденного основного состояния - когда $\tilde{n}(\vec{r})$ есть одна из плотностей основного состояния (любая). Итак, труднопреодолимая проблема поиска минимума ($\tilde{\psi}, H\tilde{\psi}$) по 3N-мерным пробным функциям $\tilde{\psi}$ преобразована в кажущуюся тривиальной по своему виду задачу нахождения минимума $E_v[\tilde{n}(\vec{r})]$ по 3-мерным пробным функциям $\tilde{n}(\vec{r})$. В действительности определение (8.7) для $F[\tilde{n}(\vec{r})]$ приводит нас как раз обратно - к минимизации по 3*N*-мерным пробным волновым функциям. Тем не менее, достигнут значительный формальный прогресс: получены *строгие формулировки*, причем целиком на языке распределения плотности $\tilde{n}(\vec{r})$, для задачи о нахождении плотностей и энергий основного состояния, а также для хорошо определенного, хотя и неизвестного в явном виде, функционала плотности $F[\tilde{n}(\vec{r})]$, который представляет собой сумму кинетической энергии и энергии взаимодействия (T+U) и связан с плотностью \tilde{n} (см. формулу (8.7)).

8.2.3. Самосогласованные уравнения Кона – Шэма

Хартри в работе [147] ввел систему самосогласованных одночастичных уравнений для приближенного описания электронной структуры атомов. Считается, что каждый электрон движется в некотором эффективном одночастичном потенциале

$$v_H(\vec{r}) = -\frac{Z}{r} + \int \frac{n(\vec{r'})}{|\vec{r} - \vec{r'}|} dV', \qquad (8.9)$$

где первое слагаемое представляет потенциал, обусловленный ядром с атомным номером Z, а второе - потенциал, связанный с усредненным распределением плотности $n(\vec{r})$ (с учетом отрицательного заряда электрона). Таким образом, движение каждого электрона подчиняется одночастичному уравнению Шредингера

$$\left\{-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_H(\vec{r})\right\}\varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j\varphi_j(\vec{r}), \qquad (8.10)$$

где через *j* обозначены как пространственные, так и спиновые квантовые числа. Средняя плотность записывается как

$$n(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N} |\varphi_j(\vec{r})|^2.$$
(8.11)

Здесь (в основном состоянии) сумма берется по N нижним собственным значениям, чтобы удовлетворить принципу запрета Паули. Уравнения (8.9) - (8.11) называются самосогласованными уравнениями Хартри. Их решение начинается с выбора первого приближения для $n(\vec{r})$ (например, теории Томаса-Ферми), затем строится $v_H(\vec{r})$, решается уравнение (8.10) для $\varphi_j(\vec{r})$ и по формуле (8.11) вычисляется новая плотность $n(\vec{r})$, которая должна быть равна исходной $n(\vec{r})$. Если они не равны, вся процедура повторяется сначала, и так до тех пор, пока они не сравняются.

Дифференциальное уравнение Хартри (8.10) выглядит как уравнение Шредингера для невзаимодействующих электронов, движущихся во внешнем потенциале v_{eff} . Удастся ли найти чтонибудь полезное в формулировке МФП для невзаимодействующих электронов, движущихся в заданном внешнем потенциале $v(\vec{r})$? Для такой системы вариационный принцип Хоэнберга-Кона принимает вид

$$E_{v(\vec{r})}[\tilde{n}] \equiv \int v(\vec{r})\tilde{n}(\vec{r})d\vec{r} + T_s[\tilde{n}(\vec{r})] \ge E, \qquad (8.12)$$

где (в предположении, что $\tilde{n}(\vec{r})$ для невзаимодействующих электронов v-представима) $T_s[\tilde{n}(\vec{r})]$ тождественно равна кинетической энергии основного состояния невзаимодействующих электронов с распределением плотности $\tilde{n}(\vec{r})$. Запишем уравнение Эйлера-Лагранжа, учитывая, что выражение (8.12) стационарно по отношению к таким вариациям $\tilde{n}(\vec{r})$, при которых сохраняется полное число электронов:

$$\delta E_{v(\vec{r})}[\tilde{n}] \equiv \int \delta \tilde{n}(\vec{r}) \left\{ v(\vec{r}) + \frac{\delta}{\delta \tilde{n}(\vec{r})} T_s[\tilde{n}(\vec{r})]|_{\tilde{n}=n} - \varepsilon \right\} d\vec{r} = 0,$$
(8.13)

где $\tilde{n}(\vec{r})$ - точная плотность основного состояния для $v(\vec{r})$. Здесь ε - множитель Лагранжа, обеспечивающий сохранение числа частиц. В этом решаемом случае без взаимодействия мы знаем, что можно найти энергию и плотность основного состояния, вычислив собственные функции $\varphi_j(\vec{r})$ и собственные значения ε_j следующих одночастичных уравнений без взаимодействия:

$$\left\{-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\vec{r}) - \varepsilon_j\right\}\varphi_j(\vec{r}) = 0.$$
(8.14)

В результате получаем

$$E = \sum_{j=1}^{N} \varepsilon_j; n(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N} |\varphi_j(\vec{r})|^2.$$
(8.15)

Здесь *j* нумерует как пространственные квантовые числа, так и спиновые индексы ±1.

Возвращаясь к проблеме взаимодействующих электронов, которые ранее рассматривались приближенно с помощью уравнений типа одночастичных уравнений Хартри, мы теперь специально запишем функционал $F[\tilde{n}(\vec{r})]$ (8.7) в виде

$$F[\tilde{n}(\vec{r})] \equiv T_s[\tilde{n}(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{\tilde{n}(\vec{r})\tilde{n}(\vec{r'})}{|\vec{r} - \vec{r'}|} d\vec{r}\vec{r'} + E_{xc}[\tilde{n}(\vec{r})], \qquad (8.16)$$

где $T_s[\tilde{n}(\vec{r})]$ - функционал кинетической энергии невзаимодействующих электронов (8.12). Последнее слагаемое $E_{xc}[\tilde{n}(\vec{r})]$ это так называемый функционал обменно-корреляционной энергии, и формула (8.16) является для него определением. Тогда вариационный принцип Хоэнберга-Кона для взаимодействующих электронов принимает вид

$$E_{v}[\tilde{n}(\vec{r})] \equiv \int v(\vec{r})\tilde{n}(\vec{r})d\vec{r} + T_{s}[\tilde{n}(\vec{r})] + \frac{1}{2}\int \frac{\tilde{n}(\vec{r})\tilde{n}(\vec{r'})}{|\vec{r} - \vec{r'}|}d\vec{r}d\vec{r'} + E_{xc}[\tilde{n}(\vec{r})] \ge E.$$
(8.17)

Соответствующее уравнение Эйлера-Лагранжа для заданного полного числа электронов имеет вид

$$\delta E_{v(\vec{r})}[\tilde{n}] \equiv \int \delta \tilde{n}(\vec{r}) \left\{ v_{eff}(\vec{r}) + \frac{\delta}{\delta \tilde{n}(\vec{r})} T_s[\tilde{n}(\vec{r})]|_{\tilde{n}=n} - \varepsilon \right\} d\vec{r} = 0,$$
(8.18)

где

$$v_{eff}(\vec{r}) \equiv v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r'})}{|\vec{r} - \vec{r'}|} d\vec{r'} + v_{xc}(\vec{r})$$
(8.19)

И

$$v_{xc}(\vec{r}) \equiv \frac{\delta}{\delta \tilde{n}(\vec{r})} E_{xc}[\tilde{n}(\vec{r})]|_{\tilde{n}=n}.$$
(8.20)

Теперь уравнение (8.18) по виду идентично уравнению (8.13) для невзаимодействующих частиц, движущихся в некотором эффективном внешнем потенциале v_{eff} вместо $v(\vec{r})$, и, таким образом, получаем, что минимизирующая плотность $n(\vec{r})$ определяется путем решения одночастичного уравнения

$$\left\{-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\vec{r}) - \varepsilon_j\right\}\varphi_j(\vec{r}) = 0$$

$$327$$
(8.21)

с учетом соотношений

$$n(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N} |\varphi_j(\vec{r})|^2, \qquad (8.22)$$

$$v_{eff}(\vec{r}) \equiv v(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r'})}{|\vec{r} - \vec{r'}|} d\vec{r'} + v_{xc}(\vec{r}), \qquad (8.23)$$

где $v_{xc}(\vec{r})$ - локальный обменно-корреляционный потенциал, функционально зависящий от полного распределения плотности $\tilde{n}(\vec{r})$, согласно формуле (8.20). Сейчас эти самосогласованные уравнения называют уравнениями Кона - Шэма.

Энергия основного состояния определяется как

$$E = \sum_{j=1}^{N} \varepsilon_j + E_{xc}[n(\vec{r})] - \int v_{xc}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} - \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r'})}{|\vec{r} - \vec{r'}|} d\vec{r'}.$$
 (8.24)

Если вообще пренебречь энергией E_{xc} и потенциалом v_{xc} , то уравнения Кона-Шэма (8.21)-(8.24) сводятся к самосогласованным уравнениям Хартри. Теорию Кона-Шэма формально можно рассматривать как приведение теории Хартри к точному виду. Если E_{xc} и v_{xc} известны *точно*, то все многочастичные эффекты в принципе учтены. Понятно, что это обстоятельство привлекает основное внимание к функционалу $E_{xc}[\tilde{n}(\vec{r})]$. Практическая пригодность МФП для расчета систем в основном состоянии целиком и полностью определяется тем, можно ли найти такие приближения для функционала $E_{xc}[\tilde{n}(\vec{r})]$, которые достаточно просты и в то же время достаточно точны.

Примечания:

1. Точный эффективный одночастичный потенциал $v_{eff}(\vec{r})$ теории Кона-Шэма (8.23) можно рассматривать как фиктивный внешний потенциал, который в случае невзаимодействующих частиц дает такую же электронную плотность $n(\vec{r})$, как и плотность взаимодействующих электронов в реальном внешнем потенциале $v(\vec{r})$. Таким образом, если истинная плотность $n(\vec{r})$ известна из независимого источника (например, из эксперимента или, в случае малых, систем, из точных вычислений многочастичными методами с использованием волновых функций), то $v_{eff}(\vec{r})$, а следовательно, и $v_{xc}(\vec{r})$ могут быть определены непосредственно из плотности $n(\vec{r})$.

- 2. Благодаря тесной связи с точной физической плотностью $n(\vec{r})$, одночастичные волновые функции Кона-Шэма $\varphi_j(\vec{r})$ можно считать "оптимальными по плотности", тогда как волновые функции Хартри-Фока $\varphi_j^{HF}(\vec{r})$ являются "оптимальными по полной энергии", в том смысле, что нормированный детерминант Хартри-Фока дает самую низшую энергию основного состояния, какую можно получить с одним детерминантом. С тех пор как появился МФП, термин "обменная энергия" часто используется для обменной энергии, вычисленной с использованием точных волновых функций КШ $\varphi_j(\vec{r})$, а не волновых функций Хартри-Фока $\varphi_j^{HF}(\vec{r})$. (Для однородного электронного газа оба определения совпадают; различия обычно очень малы.)
- 3. Строго говоря, ни точные волновые функции Кона-Шэма φ_j , ни энергии ε_j не имеют какого-либо реального физического смысла, за исключением того, что а) существует связь (8.22) между φ_j и истинной физической плотностью $n(\vec{r})$ и б) энергия самого верхнего заполненного собственного значения ε_j , отсчитанная от вакуумного нуля, совпадает с энергией ионизации.

Наконец, обсудим такую важную особенность электронного распределения вблизи поверхности, как осцилляции Фриделя. Их происхождение связано с волновыми свойствами электронов и объясняется дифракцией блоховских волн на границе металла. Этот эффект рассмотрен Коном и Шэмом [159]. Выбрав в уравнении (8.21) в качестве начального решения волновую функцию электрона в виде плоской волны, они нашли соответствующую плотность электронов. Решение уравнения (8.21) с эффективным потенциалом давало следующий порядок приближения для волновой функции. Таким образом, с использованием итерационной процедуры и самосогласования потенциала получено осциллирующее вблизи поверхности решение для электронной плотности. Однако для металлов с высокой электронной плотностью такие осцилляции весьма малы.

8.2.4. Метод пробных функций. Приближение Томаса-Ферми

При практическом использовании МФП в формулировке Хоэнберга-Кона удобно энергию основного состояния системы записывать в виде функционала

$$E[n(\vec{r})] = \int w[n(\vec{r})]d\vec{r}, \qquad (8.25)$$

вводя $w[n(\vec{r})]$ - плотность энергии, в которой учитываются совокупность составляющих. Во-первых, учитывается электростатическая энергия взаимодействия электронов. Она включает энергию электронов во внешнем потенциале $v(\vec{r})$, который, в частности, может включать псевдопотенциал ионов:

$$w_1(\vec{r}) = v(\vec{r})n(\vec{r}).$$
 (8.26)

Другая часть электростатистической энергии учитывает кулоновское взаимодействие электронов друг с другом:

$$w_2(\vec{r}) = \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r'})}{|\vec{r} - \vec{r'}|} d\vec{r'}.$$
(8.27)

Другой составляющей является кинетическая (фермиевская) энергия вырожденного электронного газа плотности $n(\vec{r})$, которую будем вычислять по формулам, связывающим ее с плотностью идеального однородного электронного газа $n(\vec{r})$. При этом предполагается, что неоднородность электронного газа мала, так что сохраняется локальная связь между энергией и плотностью (это справедливо в случае медленно меняющейся плотности $|\nabla n(r)| < n_0/r_s$, где r_s есть радиус ячейки Вигнера-Зейтца и определяется равенством $4/3\pi r_s^3 = n_0^{-1}$). Другими словами, в атомной системе единиц ($e = m_e = \hbar = 1$):

$$\varepsilon_F(r) = p_F^2(r)/2 = 1/2(3\pi^2)^{2/3}n^{2/3}(r).$$
 (8.28)

Таким образом, плотность кинетической энергии определяется выражением

$$w_{kin}(r) = 0.3(3\pi^2)^{2/3}n^{5/3}(r).$$
(8.29)

Уменьшение электростатической энергии электронного газа, обусловленное обменным взаимодействием электронов, будем описывать с помощью формулы, получаемой в приближении Хартри-Фока [49]:

$$w_x(\vec{r}) = -\frac{1}{4\pi^4} J(\vec{r}). \tag{8.30}$$

Здесь $J(\vec{r}) = 4\pi p_F^4(\vec{r})$ – обменный интеграл, зависящий от плотности электронов в данной точке пространства. Таким образом,

$$w_x(\vec{r}) = -0.75(3/\pi)^{1/3} n^{4/3}(\vec{r}).$$
(8.31)

Для корреляционной энергии может быть использована интерполяционная формула Вигнера [214]:

$$w_c(\vec{r}) = \frac{-0.056n^{4/3}(\vec{r})}{0.079 + n^{1/3}(\vec{r})},$$
(8.32)

достаточно точная для плотностей электронов, имеющих место в реальных металлах ($2 < r_s < 6$), тогда как формула Геллмана-Бракнера [141] корректна только при высокой плотности, когда r_s мало. Другие используемые аппроксимации представлены в [140,153,186].

$$w_2[n(z), |\nabla n|^2] = \frac{|\nabla n(z)|^2}{72n(z)} + w_{2,xc}(z)[n(z), |\nabla n|^2]$$
(8.33)

является первым членом градиентного разложения, учитывающим неоднородность электронного газа. Здесь первое слагаемое поправка на неоднородность электронного газа для кинетической энергии, происходящая от квантовых эффектов при разложении энергии по параметру квазиклассичности (формула Вейцзеккера-Киржница [48,52,211]), а $w_{2,xc}$ - поправка на неоднородность для обменной и корреляционной энергий.

Для $w_{2,xc}$ применяются следующие приближения: 1) приближение хаотических фаз (ПХФ)

$$w_{2,xc}(z) = 0;$$
 (8.34)

2) приближение Хаббарда [153]

$$w_{2,xc}(z) = \frac{|\nabla n|^2}{29.16n^{4/3} + 12n + 1/235n^{2/3}};$$
(8.35)
331

3) приближение Сингви-Шоландера-Този-Ланда (SSTL) [199]

$$w_{2,xc}(z) = \frac{A(n)B^2(n)|\nabla n|^2}{3^{4/3}\pi^{5/3}n^{4/3}},$$
(8.36)

где $A(n) = 1.063 - 0.1537k_F(n), B(n) = -0.2736 + 0.618k_F^{1/5}(n),$ $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$ - фермиевский волновой вектор; 4) приближение Лангрефа-Мехля (LM) [167]

$$w_{2,xc}(z) = \frac{0.00214|\nabla n|^2}{n^{4/3}} \left[2\exp\left(-\frac{0.262|\nabla n|}{n^{7/6}}\right) - 7/9 \right]; \quad (8.37)$$

5) приближение Вашишты-Сингви (VS) [207]

$$w_{2,xc}(z) = \frac{A(n)B^2(n)|\nabla n|^2}{3^{4/3}\pi^{5/3}n^{4/3}},$$
(8.38)

где $A(n) = 0.4666 + 0.3735 k_F^{-2/3}(n), B(n) = -0.0085 + 0.3318 k_F^{1/5}(n).$ Данные выражения для величин A(n), B(n) получены интер-

поляцией значений, приведенных в соответствующих работах.

Обобщая вышесказанное и обозначая кулоновский потенциал

$$\phi(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}', \qquad (8.39)$$

запишем функционал энергии в виде:

$$E[n] = \int \phi(\vec{r})n(\vec{r})dV + G[n], \qquad (8.40)$$

где G[n] включает кинетическую, обменную, градиентную и корреляционную энергии.

В соответствии с МФП для определения "правильной" функции плотности электронного распределения $n(\vec{r})$ необходимо решить следующую вариационную задачу [201] для нахождения минимального значения E[n]:

$$\frac{\partial}{\partial n}(E[n] - \mu N) = 0. \tag{8.41}$$

Здесь $\mu = \partial E[n]/\partial N$ - лангранжев множитель при условии сохранения полного числа частиц $N = \int n(\vec{r}) dV = const$. Величина μ соответствует химическому потенциалу системы электронов. Чтобы получить замкнутую систему уравнений, необходимо найти еще одно уравнение, связывающее величины $\phi(\vec{r})$ и $n(\vec{r})$. В предположении, что $v(\vec{r})$ создается положительным зарядом ионов, распределенным с плотностью $n_0(\vec{r})$, имеем

$$v(\vec{r}) = \int \frac{n_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dV'.$$
(8.42)

Следовательно, потенциал $\phi(r)$ подчиняется уравнению Пуассона с полной плотностью заряда электронов и ионов:

$$\Delta \phi(\vec{r}) = 4\pi [n_0(\vec{r}) - n(\vec{r})]. \tag{8.43}$$

Рассмотрим плоскую границу металла, внешнюю нормаль к которой выберем за ось z, так что область пространства, занятая металлом, соответствует z < 0. Эффекты, связанные с трехмерностью металла учитывать не будем. Таким образом, электронную плотность и электростатический потенциал можно считать функциями только координаты z.

Для определения электронного распределения вблизи поверхности металла применим метод пробных функций: вводятся некоторые пробные функции $n = n(\alpha_i, z)$ и $\phi = \phi(\alpha_i, z)$, где α_i некоторые неопределенные параметры, значения которых находятся, например, из условия минимальности полной энергии системы. Подставляя вводимые таким образом n(z) и $\phi(z)$ в (8.40), находится полная энергия системы. Выбранные пробные функции должны удовлетворять требованию экспоненциального затухания вне металла, стремиться к объемному значению электронной плотности внутри металла и быть непрерывными на границе металл-среда, приводя к условию непрерывности нормальной составляющей электростатической индукции. Для приближенного выяснения характера пробных функций следует решить упрощенную задачу, в которой в G[n] (8.40) учитывается только кинетическая энергия электронов (приближение Томаса-Ферми (ТФ)). Найденные в приближении ТФ функции электронного распределения следует применять в качестве пробных для решения полной вариационной задачи.

Используя для металла модель "желе", в которой дискретное распределение ионов заменяется фоном однородно распределенного положительного заряда плотности $n_0(z)$, перепишем уравнение Пуассона (8.43) в виде

$$\frac{d^2}{dz^2}\phi(z) = 4\pi [n_0\Theta(-z) - n(z)],$$
(8.44)

где $\Theta(z)$ – ступенчатая функция Хевисайда. В приближении Т Φ

$$E[n(z)] = \int_{-\infty}^{\infty} \left[0.5\phi(z)n(z) + 0.3(3\pi^2)^{2/3}n^{5/3}(z) \right] dz.$$
 (8.45)

Подставляя (8.45) в (8.41) и варьируя, находим соотношение

$$\phi(z) + 1/2(3\pi^2)^{2/3}n^{2/3}(z) = \mu.$$
(8.46)

Поскольку μ есть величина постоянная, равенство (8.46) является условием постоянства электрохимического потенциала в любой точке системы, в частности:

$$\phi(-\infty) + \alpha n_0^{2/3} = \phi(z) + \alpha n^{2/3}(z), \qquad (8.47)$$

где $\alpha = 1/2(3\pi^2)^{2/3}$. Формула (8.47) показывает, что при уменьшении плотности электростатической энергии должна возрастать плотность кинетической энергии. Из условия (8.47) найдем, что

$$n(z) = n_0 \left(1 - \frac{\phi(z) - \phi(-\infty)}{\xi_0} \right)^{3/2}, \qquad (8.48)$$

где $\xi_0 = \alpha n_0^{2/3}$. Подставляя (8.48) в выражение (8.43), получим уравнение ТФ:

$$\frac{d^2}{dz^2}\phi(z) = 4\pi n_0 \left[1 - \left(1 - \frac{\phi(z) - \phi(-\infty)}{\xi_0} \right)^{3/2} \right], \quad z < 0,$$

$$\frac{d^2}{dz^2}\phi(z) = 4\pi n_0 \left[1 - \frac{\phi(z) - \phi(-\infty)}{\xi_0} \right]^{3/2}, \quad z > 0.$$

(8.49)

(8.49)

Как известно [166], решение уравнения ТФ дает степенной закон спадания плотности электронов с расстоянием до поверхности металла. Поэтому решение точного уравнения ТФ не подходит в качестве пробных функций. Проведем формальную линеаризацию уравнения ТФ, т.е. разложим его правую часть по степеням $\phi(z) - \phi(-\infty)$ и отбросим квадратичные члены и члены более высокого порядка. Параметром разложения является отношение изменения электростатического потенциала к энергии Ферми $[\phi(z) - \phi(-\infty)]/\xi_0$. Из формулы (8.44) следует, что этот параметр меньше единицы, причем при $z \to -\infty$ он стремится к нулю, а в хвосте электронного распределения при $z \to +\infty$ – близок к единице. Другими словами, процедура линеаризации является строго корректной лишь в глубине металла. Вводя обозначение

$$\beta = \frac{6\pi n_0}{\xi_0}^{1/2},\tag{8.50}$$

запишем линеаризованное уравнение ТФ в виде

$$\frac{d^2}{dz^2}\phi(z) = \beta^2 [\phi(z) - \phi(-\infty)], \quad z < 0,$$

$$\frac{d^2}{dz^2}\phi(z) = \beta^2 [\phi(z) - \phi(-\infty)] - 4\pi n_0, \quad z > 0.$$
(8.51)

Выражение (8.51) является линейным неоднородным дифференциальным уравнением второго порядка. Его решение имеет вид:

$$\phi(z) = C_1 e^{\beta z} + C_2 e^{-\beta z} + \phi(-\infty), \quad z < 0,
\phi(z) = C_3 e^{\beta z} + C_4 e^{-\beta z} + \phi(-\infty) + 4\pi n_0 / \beta^2, \quad z > 0.$$
(8.52)

Условие конечности потенциала при $z = +\infty$ и $z = -\infty$ дает $C_2 = C_3 = 0$. Постоянные C_1 и C_4 находятся из условия непрерывности потенциала и его производной на границе металла z=0:

$$C_1 = 2\pi n_0 / \beta^2$$
, $C_4 = -2\pi n_0 / \beta^2$.

Наконец, выбирая точку отсчета потенциала $\phi(\infty) = 0$, получим $\phi(-\infty) = -4\pi n_0/\beta^2$. В результате решение уравнения (8.52) имеет вид:

$$\phi(z) = \frac{2\pi n_0}{\beta^2} e^{\beta z} - \frac{4\pi n_0}{\beta^2}, \quad z < 0,$$

$$\phi(z) = -\frac{2\pi n_0}{\beta^2} e^{-\beta z}, \quad z > 0.$$
(8.53)

Подставляя (8.53) в уравнение Пуассона, для функции электронной плотности имеем следующее выражение:

$$n(z) = n_0 \left[\left(1 - \frac{1}{2} e^{\beta z} \right) \Theta(-z) + \frac{1}{2} e^{-\beta z} \Theta(z) \right].$$
 (8.54)

Функции (8.53) и (8.54) будут использоваться в качестве пробных при минимизации функционала энергии (8.25). В дальнейшем параметр β является вариационным. С физической точки зрения величина β представляет собой характерную толщину поверхностного слоя, на котором резко меняется электронная плотность. По порядку величины β^{-1} равна длине дебаевского экранирования примесей в металле [49]. Следует отметить, что пробные функции (8.53) и (8.54) применялись Смитом в [201] без обсуждения их вывода и обоснования.

В дальнейшем мы постулируем применимость пробных функций, полученных в качестве решения линеаризованного уравнения $T\Phi$, во всей области вблизи поверхности металла. Такие функции, несмотря на то что они являются решениями точного уравнения $T\Phi$ только в глубине металла, удовлетворяют перечисленным выше требованиям к пробным функциям. В частности, будучи экспоненциально затухающими вне металла, они больше соответствуют решению квантовомеханической задачи для электронной плотности, чем степенное решение точного уравнения $T\Phi$. К недостаткам таких пробных функций следует отнести отсутствие осцилляций Φ риделя, затухающих от поверхности вглубь металла.

8.3. Применение МФП к расчету поверхностной энергии

8.3.1. Расчет поверхностной энергии металлов в рамках модели желе

Для изучения поверхностных характеристик воспользуемся моделью, представляющей собой полубесконечный металл, граничащий с вакуумом. Рассмотрим плоскую границу металла, внешнюю нормаль к которой выберем за ось z, так что область пространства, занятая металлом, соответствует z < 0. В рамках данной модели электронная плотность $n(\vec{r})$ и электростатический потенциал $\phi(\vec{r})$ рассматриваются как функции только координаты z.

Представим функционал полной энергии в виде градиентного разложения

$$E[n(z)] = \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ w_0[n(z)] + w_2[n(z), |\nabla n|^2] + O(|\nabla|^4) \right\} dz, \quad (8.55)$$

составляющие которого приведены в выражениях (8.25-8.38).

В качестве пробных функций для электронной плотности и электростатического потенциала выберем решения линеаризованного уравнения Томаса-Ферми (8.54).

Следует отметить, что формально интеграл (8.55) расходится. Или другими словами, полная энергия электронного газа полуограниченной системы – бесконечна. Однако нас интересуют лишь эффекты, связанные с наличием поверхности. Поэтому, учитывая одномерность задачи, удобно ввести величину поверхностной энергии, которая в рамках модели "желе" представляет собой разность между полной энергией системы, когда электроны распределены в соответствии с функцией n(z) и когда их распределение задается "ступенькой", то есть $n(z) = n_0(z) =$ $= n_0 \Theta(-z)$:

$$\sigma_0(\beta_{min}) = \int_{-\infty}^{\infty} \{w[n(z)] - w[n_0\Theta(-z)]\} dz, \qquad (8.56)$$

где значения параметра β_{min} могут быть получены из условия минимальности поверхностной энергии

$$\left. \frac{\partial \sigma_0(\beta)}{\partial \beta} \right|_{\beta_{min}} = 0. \tag{8.57}$$

Программа численного интегрирования в (8.56) при осуществлении одновременной минимизации поверхностной энергии методом квадратичной интерполяции Пауэла позволяет провести расчеты поверхностной энергии σ_0 металлов в рамках модели "желе" как функции параметра $r_s = (4\pi n_0/3)^{-1/3}$ для различных обменно-корреляционных поправок на неоднородность (8.34-8.38). Результаты проведенных в [20] расчетов представлены на



Рис. 8.1. Зависимость поверхностной энергии σ_0 металлов в рамках модели "желе" от параметра плотности r_s для различных обменнокорреляционных поправок на неоднородность: 1 - приближение Хаббарда; 2 - VS; 3 - SSTL; 4 - LM; 5 - ПХФ.

рис. 8.1. Из рисунка видно, что данное приближение более или менее применимо лишь для описания поверхностной энергии металлов с достаточно малой концентрацией свободных электро- $(r_s > 2.5)$, то есть, по сути, только для ряда щелочных HOB металлов. При низких значениях электронной плотности величина поверхностной энергии положительна и стремится к нулю при $r_s \to \infty$. При этом основной вклад в поверхностную энергию связан с обменно-корреляционным взаимодействием. При больших же значениях электронной плотности, соответствующих большинству остальных металлов, поверхностная энергия начинает стремительно падать и переходит в область нефизических отрицательных значений. Таким образом, можно сделать вывод о необходимости существенной корректировки модели "желе", переходя от непрерывного однородного распределения заряда ионов (положительного "фона") модели "желе" к учету дискретного распределения ионов в кристаллической решетке.

8.3.2. Учет влияния дискретности кристаллической решетки на величину поверхностной энергии

В соответствии с работой [165], учет дискретности в распределении ионов по узлам кристаллической решетки металлов приводит к поправкам в электростатической энергии взаимодействия как за счет ион-ионного, так и ион-электронного взаимодействий. В результате поверхностную энергию металла можно записать в следующем виде:

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_{ii} + \sigma_{ei}, \tag{8.58}$$

где σ_0 – вклад от электронной системы в рамках модели "желе", σ_{ii} возникает от электростатического взаимодействия ионов между собой; σ_{ei} связан с разностью в электростатическом взаимодействии электронов с дискретными ионами и с однородным фоном "желе". Для σ_{ii} можно воспользоваться аналитическим выражением работы [132]:

$$\sigma_{ii} = \frac{\sqrt{3}Z^2}{c^3} \exp\left(-\frac{4\pi d}{\sqrt{3}c}\right),\tag{8.59}$$

где Z - заряд ионов; c - расстояние между ближайшими соседями в плоскости, параллельной поверхности; d - межплоскостное расстояние.

Для вычисления поправки на электрон-ионное взаимодействие необходимо задать потенциал отдельных ионов в металле. Поскольку в настоящее время задать явный вид такого потенциала не представляется возможным, для подобных расчетов в теории твердого тела применяются различного рода методы и приближения, в частности, так называемый метод псевдопотенциалов [46]. Воспользуемся широко применяемым в физике металлов псевдопотенциалом Ашкрофта (потенциалом пустых сфер), согласно определению которого вблизи каждого узла *i* с расположенным в нем ионом валентности *Z* электроны проводимости "чувствуют" электростатический потенциал, задаваемый следующим выражением:

$$V_{ei}(\vec{r}) = \begin{cases} 0, & |\vec{r} - \vec{r}_i| < r_c; \\ -Z & |\vec{r} - \vec{r}_i|, & |\vec{r} - \vec{r}_i| > r_c, \\ 339 & \end{cases}$$
(8.60)

где r_c - так называемый радиус обрезания. Как видно из (8.60), ион в модели Ашкрофта представляет собой пустой шар радиуса r_c , притягивающий к себе электроны по закону обычного кулоновского взаимодействия.

Вопрос о значении параметра r_c псевдопотенциала Ашкрофта для того или иного металла может быть решен следующим образом. Для этого рассмотрим сферу атомного радиуса R_{at} , внутри которой находится ион, создающий электростатическое поле с потенциалом (8.60). Запишем объемную энергию электронного газа, приходящуюся на один атом, в следующем виде: $E_V = E_{cul} + E_{kin} + E_{ex} + E_c$, где $E_{cul}, E_{kin}, E_x, E_c$ соответственно ее кулоновская, кинетическая, обменная и корреляционная составляющие. E_{kin}, E_{ex}, E_c легко получить, если в формулах (8.29-8.32) перейти от плотности числа частиц n к параметру $r_s: n = 3/4\pi r_s^3$ и домножить каждую составляющую на объем, занимаемый одним атомом $V_{at} = 4Z\pi r_s^3/3$.

Величину кулоновской составляющей энерги
и E_{cul} можно записать в виде

$$E_{cul} = 1/2 \int_{0}^{R_a} nV_{el}(\vec{r}) d\vec{r} + \int_{0}^{R_a} nV_{ion}(\vec{r}) d\vec{r}, \qquad (8.61)$$

где первый интеграл характеризует энергию взамодействия электронного газа плотности n с потенциалом, создаваемым самим электронным газом, а второй интеграл отвечает непосредственно за электрон-ионное взаимодействие, $R_{at} = Z^{1/3}r_s$ – радиус атома в объеме металла. $V_{el}(\vec{r})$ можно задать как потенциал, создаваемый сферой радиуса R_{at} , заполненной свободными электронами:

$$V_{ei}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{3Z}{2R_{at}} \left(1 - \frac{r^2}{3R_{at}^2}\right), & r \le R_{at}; \\ \frac{Z}{r}, & r > R_{at}, \end{cases}$$
(8.62)

 $V_{ion}(\vec{r})$ в (8.61) зададим в виде псевдопотенциала Ашкрофта (8.60). Процедура элементарного интегрирования в (8.61) позволяет получить для E_{cul} следующее выражение:

$$E_{cul} = -\frac{9Z^2}{10R_{at}} + \frac{3Z^2 r_c^2}{2R_{at}^3}.$$
(8.63)
340

Проводя суммирование всех составляющих энергии, можно прийти в итоге к следующему выражению для полной энергии электронного газа в расчете на один атом как функции от параметра плотности r_s :

$$E_V = w(n_0)Zn_0 = Z\left(\frac{1.105}{r_s^2} - \frac{0.458}{r_s} - \frac{0.056}{1 + 0.127r_s} + \frac{1.5r_c^2}{r_s^3} - \frac{0.9Z^{2/3}}{r_s}\right).$$
(8.64)

Используя условие минимума полной энергии электронного газа по отношению к r_s , приходим к соотношению для однозначного определения r_c для различных металлов:

$$r_c = \frac{\sqrt{2}r_s}{3} \left[0.458 - \frac{2.21}{r_s} + 0.9Z^{2/3} + \frac{0.0071r_s^2}{(1+0.127r_s)^2} \right]^{1/2}.$$
 (8.65)

Для описания электрон-ионной составляющей поверхностной энергии σ_{ei} воспользуемся методикой, развитой в работе [51]. В соответствии с [51] потенциал (8.60), создаваемый ионами, однородно "размазывается" по кристаллическим плоскостям, параллельным поверхности, с координатами z = -1/2d, -3/2d, -5/2dи т.д. (межплоскостное расстояние $d > r_c$). Тогда поправка σ_{ei} будет вычисляться следующим образом:

$$\sigma_{ei} = \int_{-\infty}^{\infty} \delta V(z) \{ n(z) - n_0 \Theta(-z) \} dz, \qquad (8.66)$$

где $\delta V(z)$ имеет смысл усредненной по кристаллическим плоскостям суммы ионных псевдопотенциалов за вычетом потенциала полубесконечного однородного фона положительного заряда, а именно

$$\delta V(z) = \left\langle \sum_{i} V_{\rm Am}^{i}(\vec{r}) \right\rangle - \phi_{+}(z). \tag{8.67}$$

 $\delta V(z)$ удобно представить в виде суммы двух составляющих:

$$\delta V(z) = \delta V_1(z) + \delta V_2(z),$$

341

где

$$\delta V_1(z) = \sum_i \left\langle V^i_{\rm Am}(\vec{r}) + \frac{Z}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} \right\rangle,$$

$$\delta V_2(z) = \left\langle \sum_i -\frac{Z}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} \right\rangle - \phi_+(z).$$

(8.68)

Величина $\delta V_1(z)$ представляет собой среднее значение совокупности точечных кулоновских потенциалов, которые отличны от нуля лишь в сферах радиуса r_c , описанных вокруг каждого узла i. Усреднение означает размазывание заряда ионов по кристаллическим плоскостям в соответствии с условием $\sum Z = \int \rho d$, где $\rho = n_0 d$ – поверхностная плотность заряда. В результате, например, для области $-d/2 - r_c < z < -d/2 + r_c$ электростатическое поле может быть задано потенциалом равномерно заряженной плоскости z = -d/2, и после сшивания на границах области получим при -d < z < 0:

$$\delta V_1(z) = 2\pi n_0 \{ d(r_c - |z + d/2|) \Theta(r_c - |z + d/2|).$$
(8.69)

Вычисление $\delta V_2(z)$ также представляет собой простую электростатическую задачу, и в результате для величины $\delta V(z)$ в области первой приповерхностной ионной плоскости (-d < z < 0) получается следующее выражение:

$$\delta V(z) = 2\pi n_0 \{ d(r_c - |z + d/2|) \Theta(r_c - |z + d/2|) - [z + d\Theta(-z - d/2)]^2 \}.$$
(8.70)

Используя для величины n(z) распределение (8.54), а при суммировании по ионным плоскостям с z = -(i + d/2), i = 1, 2, ...периодичность потенциала $\delta V(z - d) = \delta V(z)$, в итоге из (8.66) получим следующее выражение для электрон-ионной составляющей поверхностной энергии:

$$\sigma_{ei} = \frac{2\pi n_0^2}{\beta^3} \{ 1 - \frac{\beta d \exp(-\beta d/2)}{1 - \exp(-\beta d)} ch(\beta r_c) \}.$$
 (8.71)

Значение величины β как вариационного параметра определяется путем минимизации полного выражения для поверхностной энергии σ , т.е. при решении уравнения

$$\frac{\partial \sigma(\beta)}{\partial \beta}|_{\beta_{min}} = \frac{\partial (\sigma_0 + \sigma_{ii} + \sigma_{ei})}{\partial \beta}|_{\beta_{min}} = 0.$$
(8.72)

342

Составляющие σ_{ii} и σ_{ei} в полной поверхностной энергии позволяют проанализировать ее зависимость от параметров и типа симметрии кристаллической решетки, а также объяснить наблюдаемую в ряде экспериментов [104] зависимость поверхностной энергии металлов от кристаллографической ориентации поверхностной грани.

В результате учета дискретности кристаллической структуры величины σ и β приобретают явную функциональную зависимость от параметров n_0 , Z, d, c, r_c , характеризующих электронные свойства металла, его симметрию и ориентацию поверхностной грани. Значения этих параметров, используемые в расчетах, приведены в таблице 8.1.

Медь в своих соединениях и электронных свойствах может выступать как одновалентный, так и двухвалентный металл. Проведенный в [20] расчет поверхностной энергии для обоих случаев показал хорошее согласие расчетного и экспериментального значений поверхностной энергии для двухвалентной меди.

Известно, что при плавлении большинства металлов такие характеристики, как электропроводность, теплопроводность, удельная теплоемкость, поверхностная энергия и др., меняются незначительно (~ 10%). Это означает, что электронное состояние остается практически неизменным и, следовательно, электронную составляющую поверхностной энергии металлических расплавов можно по-прежнему вычислять в рамках изложенного варианта метода функционала электронной плотности. При этом для жидких металлов объемная электронная плотность n_0 при $T = T_{n\pi}$ за счет эффектов расширения оказывается ниже значений n_0 для твердых металлов. Из-за этого в соответствии с выражением (8.65) параметр псевдопотенциала Ашкрофта r_c характеризуется для жидких металлов более высокими значениями, чем для твердых.

С учетом изотропности жидких металлов параметры *c* и *d*, определяющие соответственно расстояние между ближайшими соседями в плоскости, параллельной поверхности, и межплоскостное расстояние, берутся для расплавов равными параметру ближнего порядка, устанавливаемому по положению первого пика функции радиального распределения.

Таблица 8.1. Значения исходных параметров, используемые для расчета поверхностных характеристик, и экспериментальные значения для поверхностной энергии σ_{exp} и параметра относительного смещения δ/d_{exp} поверхностной ионной плоскости для

Металл	Грань	Z	no	r_c	d	с	δ/d_{exp}	σ_{exp}
			ат.ед.	ат.ед.	ат.ед.	ат.ед.	%	мДж/м ²
Na	110				5.71	6.99		
ОЦК	100	1	0.0038	1.74	4.03	8.06		220
	111				2.33	11.41		
	ж		0.0036	1.77	5.71	5.71		191
K	110				6.99	8.55		
ОЦК	100	1	0.00196	2.34	4.94	9.88		
	111				2.85	13.98		
Al	111				4.92		+2.5	
ГЦК	100	3	0.0269	1.11	3.71	5.25		1140
	110				2.63		-5.0	
	ж		0.0237	1.173	4.65	4.65		856
Cu	111	1			3.92		-4.1	
ГЦК	100	2	0.0252	0.938	3.39	4.80		1750
	110				2.40		-10.0	
	ж		0.0219	1.017	4.72	4.72		1350
Fe	110				3.84	4.70		
ОЦК	100	4	0.0504	0.945	2.71	5.43	-1.4	2.170
	111				1.57	7.67		
Cr	110				3.85	4.72		
ОЦК	100	4	0.0492	0.956	2.72	5.44		2200
	111				1.57	7.69		
Pb	111				5.38			
(ГЦК)	100	4	0.0194	1.46	4.66	6.589		560
	110				3.29			
	ж		0.0184	1.49	6.13	6.13		453

ряда металлов в кристаллическом и жидком состояниях

8.3.3. Учет влияния градиентных поправок 4-го порядка в расчетах поверхностной энергии металлов

С целью улучшения количественного согласия значений поверхностной энергии для переходных и благородных металлов может быть проведен учет влияния на поверхностные характеристики члена четвертого порядка по степеням градиента n(z) к плотности кинетической энергии [174]:

$$w_{4,kin} = \frac{1.336n}{540(3\pi^2 n)^{2/3}} \left\{ \left[\frac{\nabla^2 n}{n} \right]^2 - \frac{9}{8} \left(\frac{\nabla^2 n}{n} \right) \left[\frac{|\nabla n|}{n} \right]^2 + \frac{1}{3} \left[\frac{|\nabla n|}{n} \right]^4 \right\},$$
(8.73)

и к плотности обменно-корреляционной энергии [31]:

$$w_{4,xc} = 2.94 \cdot 10^{-4} \exp\left(-0.2986 n^{-0.26}\right) \left[\frac{\nabla^2 n}{n}\right]^2.$$
 (8.74)

В таблице 8.2 отражены результаты проведенного в [20] исследования влияния на значения поверхностной энергии σ градиентных поправок четвертого порядка при различных приближениях для обменно-корреляционной энергии в неоднородной электронной системе. Так как для простых металлов наилучшим явилось приближение VS, а в случае переходных металлов учет членов градиентного разложения более высокого порядка приводит к существенному по сравнению с простыми металлами увеличению значений поверхностной энергии, то в дальнейшем мы использовали для расчетов поверхностных характеристик всех металлов приближение VS как наиболее универсальное. Результаты соответствующих расчетов приведены в таблице 8.3.

Из результатов расчета видно, что для простых металлов наилучшим является использование градиентных поправок только второго порядка. Для Al необходим учет градиентных поправок четвертого порядка к кинетической энергии, что обусловлено большей неоднородностью электронного газа при s-р гибридизации квантовых состояний электронов. Для благородных и

Ъл	Градиентная	<u>пу</u> љ	V	aamt	τα
металл	поправка	$\Pi X \Psi$	лаооард	22 I L	V 5
	4-го порядка				
Na	к кин.эн.	196	316	250	300
	к обмкор.эн.	287	388	332	374
K	к кин.эн.	109	158	134	166
	к обмкор.эн.	147	189	168	196
Al	к кин.эн.	579	1985	1078	1165
	к обмкор.эн.	1361	2584	1785	1860
Cu	к кин.эн.	534	1871	1013	1104
	к обмкор.эн.	1319	2469	1721	1799
Fe	к кин.эн.	176	2995	1008	1043
	к обмкор.эн.	1506	4142	2365	2395
Cr	к кин.эн.	376	2915	997	1035
	к обмкор.эн.	1469	4019	2301	2335
Mo	к кин.эн.	184	3555	1292	1304
	к обмкор.эн.	1780	4789	2748	2759

Таблица 8.3. Результаты расчета значений поверхностной энергии $\sigma(M \not A \# / M^2)$ для ряда металлов в модели псевдопотенциала Ашкрофта с учетом градиентных поправок вплоть до четвертого порядка в приближении VS для наиболее плотноупакованных граней

	Градиентная	Град.поправка	Град.поправка		
Металл	поправка	4-го порядка	4-го порядка		
	2-го порядка	к кин.эн.	к обмкор.эн.		
Na	267	300	374		
Κ	151	166	196		
Al	941	1165	1860		
Cu	872	1104	1798		
Fe	635	1043	2394		
Cr	641	1034	$\underline{2334}$		
Mo	876	1304	2759		

Примечание: Подчеркнуты значения, находящиеся в наилучшем согласии с результатами эксперимента [100].

переходных металлов наилучшее согласие с экспериментальными значениями поверхностной энергии было получено при использовании градиентных поправок к кинетической и обменнокорреляционной энергиям вплоть до четвертого порядка, что обусловлено эффектами s-p-d гибридизации.

Введение различных типов градиентных поправок при описании поверхностных свойств простых и переходных металлов сделало возможным использование единой обменно-корреляционной поправки в приближении VS (8.38). Следует заметить, что данный факт значительно облегчает и уточняет расчеты адгезионных характеристик металлоконтактов.

8.3.4. Учет эффектов решеточной релаксации металлических поверхностей

В приведенных выше выражениях для составляющих поверхностной энергии не учитывались эффекты смещения приповерхностных ионных плоскостей из их положения равновесия, характерных для объема материала. Существование поверхности металла характеризуется нарушением трансляционной симметрии кристалла в направлении, перпендикулярном поверхности, происходит процесс решеточной релаксации поверхности. Об изменении межплоскостного расстояния в поверхностном слое металла свидетельствуют экспериментальные данные, полученные методом дифракции электронов низких энергий [156]. Изменение межплоскостного расстояния обусловливает изменение поверхностной энергии металлов. Влияние смещения приповерхностных ионных плоскостей на поверхностную энергию необходимо находить самосогласованно, учитывая взаимное влияние профиля электронной плотности вблизи поверхности и релаксирующей ионной плоскости.

Рассмотрим, какие изменения вызовет учет смещения одной поверхностной ионной плоскости на величину δ ($\delta > 0$ соответствует расширению) относительно положения этой плоскости в невозмущенном материале, характеризующегося координатой z = -d/2. Будем предполагать, что в этом случае пробная функция для электронной плотности n(z) в (8.54) по-прежнему характеризуется только параметром β и не приобретает явной зависимости от δ . При этом составляющая поверхностной энергии $\sigma_0(\beta)$, отражающая вклад от электронной системы в рамках модели "желе", также не приобретает явной зависимости от δ . Что касается вклада σ_{ii} , возникающего от электростатического взаимодействия ионов между собой, то с использованием метода, изложенного в работе [132], в [20] было получено следующее выражение:

$$\sigma_{ii}(\delta) = \frac{\sqrt{3}Z^2}{c^3} \exp\left(-\frac{4\pi(d-2\delta)}{\sqrt{3}c}\right) =$$
$$=\sigma_{ii}(0) \exp\left(\frac{8\pi\delta}{\sqrt{3}c}\right),$$
(8.75)

где $\sigma_{ii}(0)$ задается формулой (8.59).

В составляющей $\Delta \sigma_{ei}(\beta, \delta)$, отражающей эффекты электростатического взаимодействия электронов с дискретными ионами, можно выделить два вклада $\Delta \sigma_{ei}^{(1)}(\delta)$ и $\Delta \sigma_{ei}^{(2)}(\beta, \delta)$. Первый из них связан с разностью энергий взаимодействия смещенной поверхностной ионной плоскости и несмещенной ионной плоскости с однородным электронным фоном в слое с координатами -d < z < 0. В соответствии с [148]

$$\Delta \sigma_{ei}^{(1)}(\beta,\delta) = 2\pi n_0^2 d\delta^2. \tag{8.76}$$

Вклад $\sigma_{ei}^{(2)}(\delta)$ может быть получен с использованием соотношения (8.66) при

$$\delta V(z) = 2\pi n_0 \{ d(r_c - |z + d/2 - \delta|) \Theta(r_c - |z + d/2 - \delta|) - (z + d)^2 \Theta(-z - d/2 + \delta) - (z^2 + 2d\delta) \Theta(z + d/2 - \delta) \}$$
(8.77)

для z > -d. Для z < -d используется соотношение (8.77) с $\delta = 0$ и осуществляется суммирование по плоскостям z = -(i + d/2), i = 1, 2, ... при учете периодичности потенциала $\delta V(z - d) =$ $= \delta V(z)$. В итоге

$$\sigma_{ei}(\beta,\delta) = \sigma_{ei}(\beta,0) + \Delta \sigma_{ei}^{(1)}(\delta) + \Delta \sigma_{ei}^{(2)}(\beta,\delta), \qquad (8.78)$$

где

$$\Delta \sigma_{ei}^{(2)}(\beta,\delta) = \frac{2\pi n_0^2}{\beta^2} \ d(1 - \exp(\beta\delta)) \exp(-\beta d/2) ch(\beta r_c),$$

и $\sigma_{ei}(\beta, 0)$ из (8.71).

В результате полная поверхностная энергия $\sigma(\beta, \delta)$ как функция вариационных параметров определяется суммой вкладов, задаваемых выражениями (8.56), (8.75) и (8.78), с плотностью энергии неоднородного электронного газа w[n(z)] из (8.29)-(8.32). Значения вариационных параметров β , δ , используемые при определении величины поверхностной энергии металлов, находятся из условия ее минимальности. Результаты расчета данных величин представлены в табл.8.4.

Анализ результатов расчета показывает, что учет эффектов релаксации решетки вблизи поверхности приводит к незначительному понижению значений поверхностной энергии для плотноупакованных граней и максимальному понижению σ на 3 – 7% для наиболее рыхлых граней. Величина смещения δ поверхностной плоскости ионов относительно объемного положения зависит от ориентации поверхностной грани и принимает тем меньшие значения, чем более плотноупакованной является данная грань.

Таблица 8.4. Результаты расчета значений параметра спадания электронной плотности β (*a.e.*), параметра релаксации δ (*a.e.*), а также соответствующие им значения поверхностной энергии с учетом σ_{δ} (мДж/м²) и без учета σ (мДж/м²) эффектов поверхностной релаксации

Металл	Грань	β	σ	β_{δ}	δ	σ_{δ}
Na	110	0.876	266	0.814	0.109	259
(ОЦК)	100	0.726	265	0.689	0.09	261
	111	0.674	417	0.711	-0.152	407
Κ	110	0.728	151	0.666	0.153	146
(ОЦК)	100	0.605	150	0.573	0.114	147
	111	0.57	233	0.602	-0.206	226
Al	111	1.106	1165	1.146	0.053	1096
(ГЦК)	100	1.065	876	0.885	0.112	1136
	110	0.914	2295	0.955	-0.054	2224
Cu	111	1.049	1799	0.986	0.096	1621
(ГЦК)	100	0.986	1400	0.903	0.124	1148
	110	0.902	1934	0.904	-0.003	1935
Fe	110	1.213	2394	1.15	0.063	2088
(ОЦК)	100	1.016	2950	0.976	0.046	2818
	111	0.928	11531	0.99	-0.117	10822
Cr	110	1.202	2335	1.136	0.065	2025
(ОЦК)	100	1.008	2966	0.971	0.044	2848
	111	0.921	11687	0.988	-0.127	10879
Mo	110	1.23	2759	1.172	0.052	2468
(ОЦК)	100	0.981	4247	0.943	0.042	4098
	111	0.882	19153	0.956	-0.138	17780

Величина δ максимальна по модулю и имеет характер сжатия ($\delta < 0)$ для наиболее рыхлой грани.

Сопоставление результатов расчета величины относительной поверхностной релаксации $\delta/d(\%)$ с ее экспериментальными значениями [156] показывает, что значения δ/d , рассчитанные для Al в рамках приближения VS, качественно согласуются с экспериментальными (табл. 8.1), а количественно отличаются в несколько раз.

Рассчитанные итоговые значения поверхностной энергии и вариационных параметров для различных ориентаций поверхностных граней приведены в табл. 8.4.

Из эксперимента известно, что значения σ тем меньше, чем более плотноупакованной является поверхностная грань. Для жидких металлов величина поверхностной энергии принимает еще более низкие значения, чем для плотноупакованных граней тех же металлов.

Из табл. 8.4 видно, что для натрия с ОЦК-решеткой, действительно, рассчитанные значения $\sigma_{110} < \sigma_{100} < \sigma_{111}$, в то же время для металлов с ГЦК-решеткой было получено, что $\sigma_{100} < \sigma_{111} < \sigma_{110}$, хотя грань {111} является более плотноупакованной, чем {100}. Исследование зависимости поверхностной энергии от величины r_c показывает, что с понижением r_c поверхностная энергия растет, причем приращение σ больше для более рыхлых граней.

8.4. Применение МФП к расчету работы выхода электрона с поверхности металла

Еще одной важной поверхностной характеристикой является работа выхода электрона с поверхности металла. Сложность теоретического описания и сопоставления результатов расчета работы выхода с экспериментальными значениями по сравнению с подобной задачей для поверхностной энергии металлов заключается в наблюдаемом на эксперименте малом относительном изменении величины работы выхода для всего ряда материалов, обладающих металлическими свойствами. Так, молибден обладает наибольшим из металлов значением поверхностной энергии, которая почти в двадцать раз превышает значение поверхностной энергии для калия, в то время как значения работы выхода для них отличаются всего в два раза.

При решении вопроса, связанного с исследованием работы выхода, необходимо иметь в виду, что рассматривается чистая поверхность металла, помещенного в вакуум. Загрязнение этой поверхности, адсорбция посторонних веществ, искажение решетки чужеродными атомами будут изменять свойства поверхности металла и, таким образом, влиять на величину работы выхода. На поверхности металла могут быть адсорбированы по разным причинам положительные и отрицательные ионы, нейтральные атомы, молекулы, представляющие собой жесткие или индуцированные диполи, а также молекулы, на которые со стороны поверхности металла действуют силы Ван-дер-Ваальса. Адсорбция на поверхности металла положительных ионов вызывает образование двойного электрического слоя и сильно уменьшает величину работы выхода. Адсорбция отрицательных ионов приводит к увеличению W. При адсорбции молекул, имеющих постоянный или индуцированный дипольный электрический момент, также происходит образование двойного электрического слоя, что заметно понижает величину работы выхода. Кроме того, многие атомы могут адсорбироваться на поверхности металла химическим путем, образуя одно- и многоатомные слои, как, например, кислород в слоях окиси. Эти слои на поверхности могут быть поляризованы. Во многих случаях атомы или молекулы этих слоев располагаются в некоторых преимущественных областях, определяемых структурой решетки. Это вызывает значительное изменение величины W. Поскольку металлы имеют тенденцию адсорбировать на своей поверхности атомы и молекулы, измерение работы выхода требует применения высоковакуумной техники и интенсивной обработки поверхности исследуемых металлов с целью ее очистки от адсорбированных частиц. Знание величины работы выхода для того или иного металла дает возможность контролировать чистоту его поверхности путем непосредственного измерения работы выхода.

Работой выхода называется минимальная энергия, которую необходимо сообщить электрону при T=0, чтобы можно было удалить его из металла. Самые высокие занятые уровни в зоне проводимости соответствуют энергии Ферми $\epsilon_F = \mu (\mu - \text{химиче-}$

ский потенциал), поэтому в рамках приближения невзаимодействующих частиц можно ожидать, что работа выхода определяется как

$$W = v_{\flat \phi \phi}(\infty) - \mu. \tag{8.79}$$

В этом выражении $v_{9\phi\phi}(\infty)$ – кристаллический потенциал на большом удалении от металла. Сразу не ясно, можно ли с помощью этого выражения правильно учесть и многочастичные эффекты. При удалении одного электрона металл остается однократно положительно заряженным и поэтому притягивает к себе электрон. Возникает вопрос, правильно ли учитывается в определении работы выхода вклад, необходимый для преодоления таких сил. Этот вопрос был решен Лангом и Коном [166] в рамках формализма функционала плотности.

Так, с учетом существующего вне кристалла электрического поля для перемещения электрона из точки $\vec{r_i}$ в точку $\vec{r_j}$, расположенную от поверхности на малом расстоянии по сравнению с размером поверхностной грани кристалла, но большом по сравнению с постоянной решетки, требуется работа $W_j - W_i$. В связи с этим работа выхода задается выражением

$$W_i = [\phi(\vec{r_i}) + E_{N-1}] - E_N, \qquad (8.80)$$

где E_N – энергия основного состояния нейтрального N - электронного кристалла, E_{N-1} – энергия основного состояния кристалла, из которого удален один электрон, и $\phi(\vec{r_i})$ – электростатический потенциал в точке $\vec{r_i}$. Так как химический потенциал $\mu = E_N - E_{N-1}$, имеем

$$W_i = \phi(\vec{r_i}) - \mu. \tag{8.81}$$

Данная формула была получена Шульте [195]. Оба члена в (8.81) можно отсчитывать от произвольно выбранного нулевого потенциала; удобно в качестве начала отсчета взять средний электростатический потенциал в металле:

$$\bar{\phi} \equiv \Omega^{-1} \int_{\Omega} \phi(r) dr, \qquad (8.82)$$

где Ω – объем металла и интегрирование ведется по этому объему. Таким образом, запишем:

$$\bar{D}_i \equiv \phi(r_i) - \bar{\phi}, \bar{\mu} \equiv \mu - \bar{\phi}, \qquad (8.83)$$

$$353$$

так что

$$W_i = \bar{D}_i - \bar{\mu}. \tag{8.84}$$

Часто для двух членов в формуле (8.84) удобно использовать другое начало отсчета потенциала, отличное от среднего потенциала $\bar{\phi}$. В вычислениях Вигнера-Зейтца [213], например, естественным началом отсчета служит электростатический потенциал на сфере Вигнера-Зейтца.

Если в соответствии с методом $\Phi\Pi$ решить вариационную задачу для нахождения минимума функционала энергии, записанного в виде (8.40), при условии сохранения полного числа электронов, то после проведения усреднения по объему металла найдем

$$\bar{\mu} = \mu - \bar{\phi} = \Omega^{-1} \int_{\Omega} \frac{\delta G[n]}{\delta n(r)} dr.$$
(8.85)

Отсюда мы видим, что $\bar{\mu}$ является объемной характеристикой системы. Это объемный химический потенциал, отсчитанный от среднего электростатического потенциала металла; он не зависит от последнего, что следует из определения G[n] как полной неэлектростатической энергии. Формула (8.84), таким образом, разделяет работу выхода на две компоненты: объемную и поверхностную [166]. Существенно, что эти величины вследствие универсальности функционала G[n] неявно зависят от потенциала кристаллической решетки. Результат (8.84) свидетельствует, что предположение (8.79) для величины работы выхода справедливо. Многочастичные эффекты отражаются в объемных и корреляционных вкладах в G[n], а как следствие формул (8.83), (8.84) также и в величине D_i .

Обратимся к рассмотрению модели однородного фона для поверхности металла (модель "желе"). Двойной электрический слой, который образуется из-за того, что электронная плотность отлична от нуля за формальной (резкой) границей фона, приводит к тому, что в общем случае электростатический потенциал в вакууме $\phi(\infty)$ будет выше, чем внутри металла $\phi(-\infty)$. Таким образом, электроны, пытающиеся вылететь из металла, испытывают действие электростатического барьера, имеющего высоту

$$D_0 = \phi(\infty) - \phi(-\infty) = 4\pi \int_{-\infty}^{\infty} z[n(z) - n_0(z)]dz.$$
 (8.86)

Так как в этом случае $\bar{\phi} = \phi(-\infty)$, то высота *D* представляет собой как раз ту величину, которая определена формулой (8.83).

Применим в данных соотношениях распределение электронной плотности n(z) в виде решения линеаризованного уравнения Томаса-Ферми (8.54), использовавшемся уже для расчета поверхностной энергии. Тогда после интегрирования в (8.86) получаем, что

$$D_0 = \frac{4\pi n_0 e^2}{\beta^2}.$$
 (8.87)

Из (8.83-8.84) находим работу выхода:

$$W = D_0 - \bar{\mu},$$
 (8.88)

$$\bar{\mu} = \frac{d\varepsilon(\bar{n})}{d\bar{n}},\tag{8.89}$$

где $\varepsilon(\bar{n})$ – средняя на частицу энергия однородного электронного газа, имеющего плотность n.

Довольно часто для определения потенциального барьера на поверхности металла используется эффективный потенциал, а не его электростатическая компонента. Это обусловлено тем, что образование обменно-корреляционной дырки около электрона внутри металла понижает его энергию относительно вакуумного уровня. Однако только электростатическая компонента полной высоты поверхностного барьера непосредственно зависит от свойств поверхности.

В работах [166] был проведен самосогласованный расчет работы выхода для поликристаллических простых металлов (модель однородного фона непригодна для переходных или благородных металлов) в рамках модели "желе" с использованием приближения локальной плотности для описания обменного и корреляционного взаимодействий и получены зависимости величин $W, \bar{\mu}$ и D от параметра плотности r_s . Показано, что при уменьшении r_s работа выхода достигает максимума, а затем начинает уменьшаться. Хотя сама величина W, согласно Пойкерту [192], стремится к конечному пределу, равному примерно 1.3 эВ, однако отдельные компоненты W расходятся при $r_s \rightarrow 0$. Это означает, что модель "желе" при высоких значениях электронной плотности несправедлива. Это подтверждается и при расчетах поверхностной энергии металлов, приводящих к отрицательным значениям поверхностной энергии в области высоких значений электронной плотности. Кроме того, расчеты показывают, что и дипольный барьер для малых r_s очень велик по сравнению со значениями, полученными при полуэмпирическом подходе. Оба этих несоответствия показывают, что для создания хорошей модели поверхности металла необходимо соответствующим образом ввести потенциал ионов.

Описанная выше модель "желе" полностью игнорирует эффекты дискретной ионной решетки, хотя они весьма существенны. Экспериментальные значения работы выхода монокристалла зачастую сильно зависят от выбранной грани кристалла. Плотноупакованные поверхности, как оказалось, имеют большую работу выхода по сравнению с менее заполненными. Даже в тех случаях, когда средняя работа выхода хорошо описывается моделью "желе", эта модель не в состоянии удовлетворительно предсказать значение поверхностной энергии. Было показано [166], положение можно исправить, добавляя к псевдопотенциалу возмущение, обусловленное дискретным потенциалом решетки.

Возможное происхождение анизотропии работы выхода впервые было предложено Смолуховским [203]. Он использовал модель гофрированной открытой поверхности желе. Чтобы минимизировать свою кинетическую энергию, электроны стремятся следовать за плавной границей. Это приводит к появлению дипольного потенциала, знак которого противоположен знаку электростатического потенциала, вычисленного для плоской поверхности. Появление такого потенциала, разумеется, понижает работу выхода. Смит показал [202], что можно получить полуколичественные результаты для грани (110) кристалла вольфрама, используя эту общую идею в формализме ФП. Ланг и Кон [166] также изучали анизотропию работы выхода в модели "желе" с использованием потенциала ионов в первом приближении теории возмущений. Тем не менее до сих пор удовлетворительного согласия расчетных и экспериментальных результатов для работы выхода не было получено [208].

При учете дискретного распределения заряда ионов в узлах кристаллической решетки выражение для дипольного потенциального барьера в рамках модели "желе" необходимо дополнить поправками на электрон-ионное взаимодействие. Влияние данного взаимодействия на работу выхода связано с разностью в электростатическом взаимодействии ионов с электронной плотностью в основном состоянии и в состоянии с одним удаленным электроном. Следуя работе [165], запишем дополнительный вклад к величине потенциального барьера в виде

$$D_{ei} = \frac{-\int\limits_{-d}^{\infty} \delta V(z) n_e(z) dz}{\int\limits_{-\infty}^{\infty} n_e(z) dz},$$
(8.90)

где d – межплоскостное расстояние, а $\delta V(z)$ имеет смысл усредненной по кристаллическим плоскостям суммы потенциалов ионов за вычетом потенциала полубесконечного однородного положительного фона. Так как выражение (8.90) однородно относительно n_e , то n_e - можно считать равной поверхностной плотности заряда системы, находящейся в слабом электрическом поле с напряженностью E_z , в полубесконечной модели однородного фона:

$$n_e(z) = \begin{cases} n_0 - \left[\frac{\beta E_z}{8\pi} + \frac{n_0}{2}\right] \exp(\beta z), & z < 0; \\ - \left[\frac{\beta E_z}{8\pi} - \frac{n_0}{2}\right] \exp(-\beta z), & z > 0. \end{cases}$$
(8.91)

Для вычисления поправки на электрон-ионное взаимодействие, как и при вычислении поверхностной энергии, воспользуемся псевдопотенциалом Ашкрофта (8.60). Для $\delta V(z)$ при -d < z < 0 используем полученное ранее выражение (8.70). Проводя также суммирование по ионным плоскостям с z = -(i + d/2), i = 1, 2, ... и воспользовавшись периодичностью потенциала $\delta V(z-d) = \delta V(z)$, из (8.90) получим

$$D_{ei} = -\frac{4\pi n_0 \exp(-\beta d/2)}{\beta^2 (2 - \exp(-\beta d))} \{\beta d \operatorname{ch}(\beta r_c) - 2 \operatorname{sh}(-\beta d/2)\}.$$
 (8.92)

Учет эффектов смещения поверхностной ионной плоскости относительно своего объемного положения на величину δ приводит к дополнительному вкладу в величину дипольного барьера:

$$D_{\delta} = -\frac{4\pi n_0 e^{\beta(\delta - d/2)}}{\beta^2 (2 - \exp(-\beta d))} \{2(1 - e^{\beta\delta}) \operatorname{sh} \frac{\beta d}{2} - \beta^2 \delta d\} + \\ + D_{ei}(e^{\beta\delta} - 1) - 4\pi n_0 d\delta.$$
(8.93)

В результате величина дипольного потенциального барьера определяется суммой вкладов: $D = D_0 + D_{ei} + D_{\delta}$.

Химический потенциал μ электронного газа определяется своим объемным значением

$$\mu = \frac{\partial w}{\partial n},$$

где w - плотность объемной энергии кристалла. В приближении локальной плотности объемная энергия металла, приходящаяся на один атом и выраженная через параметр плотности r_s , определяется выражением

$$E_V = w(n_0)Zn_0 = Z\left(\frac{1.105}{r_s^2} - \frac{0.458}{r_s} - \frac{0.056}{1 + 0.127r_s} + \frac{1.5r_c^2}{r_s^3} - \frac{0.9Z^{2/3}}{r_s}\right).$$
(8.94)

В результате выражение для химического потенциала μ с учетом обменно-корреляционных и псевдопотенциальных поправок принимает вид:

$$\mu = 0.5(3\pi^2 n_0)^{2/3} - \left(\frac{3n_0}{\pi}\right)^{1/3} - \frac{0.056n_0^{2/3} + 0.0059n_0^{1/3}}{(0.079 + n_0^{1/3})^2} - 0.4Z^{2/3} \left(\frac{4\pi n_0}{3}\right)^{1/3} + 4\pi n_0 r_c^2.$$
(8.95)

В связи с выявленной при расчете поверхностной энергии металлов необходимостью учета членов градиентного разложения четвертого порядка было проведено исследование влияния градиентных поправок четвертого порядка и на величину работы выхода [68]. Необходимые для вычисления высоты потенциального барьера D значения вариационных параметров β и δ определялись при минимизации поверхностной энергии. Видно, что без учета эффектов смещения поверхностной ионной плоскости получается хорошее согласие результатов расчета с экспериментальными значениями работы выхода для простых металлов и значительное их завышение для переходных. Учет эффектов релаксации поверхности приводит к соответствию значений для переходных металлов, но занижает их для простых.

Таблица 8.5. Результаты расчета значений параметра спадания электронной плотности β , параметра релаксации δ , работы выхода с учетом $W_{\delta}(\mathfrak{sB})$ и без учета $W(\mathfrak{sB})$ эффектов поверхностной релаксации. $W_{exp}(\mathfrak{sB})$ - экспериментальные значения работы выхода [122]

Металл	Грань	W_{exp}	β	W	β_{δ}	δ	W_{δ}
		эΒ	ат.ед.	эΒ	ат.ед.	ат.ед.	эΒ
	110		0.876	2.65	0.814	0.109	2.11
$\mathbf{N}\mathbf{a}$	100	2.35	0.726	2.98	0.689	0.09	2.77
	111		0.674	3.05	0.711	-0.152	3.22
	жидк.		0.858	2.65			
	110		0.728	2.07	0.666	0.153	1.58
Κ	100	2.137	0.605	2.24	0.573	0.114	2.07
	111		0.57	2.2	0.602	-0.206	2.37
	111	4.24	1.106	4.19	1.146	0.053	3.44
Al	100	4.41	1.065	5.35	0.885	0.112	4.76
	110	4.06	0.914	6.98	0.955	-0.054	5.60
	111	4.98	1.049	7.07	0.986	0.096	4.88
Cu	100	4.59	0.986	7.6	0.903	0.124	5.68
	110	4.48	0.902	8.41	0.904	-0.003	8.40
	110	4.31	1.213	7.3	1.15	0.063	4.48
Fe	100	4.24	1.016	10.19	0.976	0.046	9.42
	111		0.928	11.8	0.990	-0.117	12.5
	110		1.202	7.27	1.136	0.065	4.45
Cr	100	4.58	1.008	10.1	0.971	0.044	9.36
	111		0.921	11.76	0.988	-0.127	12.4
В связи с выявленной в [68] гораздо более сильной зависимостью величины работы выхода от смещения ионной плоскости (от 20 до 50 %), чем для поверхностной энергии, возникает необходимость более точного определения параметра релаксации. Для этого, видимо, необходимо учитывать эффекты смещения нескольких ионных приповерхностных слоев, а также влияние температуры на величину параметра δ .

8.5. Контрольные вопросы и задания

1. Сформулировать теорему Хоэнберга-Кона. В чем заключается преимущество метода функционала плотности?

2. Записать принцип минимума энергии основного состояния через пробные плотности. Какое дополнительное условие накладывается на функцию распределения электронной плотности?

3. На чем основывается приближение эффективного одночастичного потенциала? Как выглядит эффективный одночастичный потенциал $v_{eff}(\vec{r})$ теории Кона-Шэма?

4. В чем заключается самосогласование в системе уравнений Кона-Шэма? Как рассчитывается энергия основного состояния?

5. Перечислить составляющие плотности энергии. Какие из них учитываются в приближении Томаса-Ферми?

6. Каким требованиям должны удовлетворять пробные функции плотности электронного распределения для плоской поверхности металла?

7. Записать выражение для функции электронной плотности для металлической плоской поверхности в виде решения линеаризованного уравнения Томаса-Ферми. Каков физический смысл вариационного параметра β?

8. Дать определение модели желе и охарактеризовать область ее применения.

9. Описать вклады в поверхностную энергию и условия её минимальности.

10. Записать аналитическое выражение для псевдопотенциала Ашкрофта и привести его схематичное изображение.

11. Объяснить физический смысл параметра псевдопотенциала Ашкрофта и условия его определения для различных металлов. 12. В чем заключается эффект решеточной релаксации металлических поверхностей? Как учесть ее при расчете поверхностной энергии?

13. Пояснить процесс образования двойного электрического слоя вблизи металлической поверхности. Дать определение работы выхода электрона с поверхности металла. Как влияет загрязнение поверхности на величину работы выхода?

14. На какие две компоненты можно разделить выражение для работы выхода в рамках теории функционала плотности? Охарактеризуйте их. Как в них учитываются многочастичные эффекты?

15. Как сказывается при расчете работы выхода учет дискретности кристаллической решетки и эффектов смещения поверхностной ионной плоскости?

16. В рамках модели "желе" и в приближении VS (Вашишты-Сингви) для обменно-корреляционных поправок на неоднородность (8.38) рассчитать поверхностную энергию для следующих металлов: Na, Al, Pb, Cu, Cr.

17. Учесть влияние дискретности кристаллической решетки на величину поверхностной энергии металлов Na, Al, Pb, Cu, Cr, введя поправки на ион-ионное (8.59) и электрон-ионное (8.71) взаимодействия, применяя псевдопотенциал Ашкрофта. Для обменно-корреляционных поправок на неоднородность использовать приближение VS (Вашишты-Сингви) (8.38). Сравнить получаемые значения поверхностной энергии с экспериментальными.

18. Для получения лучшего согласия расчетных и экспериментальных значений поверхностной энергии использовать для Pb приближение хаотических фаз (ПХВ) (8.34), для Al дополнительно учесть вклад в поверхностную энергию градиентной поправки четвертого порядка к кинетической энергии (8.73), для Cu и Cr дополнительно учесть вклад в поверхностную энергию градиентной поправки четвертого порядка как к кинетической энергии (8.73), так и к обменно-корреляционной энергии (8.74).

19. Рассчитать величину смещения поверхностной ионной плоскости для плотноупакованных граней следующих металлов: Al, Pb, Cu, Cr, проводя учет составляющих поверхностной энергии в приближениях, определенных для них в задании 18.

20. Рассчитать величину поверхностной энергии для плотноупакованных граней следующих металлов: Al, Pb, Cu, Cr, с учетом эффектов смещения поверхностной ионной плоскости.

21. Рассчитать работу выхода электрона с поверхности следующих металлов: Na, Al, Pb, Cu, Cr, рассматривая их в приближении модели "желе".

22. Рассчитать работу выхода электрона с поверхности металлов Na, Al, Pb, Cu, Cr, введя поправку на электрон-ионное взаимодействие (8.92). Сравнить получаемые значения работы выхода с экспериментальными.

Глава 9

Структурные фазовые переходы

9.1. Введение

Структурные фазовые переходы характеризуют изменения состояния твердых тел, при которых изменяется их кристаллографическая структура. Такие переходы были выявлены и описаны в результате изучения таких характеристик макроскопических свойств твердых тел, как теплоемкость, диэлектрическая восприимчивость, модули упругости, коэффициенты теплового расширения и т.д. В силу существенных изменений макроскопических свойств твердых тел при фазовых переходах, их изучение является очень важным для разнообразных применений соответствующих материалов. Примером может служить использование сегнетоэлектриков в качестве пьезоэлектрических элементов и пироэлектрических детекторов, позволяющих регистрировать тепловые потоки в широком спектральном интервале, для получения конденсаторов большой емкости, а также многих элементов электротехнических и радиотехнических цепей. Электрооптические и акустооптические свойства таких сегнетоэлектриков, как LiNbO₃, LiTaO₃, KD₂PO₄, используются для создания оптических модуляторов и дефлекторов лазерного излучения.

Изучение микроскопической природы структурных фазовых переходов потребовало усилий многих ученых. Данные исследования начались с тщательного определения кристаллической структуры фаз по обе стороны от точки перехода. Первые подобные измерения были выполнены на ВаТіО₃ Г.Д. Мегоу (1947) [179], В. Кенцигом (1951) [158], Г. Ширане и др. (1955) [197], а позднее Дж. Харадой и др. [145]. Результаты этих исследований представлены на рис. 9.1, на котором изображена структура низкотемпературной фазы BaTiO₃ ($T < T_c = 393K$); здесь атомы смещены относительно центросимметричных положений, занимаемых ими в высокотемпературной кубической фазе. В сегнетоэлектрическом BaTiO₃ статические смещения атомов в каждой



Рис. 9.1. Искаженная структура перовскита у сегнетоэлектрика BaTiO₃

элементарной ячейке несимметричной фазы одинаковы.

При других структурных фазовых переходах элементарная ячейка несимметричной фазы состоит из двух, четырех и, даже, большего числа элементарных ячеек высокотемпературной фазы. В качестве примера фазового перехода этого типа на рис. 9.2 показана структура SrTiO₃ ниже температуры перехода при 110 К. В этом случае высокотемпературная перовскитовая структура искажается в результате поворота в противофазе соседних кислородных октаэдров [206].

Проведенные измерения показали, что по крайней мере при некоторых структурных фазовых переходах атомы в несимметричной фазе незначительно смещены относительно равновесных положений, занимаемых ими в высокотемпературной фазе (фазовые переходы типа смещения). Исходя из этого, П. Андерсоном [3] и В. Кокреном [120] было высказано предположение, что такие фазовые переходы могут быть вызваны неустойчивостью кристалла относительно некоторых его нормальных мод в высокотемпературной фазе. После появления этого предположения было выполнено много измерений так называемых мягких мод, соответствующих структурным фазовым переходам (обзор этих



Рис. 9.2. Проекция на плоскость, перпендикулярную кубической оси, для низкотемпературной фазы кристалла SrTiO₃

измерений содержится, например, в [196, 198]. В результате, существование таких мод, по крайней мере для фазовых переходов типа смещения, хорошо установлено.

Возможны другие структурные фазовые переходы, а именно переходы, обусловленные упорядочением пространственного распределения некоторых ионов, разупорядоченных в высокотемпературной фазе. Примером такого фазового перехода типа порядок - беспорядок может служить сегнетоэлектрический фазовый переход в NaNO₂. В высокотемпературной (параэлектрической) фазе ионы азота N в треугольных группах NO₂ с одинаковой вероятностью смещены в положительном и отрицательном направлениях оси \vec{b} . Однако ниже температуры 436 К ионы N стремятся расположиться так, чтобы направление смещения было одинаковым для всех ионов, как показано на рис. 9.3 [151]. Так как переориентация групп NO₂ приводит к очень большим смещениям, в частности ионов азота N, это движение нельзя описывать, пользуясь представлением о малых смещениях относительно равновесных положений. Следовательно, в этих системах с фазовым переходом типа порядок - беспорядок представление о "мягкой моде" менее полезно, чем в системах с фазовым переходом типа смещения. Наконец, упомянем другой тип фазового перехода



Рис. 9.3. Структура сегнетоэлектрика NaNO₂

порядок - беспорядок, а именно переход, наблюдающийся в сплавах. На рис. 9.4 показана структура упорядоченной фазы CuZn (β -латунь); выше температуры перехода, равной 741 K, атомы Cu и Zn расположены хаотически в объемноцентрированной кубической решетке, однако ниже температуры перехода они расположены регулярно, как показано на рисунке.

Изучение структурных фазовых переходов характеризовалось бурным развитием в 60 - 70-х годы двадцатого века благодаря созданию экспериментальных методов, которые позволили более точно изучать микроскопические свойства. В частности, методы нейтронной спектроскопии, комбинационного рассеяния, а также магнитного резонанса оказались особенно эффективными. Они показали, насколько многочисленные и разнообразные явления могут протекать в системах, испытывающих структурные фазовые переходы.

В следующих разделах мы опишем развитие исследований в области изучения структурных фазовых переходов в рамках единого подхода, основанного на феноменологической теории Лан-



Рис. 9.4. Структура упорядоченной фазы β-латуни

дау [55]; обсудим ситуации, когда теория Ландау оказывается неадекватной и будет проведено рассмотрение в рамках флуктуационной теории фазовых переходов. Для иллюстрации разнообразия явлений при структурных фазовых переходах будут рассмотрены переходы в BaTiO₃, SrTiO₃, NaNO₂ и β -латуни. Описание будет проведено в рамках единого подхода без стремления дать исчерпывающий обзор экспериментальных данных и теоретических рассмотрений для отдельных веществ. Такой анализ проведен в рекомендуемых книгах [13, 53, 91, 156].

Простейшей теорией структурных фазовых переходов является феноменологическая теория Ландау (1937) [55,60]. Независимо, эта теория была развита А.Ф. Девонширом (1949) [125] для BaTiO₃. Первый шаг в описании теории структурных фазовых переходов будет состоять в изложении теории Ландау и ее применении к ряду структурных фазовых переходов. Теория Ландау содержит большое число параметров, которые на феноменологическом уровне должны быть определены из эксперимента. В принципе их можно также получить из микроскопической теории, которая могла бы объяснить, почему симметричная фаза оказывается неустойчивой при температуре фазового перехода T_c .

9.2. Модельный гамильтониан для описания структурных фазовых переходов

Ниже критической температуры структурного фазового перехода среднее положение атома смещается относительно его положения в высокосимметричной фазе. Поэтому в теории структурных фазовых переходов используются результаты, полученные при описании смещений атомов из их положений равновесия. В высокотемпературной, высокосимметричной фазе средние равновесные положения атомов определяются вектором $\vec{R}_{n,\alpha}$, где nобозначает элементарную ячейку, а α - номер атома из ν различных атомов в элементарной ячейке, так что $\vec{R}_{n,\alpha} = \vec{R}_n + \vec{R}_{\alpha}$. Смещения атомов из равновесных положений обозначаются через $\vec{u}_{n,\alpha}$, так что положение атомов в произвольный момент времени имеет вид: $\vec{r}_{n,\alpha} = \vec{R}_{n,\alpha} + \vec{u}_{n,\alpha}$.

Потенциальную энергию кристалла V можно формально разложить в ряд по степеням смещений $\vec{u}_{n,\alpha}$. В гармоническом приближении всеми членами выше второго порядка в этом разложении пренебрегают. Уравнения движения атома в гармоническом приближении можно диагонализовать с помощью представления плоских волн, в котором уравнения расцепляются для различных волновых векторов. Получающиеся динамические матрицы также можно диагонализовать, чтобы получить частоты $\omega_{\vec{q},s}$ и нормированные собственные векторы $\vec{e}_{\vec{q},s}$ нормальных мод. Используя эти нормальные моды, смещения можно записать в виде

$$\vec{u}_{n,\alpha} = \frac{1}{\sqrt{m_{\alpha}N}} \sum_{\vec{q},s} \vec{e}_{\alpha}(\vec{q},s) \exp\left(i\vec{q}\cdot\vec{R}_{n,\alpha}\right) A_{\vec{q},s},\tag{9.1}$$

где m_{α} - масса атома типа α , N - число элементарных ячеек в кристалле и $A_{\vec{q},s}$ - нормальная координата. В представлении нормальных мод гармоническая часть гамильтониана принимает вид

$$H_2 = \frac{1}{2} \sum_{\vec{q},s} \left[\dot{A}_{\vec{q},s} \dot{A}_{-\vec{q},s} + \omega_{\vec{q},s}^2 A_{\vec{q},s} A_{-\vec{q},s} \right], \tag{9.2}$$

где $\dot{A}_{\vec{q},s} = \frac{dA_{-\vec{q},s}}{dt} = P_{\vec{q},s}$ - импульс, сопряженный $A_{\vec{q},s}$.

Для диагонализации данного гамильтониана нормальные координаты выражаются (см. главу 2) через операторы рождения и уничтожения фононов:

$$A_{\vec{q},s} = \left(\frac{\hbar}{2\omega_{\vec{q},s}}\right)^{1/2} (b_{\vec{q},s} + b^+_{-\vec{q},s}).$$
(9.3)

Структурные фазовые переходы осуществляются только в существенно ангармонических кристаллах, в которых чисто гармонические частоты $\omega_{\vec{q},s}$ могут быть мнимыми. Однако выражение (9.3) можно использовать, если $\omega_{\vec{q},s}$ заменить подходящим образом перенормированными частотами [122]. Нам необходимо будет рассмотреть члены более высокого порядка, чем второго, в разложении потенциальной энергии, которые могут быть записаны следующим образом:

$$H_A = \sum_{\substack{\vec{q}_1 \vec{q}_2 \vec{q}_3\\s_1 s_2 s_3}} V\binom{\vec{q}_1 \vec{q}_2 \vec{q}_3}{s_1 s_2 s_3} A_{\vec{q}_1, s_1} A_{\vec{q}_2, s_2} A_{\vec{q}_3, s_3} + \cdots$$
(9.4)

Подобные выражения для коэффициентов разложения потенциальной энергии через атомные потенциалы и собственные векторы нормальных мод можно найти в [17].

При многих структурных фазовых переходах меняется размер и форма кристалла. Эти изменения описываются введением бесконечно малых величин - параметров деформации η_{ij} . Смещение атома в результате бесконечно малой деформации имеет вид

$$u_{n,\alpha}^{i} = \sum_{j} \eta_{ij} R_{n,\alpha}^{j}.$$
(9.5)

Сравнение выражений (9.5) и (9.1) показывает, что

$$\eta_{ij} = \lim_{\vec{q}_j \to 0} \frac{i\vec{q}_j}{\sqrt{N\sum_{\alpha} m_{\alpha}}} \quad A_{\vec{q}_j,i}, \tag{9.6}$$

где $A_{\vec{q}_j,i}$ - амплитуда акустической моды, собственный вектор которой имеет направление *i*, а волновой вектор - направление *j*. К сожалению, произвольные выделенные комбинации параметров деформации невозможно представить через амплитуды акустических мод. Следовательно, члены, содержащие деформации (или длинноволновые акустические моды), должны быть исключены из суммы по (\vec{q}, s) в выражениях (9.2) и (9.4) [17] и записаны как дополнительные вклады в гамильтониан:

$$H_D = \sum_{ij} \eta_{ij} \left[\sum_j V_{ij} \begin{pmatrix} 0 \\ s \end{pmatrix} A_{0,s} \sum_{\vec{q}ss'} V_{ij} \begin{pmatrix} \vec{q} & -\vec{q} \\ s & s' \end{pmatrix} A_{\vec{q},s} A_{-\vec{q},s'} + \cdots \right] + \frac{v}{2} \sum_{ijlm} \eta_{ij} \eta_{lm} [C_{ijlm} + \cdots];$$
(9.7)

здесь выписаны только три наиболее важных члена в двойном разложении в ряд относительно равновесных положений в высокосимметричной фазе. В выражении (9.7) первый член описывает связь деформации с длинноволновой оптической модой, а во втором члене использован закон сохранения волнового вектора. Третий член содержит обычные коэффициенты упругости и в качестве сомножителя объем элементарной ячейки.

При фазовых переходах порядок - беспорядок различные возможные положения атомов могут быть значительно удалены друг от друга. Хотя всегда можно представить гамильтониан в виде степенного ряда по смещениям, этот ряд в лучшем случае сходится только очень медленно и, следовательно, его трудно использовать на практике. Альтернативный подход состоит во введении новых изинговских спиновых переменных, которые описывают крупномасштабные движения. В случае NaNO₂ спиновая переменная описывает смещение атома N каждой NO₂ - группы либо в положительном $S_{n,\alpha} = +1/2$, либо в отрицательном $S_{n,\alpha} = -1/2$ направлении по оси b. В NaNO₂ в каждой элементарной ячейке имеется только одна группа NO₂, поэтому мы можем опустить индекс α и оставить только одну спиновую переменную S_n , описывающую ориентацию каждой NO₂ - группы.

Аналогичное обозначение можно ввести и для бинарного ABсплава (с переходом типа порядок - беспорядок). Если в кристалле имеются только узлы одного типа (то есть одно значение α) в высокосимметричной фазе, то мы можем ввести спиновую переменную $S_{n,\alpha} = +1/2$, если узел n занят атомом A, и -1/2, если он занят атомом B. Эту модель можно также распространить на более сложные сплавы и на более сложные высокотемпературные фазы.

В случае AB-сплава потенциальная энергия взаимодействия между атомами в положениях \vec{R}_n и $\vec{R}_{n'}$ может иметь различную

функциональную форму в зависимости от того, какие атомы взаимодействуют: АА, ВВ или АВ. Обозначая эти энергии взаимодействия через $\varepsilon_{AA}, \varepsilon_{BB}$ и $\varepsilon_{AB} = \varepsilon_{BA}$, энергия взаимодействия между двумя узлами можно записать в виде

$$\varepsilon_{nn'} = \varepsilon_{nn'}^{(0)} + 2\varepsilon_{nn'}^{(1)}(S_n + S_{n'}) + 4\varepsilon_{nn'}^{(2)}S_nS_{n'}, \qquad (9.8)$$

где

$$\varepsilon^{(0)} = \frac{1}{4} (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB} + 2\varepsilon_{AB}), \quad \varepsilon^{(1)} = \frac{1}{4} (\varepsilon_{AA} - \varepsilon_{BB}),$$
$$\varepsilon^{(2)} = \frac{1}{4} (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB} - 2\varepsilon_{AB}).$$

Это уже общее представление потенциала взаимодействия для узлов *n* и *n'* безотносительно к распределению атома по узлам.

Третий член выражения (9.8) описывает взаимодействие между спиновыми переменными на различных узлах. Часто бывает полезно этот член привести к диагональному виду, задавая координаты атомов равными их средним равновесным значениям, чтобы получить собственные векторы $E_{\alpha}(\vec{q}, s)$ и собственные значения $J(\vec{q}, s)$. Тогда

$$S_{n,\alpha} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{q},s} E_{\alpha}(\vec{q},s) \exp\left(i\vec{q} \cdot \vec{R}_{n,\alpha}\right) S_{\vec{q},s},\tag{9.9}$$

где $S_{\vec{q},s}$ - амплитуда спиновой нормальной моды.

9.3. Параметры порядка

9.3.1. Основные параметры порядка

При структурных фазовых переходах меняется симметрия кристалла. При этом некоторые из элементов симметрии высокосимметричной фазы, которая обычно, но не всегда является высокотемпературной, исчезают в низкосимметричной фазе. Выше температуры сегнетоэлектрического фазового перехода в BaTiO₃ (рис. 9.1) ионы Ba и Ti расположены в узлах, имеющих полную кубическую симметрию, тогда как в низкосимметричной фазе каждый узел обладает только тетрагональной симметрией. Такая потеря в низкосимметричной фазе некоторых элементов симметрии, свойственных высокосимметричной фазе, является основной характеристикой большинства фазовых переходов.

При фазовом переходе второго рода (непрерывном переходе) смещения атомов из положений равновесия, вызывающие понижение симметрии, непрерывно уменьшаются до нуля при приближении к температуре фазового перехода. В отдельном домене низкосимметричной фазы смещения в каждой элементарной ячейке связаны определенным образом со смещениями, возникающими в других элементарных ячейках. Так, в BaTiO₃ смещения одинаковы во всех элементарных ячейках, в то время как в SrTiO₃ (рис. 9.2) они при одинаковой величине характеризуются прямо противоположными направлениями для соседних элементарных ячеек. Возникновение дальнего порядка является характерным признаком для низкосимметричных фаз. При этом для большинства структурных фазовых переходов данные смещения могут быть описаны с помощью нормальных мод или спиновых переменных. Единственное исключение составляют фазовые переходы из несоразмерных в соразмерные фазы [19,94].

Простейший случай структурного фазового перехода реализуется, когда смещения атомов, понижающие симметрию кристалла, могут быть описаны одной нормальной модой $A_{\vec{q}_c,s}$. Величина искажения тогда определяется параметром порядка:

$$\phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N}} \langle A_{\vec{q}_c,s} \rangle. \tag{9.10}$$

Множитель $N^{1/2}$ обеспечивает независимость ϕ_0 от размера кристалла.

В случае непрерывного фазового перехода параметр порядка стремится к нулю при $T \to T_c$. Изменение величины ϕ_0 описывается степенным законом.

$$\phi_0 \sim (T_c - T)^{\beta},$$
 (9.11)

где β называется критическим индексом параметра порядка. В теориях среднего поля, не учитывающих флуктуационные эффекты, индекс $\beta = 0.5$, в то время как в действительности значение β меняется от 0.25 до 0.5. Возможные атомные смещения в низкосимметричной фазе во многих случаях нельзя описывать с помощью только одной нормальной моды, а необходимо использовать линейную комбинацию *n* нормальных координат. В таком случае *n* называют числом компонент параметра (или размерностью параметра порядка). В высокосимметричной фазе все *n* нормальных мод имеют одинаковую частоту. Зададим параметр порядка низкосимметричной фазы в виде

$$\phi_i = \phi_0 \zeta_i = \frac{1}{\sqrt{N}} \langle A_{\vec{q}_{ci},s_i} \rangle, \qquad (9.12)$$

где

$$\sum_{i} \zeta_i^2 = 1. \tag{9.13}$$

Параметры ζ_i определяют структуру искаженной фазы, а величина ϕ_0 изменяется с температурой по закону (9.11).

Оба кристалла, ВаТіО₃ и SrTiO₃, являются примерами систем, где n = 3. В ВаТіО₃ упорядоченная фаза характеризуется смещениями вдоль осей x, y или z, каждому из которых соответствует своя нормальная мода. Подобно этому в SrTiO₃ кислородные октаэдры могут вращаться относительно любой из трех кубических осей. В обоих названных случаях волновые векторы \vec{q}_{ci} одинаковы для всех трех значений i, а именно $\vec{q}_c = 0$ для BaTiO₃ и $\vec{q}_c = (1/2, 1/2, 1/2)2\pi/a$ для SrTiO₃. Для фазового перехода такого типа n не может быть больше 3. Однако при несоизмеримых фазовых переходах n (в кубических соединениях) может достигать значения 48.

Хотя мы ввели представление о параметре порядка, используя показанные на рис. 9.1 и 9.2 фазовые переходы типа смещения, такой же метод определения параметра порядка можно применить и в случае переходов типа порядок - беспорядок, для которых

$$\phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N}} \langle S_{\vec{q}_c,s} \rangle. \tag{9.14}$$

Так, например, в NaNO₂ параметр порядка характеризует разность между числом групп NO₂, смещенных в положительном и отрицательном направлениях вдоль оси *b*.

Более формальное описание параметра порядка при фазовом переходе может быть дано на языке теории групп [60]. Функцию

плотности $\rho(\vec{r})$ в кристалле можно представить в виде линейной комбинации нормированных функций φ , которые преобразуются друг в друга под действием операций симметрии группы G высокосимметричной фазы. Удобно выбрать функции φ так, чтобы они разделялись на подгруппы, внутри которых функции при всех преобразованиях симметрии преобразуются только друг в друга. Такие функции φ_i^p образуют базис неприводимых представлений группы G, причем p обозначает неприводимое представление, а i - число функций в этом представлении. Среди функций φ_i^p всегда есть такая, которая инвариантна относительно G. Эта функция описывает структуру $\rho_0(\vec{r})$ высокосимметричной фазы. Тогда смещение атомов в низкосимметричной фазе (дисторсию) $\delta\rho(\vec{r})$ можно записать в виде

$$\delta\rho \equiv \sum_{p}' \sum_{i} C_{i}^{p} \varphi_{i}^{p}, \qquad (9.15)$$

где штрих у знака суммы по p означает, что член, описывающий структуру высокосимметричной фазы, должен быть опущен. Теперь при непрерывном фазовом переходе искажение структуры может быть описано с помощью только одного неприводимого представления, скажем, p = s; коэффициенты C_i^s тогда описывают структуру низкосимметричной фазы.

Смещения атомов относительно их положений равновесия представляют собой совокупность функций, которые преобразуются под действием операций симметрии группы G. Что касается нормальных мод, то симметрия кристалла гарантирует, что каждая нормальная мода преобразуется по определенному неприводимому представлению пространственной группы. Функции $A_{\vec{q}j}$ тогда пропорциональны функциям φ_i^p , введенным выше, а коэффициенты C_i^s пропорциональны параметру порядка ϕ_i . Число компонент параметра порядка n есть не что иное, как размерность *s*-го неприводимого представления полной пространственной группы.

9.3.2. Вторичные параметры порядка

Термин "вторичный параметр порядка", к сожалению, употребляют в двух различных смыслах. В первую очередь он используется для описания возникающей при фазовом переходе дистории

(в низкосимметричной фазе), которая исключает меньшее число элементов симметрии, свойственных высокосимметричной фазе, чем дисторсия, описываемая основным параметром порядка. Это представление можно пояснить, рассматривая соединения BaTiO₃ и SrTiO₃, в которых в низкосимметричной фазе дополнительно к основной дисторсии появляется макроскопическая деформация. В BaTiO₃ точечная группа высокосимметричной фазы имеет полную кубическую симметрию m3m, а низкосимметричная фаза описывается тетрагональной точечной группой 4mm. Если бы, однако, дисторсия, приводящая к тетрагональной структуре, возникла только за счет тетрагональной деформации $\eta_{zz} - (\eta_{xx} + \eta_{yy})$, то низкосимметричная фаза имела бы симметрию 4/mmm. Точечную группу 4/mmm можно получить из группы 4mm, добавляя плоскость отражения, перпендикулярную тетрагональной оси. Симметрия относительно этой плоскости отражения нарушается дисторсией, описываемой основным параметром порядка, но не нарушается дисторсией, описываемой вторичным параметром порядка - тетрагональной деформацией.

В SrTiO₃ низкотемпературная фаза имеет симметрию 4/mmm, но каждая элементарная ячейка содержит две формульные единицы, тогда как если бы дисторсия представляла собой только деформацию, то точечная группа симметрии была бы 4/mmm, но каждая элементарная ячейка содержала бы по одной формульной единице. Следовательно, основной параметр порядка описывает нарушение трансляционной симметрии двух формульных единиц в каждой элементарной ячейке низкосимметричной фазы, тогда как дисторсия, описываемая вторичным параметром порядка (тетрагональная деформация), ее не нарушает.

Так как дисторсия, описываемая вторичным параметром порядка, нарушает симметрию высокотемпературной фазы, она должна уменьшаться до нуля при $T \to T_c$. Поэтому мы запишем температурную зависимость вторичного параметра порядка $\bar{\phi}$, который представляет собой деформацию или другую нормальную моду, в виде

$$\bar{\phi} \sim (T_c - T)^{\tilde{\beta}}.\tag{9.16}$$

Так как вторичный параметр порядка не нарушает всех элементов симметрии, которые исчезают при T_c , он должен иметь вблизи T_c предельно малую амплитуду по сравнению с основным параметром порядка. Поэтому можно ожидать, что $\tilde{\beta} > \beta$.

Другое использование термина "вторичный параметр порядка" связано с ситуацией, когда более чем одна нормальная мода (\vec{qj}) имеет симметрию основного параметра порядка. Например, в BaTiO₃ имеются три различные частоты поперечных оптических мод в длинноволновом пределе. Мы можем выбрать собственные векторы мод так, чтобы смещения вблизи T_c определялись только одной из этих мод. Однако по мере увеличения дисторсии картина атомных смещений меняется, что может быть представлено как связь с другими нормальными модами.

9.4. Феноменологическая теория Ландау

9.4.1. Рассмотрение систем с однокомпонентным параметром порядка

Базовая модель теории Ландау

В 1937 г. Л.Д. Ландау [55] развил теорию фазовых переходов, которую он применил к структурным фазовым переходам. Начнем с простейшего примера [60], когда параметр порядка имеет только одну компоненту $\phi_i = \phi$, которую всегда можно выбрать вещественной. Ландау Л.Д. предположил, что свободную энергию, приходящуюся на одну элементарную ячейку кристалла, можно разложить в ряд по степеням параметра порядка:

$$F = F_0 + \frac{r}{2}\phi^2 + d\phi^3 + u\phi^4, \qquad (9.17)$$

где коэффициенты разложения могут быть функциями температуры.

Фаза устойчива только при выполнении условий

$$\left. \frac{\partial F}{\partial \phi} \right|_{\phi_0} = 0, \quad \frac{\partial^2 F}{\partial \phi^2} \right|_{\phi_0} > 0. \tag{9.18}$$

Тогда высокосимметричная фаза $\langle \phi \rangle = \phi_0 = 0$ устойчива только в том случае, когда в (9.17) линейный член по ϕ отсутствует, а коэффициент r положителен. Система находится в несимметричной фазе, если коэффициент r отрицателен. Кроме того, при непрерывном фазовом переходе свободная энергия F должна возрастать с увеличением $|\phi|$ и при $T_c(r=0)$, поэтому d=0, а u > 0. Теория Ландау, таким образом, дополняется еще одним предположением: так как коэффициент r меняет свой знак при T_c , его можно записать вблизи T_c в виде аналитической функции от T:

$$r = a \ (T - T_c).$$

В то же время предполагается, что достаточно близко от T_c коэффициент u от температуры не зависит. В этом случае свободная энергия такой простейшей модели принимает вид

$$F = F_0 + \frac{a}{2}(T - T_c)\phi^2 + u\phi^4.$$
(9.19)

Условия устойчивости низкотемпературной фазы при $T < T_c$ приводят к следующему значению параметра порядка:

$$\phi_0^2 = \frac{a}{4u}(T_c - T). \tag{9.20}$$

Свободная энергия при равновесном значении параметра порядка принимает вид

$$F_s = \langle F \rangle = F_0 - \frac{a^2}{16u} (T_c - T), \quad T < T_c,$$
 (9.21)

и, следовательно, изменение теплоемкости равно

$$\tilde{C} = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = \frac{a^2 T}{8u}, \quad T < T_c,$$

$$\tilde{C} = 0, \quad T > T_c.$$
(9.22)

Восприимчивость $\chi(ec{k}=0)=(\partial^2 F/\partial \phi^2)^{-1}$ имеет вид

$$\chi(0) = \frac{1}{a(T - T_c)} \quad T > T_c,$$

$$\chi(0) = \frac{1}{2a(T_c - T)} \quad T < T_c.$$
(9.23)

Эти результаты показывают, что в данной теории индексы, описывающие критическое поведение $\phi \sim (T_c - T)^{\beta}$, $\chi \sim |T - T_c|^{-\gamma}$, имеют следующие значения: $\beta = 1/2$ и $\gamma = 1$. На рис. 9.5 показана свободная энергия для этой модели выше и ниже T_c , а



Рис. 9.5. Зависимость свободной энергии $F - F_0$ от изменения параметра порядка ϕ для трех моделей. Модель I (а) фазового перехода второго рода описывается выражением (9.19) со значениями параметров a = 2, u = 4; в этих единицах $\Delta = T - T_c = 1$. В модели II (б) учитывается кубический член d с выбранным на рисунке значением d = 6, когда фазовый переход первого рода происходит при $T_I = T_c + \Delta$ с $\Delta = d^2/2au = 2.25$. Модель III (в) характеризуется выражением (9.26) с a = 2, u = -8, h = 6 и описывает фазовый переход первого рода при $T_I = T_c + \Delta$ с $\Delta = u^2/2ah$.

на рис. 9.6 - поведение параметра порядка и восприимчивости в зависимости от температуры.

Мы предполагали, что в (9.17) d = 0. Это предположение справедливо всегда, если параметр порядка имеет только одну компоненту, однако оно не обязательно выполняется в случае многокомпонентного параметра порядка, например при некоторых неустойчивостях относительно деформации решетки [123].

Если коэффициент d не равен нулю, то фазовый переход относится к первому роду и разложение (9.19) становится сомнительным. Тем не менее во многих системах фазовый переход близок к непрерывному и его можно анализировать, используя разло-



Рис. 9.6. Температурная зависимость параметра порядка ϕ_0 и обратной восприимчивости для трех моделей, рассмотренных на рис. 9.5. Отметим, что для модели III обратная восприимчивость характеризуется быстрым ростом при $T < T_I$.

жение Ландау. Переход возникает при $T = T_I$, причем

$$T_I = T_c + \frac{d^2}{2au}.\tag{9.24}$$

Параметр порядка принимает при Т_I значение

$$\phi_0 = -\frac{d}{2u}$$

а ниже T_I он определяется выражением

$$\phi_0 = \frac{-3d - [9d^2 - 16ua(T - T_c)]^{1/2}}{8u}.$$
(9.25)

Более детально свойства этой модели показаны на рис. 9.5 и 9.6. Фазовый переход первого рода имеет место, если симметрия допускает существование ненулевого кубического члена *d*. В таком случае он обусловлен именно симметрией. Переход первого рода возникает в простейшей модели также, если u < 0, но в этом случае он обусловлен не симметрией, а изменением знака у коэффициента u в разложении Ландау. Если коэффициент u отрицателен, то свободная энергия F становится неограниченной и разложение необходимо дополнить членами выше четвертого порядка. Поэтому свободную энергию в этом случае мы запишем в виде

$$F = F_0 + \frac{a}{2}(T - T_c)\phi^2 + u\phi^4 + h\phi^6 + \cdots, \qquad (9.26)$$

где коэффициент u теперь отрицателен, а коэффициент h предполагается положительным. Переход в этом случае относится к первому роду и имеет место при температуре

$$T_I = T_c + \frac{u^2}{2ah}, \quad u < 0.$$
 (9.27)

Скачок параметра порядка при T_I равен

$$\phi_0 = \pm \left(\frac{a \ (T_I - T_c)}{|u|}\right)^{1/2},\tag{9.28}$$

тогда как ниже Т_I параметр порядка определяется выражением

$$\phi_0^2 = \frac{-4u + [16u^2 - 24ah \ (T - T_c)]^{1/2}}{12h}.$$
(9.29)

Свойства этого типа перехода первого рода, который реализуется, например, в KDP(KH₂PO₄), иллюстрируют рис. 9.5 и 9.6.

Рассмотрение модели со связью параметра порядка с деформацией

При всех структурных фазовых переходах параметр порядка связан с упругими деформациями или, возможно, с другими вторичными параметрами порядка. Эта связь описывается линейными по деформации и квадратичными по параметру порядка членами в разложении свободной энергии. Простейшим обобщением модели, рассмотренной в предыдущем пункте, является учет связи с деформацией, описываемой единственным параметром η . Свободная энергия (9.19) тогда принимает вид

$$F = F_0 + \frac{a}{2}(T - T_c) \phi^2 + u\phi^4 + e\phi^2\eta + \frac{C}{2}\eta^2 \cdots, \qquad (9.30)$$

где e - параметр связи, а C - соответствующий коэффициент упругости. Можно ожидать, что, за исключением редких случаев, коэффициент C вблизи T_c слабо зависит от температуры. Условие отсутствия в кристалле напряжений $\partial F/\partial \eta$ дает

$$\eta = -\frac{e\phi^2}{C}.\tag{9.31}$$

Это соотношение можно использовать, чтобы исключить η из (9.30), после чего получаем

$$F = F_0 + \frac{a}{2}(T - T_c) \phi^2 + \tilde{u}\phi^4, \qquad (9.32)$$

где

$$\tilde{u} = u - \frac{e^2}{2C}.\tag{9.33}$$

Выражение (9.32) имеет в точности такую же форму, как и выражение (9.19), лишь с заменой u на \tilde{u} , поэтому в результатах предыдущего раздела нужно только везде вместо u подставить \tilde{u} . Выражение (9.33) показывает, что \tilde{u} меньше u; следовательно, при постоянном напряжении переходы с большей вероятностью будут относиться к первому роду, чем при постоянной деформации.

Упругая деформация пропорциональна квадрату параметра порядка (9.31) и, следовательно, с учетом (9.20) пропорциональна $T - T_c$. Восприимчивость можно измерить двумя разными способами: при низких частотах деформация следует за параметром порядка ϕ ; в этом случае восприимчивость обозначают χ^0 , но при высоких частотах она не успевает следовать за ϕ , и восприимчивость обозначают χ^{∞} . При $T > T_c$ обе восприимчивости равны $[a (T - T_c)]^{-1}$, но при $T < T_c$

$$\chi^0(0) = [2a \ (T_c - T)]^{-1}, \tag{9.34}$$

а величина $\chi^{\infty}(0)$ определяется производной $\partial^2 F/\partial \phi^2$, вычисляемой при постоянной деформации η , и имеет вид

$$\chi^{\infty}(0) = \frac{\tilde{u}}{2ua(T_c - T)}.$$
(9.35)

Так как \tilde{u} меньше u, то $\chi^{\infty} < \chi^0$, хотя обе величины стремятся к бесконечности при T_c .

Необходимо также различать ниже T_c высоко- и низкочастотный отклик для коэффициентов упругости. Коэффициенты упругости при фиксированном параметре порядка ϕ определяются соотношением $\partial^2 F/\partial \eta^2 = C$, тогда как при условиях, когда ϕ следует за изменениями η , они определяются уравнением $\partial^2 F/\partial \eta^2 = C - e^2/4u$.

Следовательно, при низких частотах, когда параметр порядка может следовать за упругими флуктуациями, коэффициент упругости при переходе уменьшается на величину $e^2/4u$.

В низкотемпературной фазе существует также ненулевая восприимчивость, описывающая реакцию деформации на поле, сопряженное параметру порядка ϕ . Она определяется выражением $[\partial^2 F/\partial \eta \ \partial \phi]^{-1} = 1/2e\phi_0$ и, следовательно, неограниченно возрастает при T_c .

9.4.2. Рассмотрение систем с многокомпонентным параметром порядка

Базовая модель

Параметр порядка при структурном фазовом переходе может иметь больше одной компоненты; например в BaTiO₃ и SrTiO₃ число компонент n = 3. В этом разделе мы будем рассматривать случаи, когда величины ϕ_i вещественны. Для этого необходимо, чтобы волновой вектор мягкой моды $\vec{q_s}$ удовлетворял условию $\vec{q_s} = \vec{g}/2$ или $\vec{q_s} = 0$. Достаточное условие можно получить, используя теорию групп; оно заключается в том, что антисимметричный квадрат параметра порядка должен быть равен нулю. Последнее условие эквивалентно требованию

$$\nabla_{\vec{k}} \omega (\vec{q_s} + \vec{k}, j)|_{\vec{k}=0} = 0,$$

которое удовлетворяется для мод с $\vec{q_s} = 0$ или $\vec{q_s} = \vec{g}/2$ для симморфных пространственных групп, но для несимморфных групп это не обязательно так. Например, для структуры алмаза продольные моды на границе зоны Бриллюэна [100] не имеют нулевого градиента.

Начнем с обсуждения системы с n=2 компонентами, для которой свободная энергия по аналогии с (9.19) имеет вид

$$F = F_0 + \frac{a}{2}(T - T_c) (\phi_1^2 + \phi_2^2) + u(\phi_1^2 + \phi_2^2)^2 + v (\phi_1^4 + \phi_2^4) + \cdots$$
(9.36)

Симметрия параметра порядка определяет вид квадратичного члена; кроме того, если переход непрерывный, то член третьего порядка по ϕ должен отсутствовать. Выражение (9.36) отличается от выражения (9.19) для однокомпонентной модели тем, что оно содержит два коэффициента, u и v. Выражение (9.36) приводится к виду (9.19), если мы запишем $\phi_i = \zeta_i \phi$, где собственный вектор нормирован: $\sum \zeta_i^2 = 1$ и введем коэффициент $\tilde{u} = u + v(\zeta_1^4 + \zeta_2^4)$; тогда в (9.19) u заменится на \tilde{u} .

Свободная энергия упорядоченной фазы минимальна, если минимальна константа \tilde{u} (см. (9.21)). Указанное условие определяет природу упорядоченной фазы. Возможны три типа фазовых переходов второго рода:

I. v < 0, но v + u > 0. В этом случае $\tilde{u} = u + v > 0$ и упорядоченная фаза состоит из одного из четырех доменов ($\zeta_1 = \pm 1$, $\zeta_2 = 0$ или $\zeta_2 = \pm 1$, $\zeta_1 = 0$).

II. v = 0 и u > 0. В этом случае $\tilde{u} = u$ и упорядоченная фаза может иметь произвольную ориентацию в пространстве ϕ_1 и ϕ_2 .

III. v > 0 и $\tilde{u} = u + v/2 > 0$. В этом случае имеется четыре упорядоченных домена с $\zeta_1 = \pm 1/\sqrt{2}$, $\zeta_2 = \pm 1/\sqrt{2}$. Такие свойства - многообразие доменов и структура, которая зависит от выбранных значений параметров взаимодействия, - характерны для всех систем с n > 1.

Анализ свойств модели - поведения параметра порядка ϕ_0 , теплоемкости, свободной энергии и восприимчивости выше T_c проводится точно также, как и для систем с n = 1. Однако, чтобы получить поведение восприимчивости ниже T_c , необходимо проводить дополнительный анализ. Статические восприимчивости определяются обратными вторыми производными от свободной энергии по ϕ_1 и ϕ_2 , вычисленными в равновесном состоянии.

Для несимметричной фазы типа I с $\zeta_1 = 1$ и $\zeta_2 = 0$ восприимчивость определяется вторыми производными от свободной энергии:

$$\chi_1(0) = \left[\frac{\partial^2 F}{\partial \phi_1^2}\right]^{-1}, \quad \chi_2(0) = \left[\frac{\partial^2 F}{\partial \phi_2^2}\right]^{-1}.$$

Ниже T_c "продольная" восприимчивость определяется выражением

$$\chi_1(0) = [2a \ (T - T_c)]^{-1},$$
(9.37)

то есть имеет точно такой же вид, как и для системы с $n\,=\,1$

(9.23), в то время как "поперечная" восприимчивость

$$\chi_2(0) = -\frac{u+v}{av \ (T_c - T)} \tag{9.38}$$

всегда положительна, так как эта фаза устойчива только при условии v < 0. Термины "продольная" и "поперечная" используются по аналогии с моделью Гейзенберга в магнетизме: χ_1 описывает флуктуации, параллельные параметру порядка, а χ_2 перпендикулярные этому направлению.

Для случая II v = 0 и восприимчивость $\chi_2(0)$ бесконечна при всех $T \leq T_c$. Физическая причина состоит в том, что гамильтониан имеет непрерывную симметрию относительно поворотов в пространстве ϕ_1 и ϕ_2 , и поэтому не требуется энергии для поворота параметра порядка. Наличие бесконечной восприимчивости представляет собой пример выполнения теоремы Голдстоуна (см., например, [87]).

В фазе III, где $\zeta_1 = \zeta_2 = 1/\sqrt{2}$, производные свободной энергии имеют следующий вид:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \phi_1^2} = \frac{\partial^2 F}{\partial \phi_2^2} = 2a \left(T_c - T\right) \frac{u + v}{2u + v},$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \phi_1 \partial \phi_2} = 2a \left(T_c - T\right) \frac{u}{2u + v}.$$
(9.39)

Восприимчивость можно привести к диагональной форме, рассматривая ее для полей, параллельных направлению упорядочения, $\chi_L(0)$, и перпендикулярных этому направлению, χ_T . Тогда χ_L определяется выражением (9.23) или (9.37), а поперечная восприимчивость

$$\chi_T(0) = -\frac{2u+v}{2av (T_c - T)}$$
(9.40)

с необходимостью положительна, когда фаза III устойчива.

Проведенное рассмотрение можно повторить для системы с n = 3 компонентами параметра порядка [200], для которой свободная энергия имеет вид

$$F = F_0 + \frac{a}{2}(T - T_c) (\phi_1^2 + \phi_2^2 + \phi_3^2) + u(\phi_1^2 + \phi_2^2 + \phi_3^2)^2 + v (\phi_1^4 + \phi_2^4 + \phi_3^4).$$

$$(9.41)$$

$$384$$

Опять возможны три фазы:

I. v < 0; упорядоченная фаза имеет тетрагональную симметрию (например, $\zeta_1 = \pm 1$, $\zeta_2 = \zeta_3 = 0$) и $\tilde{u} = u + v$. Упорядоченная фаза такого типа наблюдается в BaTiO₃ и SrTiO₃.

II. v = 0; ориентация параметра порядка не определена.

III. v > 0; упорядоченная фаза имеет тригональную симметрию с $\zeta_1 = \pm \zeta_2 = \pm \zeta_3 = \pm 1/\sqrt{3}$) и $\tilde{u} = u + v/3$. Эта фаза наблюдается в LaAlO₃, в котором в других отношениях переход аналогичен переходу в SrTiO₃ [185].

Во всех перечисленных фазах имеется продольная восприимчивость:

$$\chi_L(0) = [2a \ (T_c - T)]^{-1},$$
(9.42)

и дважды вырожденная поперечная восприимчивость, имеющая следующий вид для фазы I:

$$\chi_T(0) = -\frac{-u+v}{av \ (T_c - T)} \tag{9.43}$$

и для фазы III

$$\chi_T(0) = -\frac{3u+v}{2av \ (T_c - T)}.$$
(9.44)

В заключение кратко рассмотрим более сложный случай системы с n = 4. Наиболее общий вид свободной энергии в этом случае таков:

$$F = F_0 + \frac{a}{2}(T - T_c) (\phi_1^2 + \phi_2^2 + \phi_3^2 + \phi_4^2) + +u(\phi_1^2 + \phi_2^2 + \phi_3^2 + \phi_4^2)^2 + v (\phi_1^4 + \phi_2^4 + \phi_3^4 + \phi_4^4) + +\omega_1 (\phi_1^2 \phi_2^2 + \phi_3^2 \phi_4^2) + \omega_2 (\phi_1^2 \phi_3^2 + \phi_2^2 \phi_4^2) + +\omega_3 \phi_1 \phi_2 \phi_3 \phi_4.$$
(9.45)

В реальных системах симметрия может разрешать не все инварианты четвертого порядка. Этот вопрос мы обсудим позже для BaMnF₄ и NbO₂.

В этом общем случае для модели с n = 4 возможны шесть различных фаз, для каждой из которых в таблице 9.1 приведены характерные векторы ζ .

Наиболее устойчива фаза с наименьшим значением величины

$$\tilde{u} = u + v \sum_{i} \zeta_{i}^{4} + \omega_{1} \left(\zeta_{1}^{2} \zeta_{2}^{2} + \zeta_{3}^{2} \zeta_{4}^{2} \right) + \omega_{2} \left(\zeta_{1}^{2} \zeta_{3}^{2} + \zeta_{2}^{2} \zeta_{4}^{2} \right) + \omega_{3} \zeta_{1} \zeta_{2} \zeta_{3} \zeta_{4}.$$

Таблица 9.1. Упорядоченные фазы для модели с n = 4

ζ	$ ilde{u}$
I (1000)	u + v
II (1111) $\frac{1}{2}$	$u + \frac{1}{4} v + \frac{1}{8} (\omega_1 + \omega_2) + \frac{1}{4} \omega_3$
III $(1100)^{-\frac{1}{\sqrt{2}}}$	$u + \frac{1}{2} v + \frac{1}{4} \omega_1$
IV (1010) $\frac{\sqrt{1}}{\sqrt{2}}$	$u + \frac{1}{2} v + \frac{1}{4} \omega_2$
V (1001) $\frac{1}{\sqrt{2}}$	$u + \frac{1}{2} v$
VI (1111) $\frac{1}{2}$	$u + \frac{1}{4} v + \frac{1}{8} (\omega_1 + \omega_2) - \frac{1}{4} \omega_3$

Восприимчивости в упорядоченной фазе можно вычислить так же, как и выше. В каждом случае получается продольная восприимчивость вида (9.42) и три поперечные восприимчивости. Эти поперечные восприимчивости зависят от коэффициентов анизотропии, но в противоположность системам с n = 3 они не могут быть не равны друг другу.

Модель со связью параметра порядка с деформациями

В многокомпонентных системах связь с вторичными параметрами порядка, такими, как деформация, более сложна, чем для систем с n = 1. Здесь возникает необходимость включения различных компоннент деформации, так что, например, для BaTiO₃ и SrTiO₃ имеются шесть компонент деформации. Свободная энергия обоих этих веществ имеет вид (9.41) плюс упругая энергия F_e , которая определяется выражением [126, 200]:

$$F = e_1 (\eta_1 + \eta_2 + \eta_3) (\phi_1^2 + \phi_2^2 + \phi_3^2) + e_2 [\eta_1 (2\phi_1^2 - \phi_2^2 - \phi_3^2) + \eta_2 (2\phi_2^2 - \phi_1^2 - \phi_3^2) + \eta_3 (2\phi_3^2 - \phi_1^2 - \phi_2^2)] + e_3 (\phi_1\phi_2\eta_6 + \phi_1\phi_3\eta_5 + \phi_2\phi_3\eta_4) + \frac{1}{2}\sum_{\alpha\beta} C_{\alpha\beta}\eta_\alpha\eta_\beta,$$

$$(9.46)$$

где использованы обозначения Фойгта для деформаций. Минимизация суммы $F + F_e$ по деформациям дает

$$\eta_{1} = -\frac{e_{1}}{C_{11} + 2C_{12}} (\phi_{1}^{2} + \phi_{2}^{2} + \phi_{3}^{2}) - \frac{e_{2}}{C_{11} - C_{12}} (2\phi_{1}^{2} - \phi_{2}^{2} - \phi_{3}^{2}), \qquad (9.47)$$
$$\eta_{4} = -\frac{e_{3}}{C_{44}} \phi_{2}\phi_{3}.$$

Если эти выражения подставить опять в (9.41) и (9.46), то свободная энергия принимает такой же вид, как и в случае отсутствия напряжений, с той разницей, что u и v заменяются на

$$\tilde{u} = u - \frac{3}{2} \left[\frac{e_1^2}{C_{11} + 2C_{12}} - \frac{e_2^2}{C_{11} - C_{12}} + \frac{e_3^2}{C_{44}} \right],$$

$$\tilde{v} = v - \frac{9}{2} \frac{e_2^2}{C_{11} + C_{12}} + \frac{e_3^2}{C_{44}}.$$
(9.48)

Такой результат показывает, что связь с деформацией модифицирует параметры теории Ландау, и, следовательно, может изменить род перехода на первый и изменить структуру несимметричной фазы. Как мы уже видели в случае систем с n = 1, ниже T_c необходимо различать высоко- и низкочастотные восприимчивости [200]. Необходимость такого различия экспериментально подтверждается измерением комбинационного рассеяния нейтронов в SrTiO₃. Отношение квадратов "продольных" частот ниже и выше T_c составляет 2.4 \pm 0.2, тогда как в отсутствие связи с деформацией оно должно быть равно 2.

Теория предсказывает также скачок коэффициентов упругости при T_c . Как показывают измерения в SrTiO₃, (рис. 9.7), это предсказание качественно правильно, однако в деталях поведение может быть более сложным.

В настоящем разделе показано, что симметрия не влияет на температурную зависимость деформации и коэффициентов упругости. Так обстоит дело только в теории Ландау. В более полной теории существенное значение имеет различие между деформациями, которые представляют собой вторичные параметры порядка и нарушают симметрию высокосимметричной фазы, и деформациями, имеющими полную симметрию этой фазы.



Рис. 9.7. Температурная зависимость скорости продольных V_{long} и сдвиговых V_{shear} волн, распространяющихся в направлении [100] в SrTiO₃ [173].

В SrTiO₃ изотропная деформация $\eta_1 = \eta_2 = \eta_3$ не нарушает какой-либо операции симметрии высокосимметричной фазы, тогда как тетрагональная деформация $\eta_1 = \eta_2 = \eta_3/2$ нарушает. Последние деформации выше T_c должны с необходимостью быть равны нулю. Изотропная же деформация не должна быть равна нулю выше T_c , и в теории, более полной, чем теория Ландау, поведение указанных двух типов деформации различно.

Несобственные сегнетоэлектрики

Несобственные сегнетоэлектрики представляют собой пример систем, для которых вторичным параметром порядка является сегнетоэлектрическая поляризация. Обзор их свойств содержится в работе [129]. Так как в сегнетоэлектриках имеются различные домены с различными направлениями поляризации, свободная энергия не может содержать члены вида $\bar{\phi}\phi^2$, где ϕ - основной параметр порядка системы с n = 1. Несобственными сегнетоэлектриками могут быть только системы, в которых основной параметр порядка имеет по крайней мере две компоненты. Простейшая модель несобственного сегнетоэлектрика представляет собой систему с n = 2 и связью с сегнетоэлектрической поляризацией в виде $\phi_1 \phi_2 \overline{\phi}$. В этом случае свободная энергия имеет вид

$$F = F_0 + \frac{a}{2}(T - T_c) (\phi_1^2 + \phi_2^2) + u (\phi_1^2 + \phi_2^2)^2 + + v (\phi_1^4 + \phi_2^4) + e \phi_1 \phi_2 \bar{\phi} + \frac{b}{2} \bar{\phi}^2,$$
(9.49)

где b - обратная диэлектрическая восприимчивость, относительно которой предполагается, что она только слабо зависит от температуры. Минимизация свободной энергии относительно $\bar{\phi}$ дает

$$\bar{\phi} = -\left(\frac{e}{2b}\right)\phi_1\phi_2. \tag{9.50}$$

Подстановка (9.50) в (9.49) приводит к выражению такого же вида, как и (9.36), но с заменой коэффициентов u и v на

$$\tilde{u} = u - \frac{e^2}{4b}, \quad \tilde{v} = v - \frac{e^2}{4b}.$$

Если $\tilde{v} < 0$, то упорядоченная структура принадлежит к типу I. Тогда с учетом (9.50) имеем $\langle \bar{\phi} \rangle = 0$, и фаза не является сегнетоэлектрической. С другой стороны, если $\tilde{v} > 0$, то упорядоченная структура принадлежит типу III и $\bar{\phi} = \pm e \phi_0^2/2b$, где положительный знак берется, если $\zeta_1 = -\zeta_2$, а отрицательный - если $\zeta_1 = \zeta_2$.

В действительности фазовые переходы в несобственных сегнетоэлектриках являются переходами первого рода [129], возможно, из-за того, что взаимодействие \tilde{u} всегда меньше, чем u. Однако имеются случаи, когда величина $\bar{\phi}$ пропорциональна ϕ_0^2 , например, для $\mathrm{Tb}_2(\mathrm{MoO}_4)_3$ [127].

Можно показать, что диэлектрическая восприимчивость в несобственном сегнетоэлектрике должна, согласно теории Ландау, претерпевать при T_c разрыв в виде ступеньки. На рис. 9.8 показаны измеренные восприимчивости трех несобственных сегнетоэлектриков. Простая теория описывает результаты в (NH₄)₂Cd₂(SO₄)₃ (CAS), но оказывается менее удовлетворительной для борацита CoIB или Gd₂(MoO₄)₃ (GMO). Это, несомненно, отражает тот факт, что развитая выше теория слишком упрощена для описания реальных несобственных сегнетоэлектриков.



Рис. 9.8. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости трех несобственных сегнетоэлектриков [129].

В частности, необходимо учитывать связь между деформацией и основным параметром порядка, а также между деформацией и спонтанной поляризацией, на наличие которой указывают экспериментальные исследования в Tb₂(MoO₄)₃ [127]. Кроме того, необходимо различать проницаемость зажатого и свободного кристалла, что детально обсуждается в работе [129].

Конкурирующие взаимодействия

Одной из характерных черт *n*-компонентных систем с n > 1 является возможность появления различных упорядоченных фаз: в системе с n = 2 существуют упорядоченная фаза I с $\zeta_1 = 1$, $\zeta_2 = 0$ и фаза II с $\zeta_1 = \zeta_2 = 1/\sqrt{2}$, относительная устойчивость которых определяется знаком *v*. Более одного фазового перехода может возникнуть, если имеются конкурирующие взаимодействия, каждое из которых благоприятствует образованию одной из этих фаз. Такого типа конкуренция приводит к последовательности фазовых переходов в BaTiO₃ [126], для рассмотрения которой мы обобщим выражение для свободной энергии (9.41), включив члены шестого порядка по параметру порядка:

$$F = F_0 + \frac{a}{2}(T - T_c) (\phi_1^2 + \phi_2^2 + \phi_3^2) + +u(\phi_1^2 + \phi_2^2 + \phi_3^2)^2 + v (\phi_1^4 + \phi_2^4 + \phi_3^4) + +h_1 (\phi_1^2 + \phi_2^2 + \phi_3^2)^3 + h_2 (\phi_1^6 + \phi_2^6 + \phi_3^6) + +h_3[\phi_1^4 (\phi_2^2 + \phi_3^2) + \phi_2^4 (\phi_1^2 + \phi_3^2) + \phi_3^4 (\phi_1^2 + \phi_2^2)].$$

$$(9.51)$$

Квадратичный член и члены, содержащие u и h_1 , являются изотропными и поэтому не определяют природу упорядоченной фазы. Структуру упорядоченной фазы определим, используя теорию возмущений для вычисления энергии анизотропии. Рассмотрим три возможные структуры, І, ІІ и ІІІ, для которых (ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3) имеют соответственно значения (1, 0, 0) ϕ_0 , ($1/\sqrt{2}, 1/\sqrt{2}, 0$) ϕ_0 и ($1/\sqrt{3}, 1/\sqrt{3}, 1/\sqrt{3}$) ϕ_0 . Вклад анизотропных членов в свободную энергию имеет вид

$$F_{AN} (I) = (v + h_2 \phi_0^2) \phi_0^4,$$

$$F_{AN} (II) = \left(\frac{v}{2} + \frac{h_2 + h_3}{4} \phi_0^2\right) \phi_0^4,$$

$$F_{AN} (III) = \left(\frac{v}{3} + \frac{h_2 + h_3}{9} \phi_0^2\right) \phi_0^4.$$
(9.52)

Если v < 0, то фаза I более устойчива, чем фазы II или III. Если, однако, h_2 и h_3 отрицательны, то будет существовать тенденция к устойчивости фазы III, а не фаз I или II. Однако, так как коэффициенты h умножаются на ϕ_0^2 , возможна ситуация, когда при некоторой температуре энергетически предпочтительнее переход из структуры, устойчивость которой определяется коэффициентом v, в структуру, определяемую коэффициентами h. Пренебрежем для простоты членом h_3 ; тогда, если v < 0 и $h_2 > 0$, выражения (9.52) описывают три перехода: разупорядоченная фаза \rightarrow фаза I при $T = T_c$, фаза I \rightarrow фаза II при $\phi_0^2 = -2v/3h_2$; фаза II \rightarrow фаза III при $\phi_0^2 = -6v/5h_2$. Первый переход может быть непрерывным, но второй и третий с необходимостью являются переходами первого рода. Интересно заметить, что фаза II никогда не может быть устойчивой, если учитывать только параметр h_2 , но может стабилизироваться в результате конкуренции этих членов. Девоншир [49] применил изложенную теорию для описания $BaTiO_3$ и показал, что она объясняет появление трех переходов. Неудивительно, однако, что удовлетворительное количественное описание можно было получить, допустив только температурную зависимость параметров.

Если v > 0, то фаза III устойчива ниже T_c , и если $h_2 < 0$, то имеет место фазовый переход первого рода в фазу I при $\phi_0^2 = -3v/4h$. В этом случае фаза II никогда не будет устойчивой. На рис. 9.7 показаны фазовые диаграммы рассмотренных выше систем с n = 3.

Другой тип конкуренции между различными фазами появляется при сжатии или деформации кристалла, которые выделяют одну из возможных низкотемпературных фаз по сравнению с другими [119].

Сжатие вдоль направления [100] в SrTiO₃ снимает вырождение трех мод ϕ_1 , ϕ_2 и ϕ_3 . Свободную энергию (9.41) можно представить в виде

$$F = F_0 + \frac{1}{2} \left[a(T - T_c) \left(\phi_1^2 + \phi_2^2 + \phi_3^2 \right) + 2p_1 \phi_1^2 + p_2 (\phi_2^2 + \phi_3^2) \right] + u(\phi_1^2 + \phi_2^2 + \phi_3^2)^2 + v \left(\phi_1^4 + \phi_2^4 + \phi_3^4 \right),$$
(9.53)

где новые члены p_1 и p_2 пропорциональны сжатию, действующему вдоль направления [100]. Для упрощения предположим, что $p_1 = -p_2 = p_0$, пренебрежем зависимостью величин u и v от деформации и предположим, что коэффициент v отрицателен (например, в SrTiO₃). В этом случае как сжатие, так и отрицательное значение v способствуют упорядочению вдоль кубических осей ϕ_1 , если $p_0 < 0$, и ϕ_2 или ϕ_3 , если $p_0 > 0$. Фазовый переход имеет место, когда

$$T = T_c - 2p_0/a, \quad p_0 < 0,$$

 $T = T_c + p_0/a, \quad p_0 > 0.$

Как показано на рис. 9.9а, в рассматриваемой системе имеется фазовый переход первого рода, разделяющий две упорядоченные фазы.

Поведение оказывается более сложным, если v > 0 (как в LaAlO₃), потому что в этом случае приложенное поле выделяет упорядочение вдоль кубических осей, тогда как положительный знак v способствует упорядочению вдоль осей типа [111].



Рис. 9.9. Фазовые диаграммы системы с n = 3 при сжатии вдоль направления [100]: а - случай v < 0 (например, SrTiO₃); б - случай v > 0 (например, LaAlO₃) (по работе [119]).

Фазовую диаграмму в основном можно определить, полагая, что анизотропные члены малы, и используя теорию возмущений для вычисления их влияния. Более полный подход предложен в работе [119]. Если параметр порядка упорядоченной фазы записать в виде $(\phi_1, \phi_2, \phi_3) = (\cos \theta, \zeta_2 \sin \theta, \zeta_3 \sin \theta) \phi_0$, где $\zeta_2^2 + \zeta_3^2 = 1$, то вклад анизотропии в свободную энергию есть

$$F_{AN} = \left(\frac{3p_0}{2}\right) \phi_0^2 \,\cos^2\theta + v \,\left(\cos^4\theta + \sin^4\theta \,\left(\zeta_2^4 + \zeta_3^4\right)\right) \,\phi_0^4$$

Теперь, так как v > 0 и мы ищем минимум F_{AN} при условии $\zeta_2^4 + \zeta_3^4 = 1/2$, минимизация F_{AN} относительно угла θ дает три решения:

I
$$\cos \theta = 0$$
,
II $\cos^2 \theta = \frac{1}{3} - \frac{p_0}{2v\phi_0^2}$,
III $\sin \theta = 0$.

Фаза I устойчива при $p_0 > 2v\phi_0^2/3$, фаза III устойчива при $p_0 < -4v\phi_0^2/3$, а промежуточная фаза с более общим вектором упорядочения устойчива при промежуточных значениях p_0 . Фазовая диаграмма показана на рис. 9.96.

Подобный анализ можно применить при сжатии в направлении [111], хотя рассмотрение усложняется неортогональностью различных направлений [111]. В этом случае, как можно ожидать, "промежуточная" фаза появляется при v < 0, что показано схематически на рис. 9.10.



Рис. 9.10. Фазовые диаграммы системы с n = 3 при сжатии вдоль направления [111]: а - случай v < 0; б - случай v > 0 [119].

9.4.3. Учет влияния флуктуаций на поведение систем при фазовых переходах

Флуктуации в системах с короткодействующими силами

Разложения свободной энергии по степеням параметра порядка ϕ не достаточно для описания зависимости восприимчивости от волнового вектора. В этом разделе мы обобщим наше рассмотрение с целью учета эффектов флуктуации $\phi(\vec{k})$. Формально выражение (9.19) можно обобщить следующим образом:

$$F = F_0 + \frac{1}{2N} \sum_{k} R(\vec{k}) \phi(\vec{k}) \phi(-\vec{k}) + \frac{1}{N^2} \sum_{\vec{k}_1 \vec{k}_2 \vec{k}_3} u(\vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3) \phi(\vec{k}_1) \phi(\vec{k}_2) \phi(\vec{k}_3) \phi(-\vec{k}_1 - \vec{k}_2 - \vec{k}_3),$$
(9.54)

где коэффициенты разложения зависят от волнового вектора и использован закон сохранения волнового вектора. Последнее выражение для свободной энергии (эффективный гамильтониан) включает взаимодействия между возбуждениями с различными волновыми векторами и трудно для анализа. Здесь мы сохраним учет флуктуаций только в главных членах. Тогда мы приходим к теории Ландау - Гинзбурга, в которой пренебрегают всеми взаимодействиями в *u*-члене, кроме соответствующих таким комбинациям операторов ϕ , в которых по крайней мере два из них заменены статическим параметром порядка ϕ_0 .

В простейшей модели фазового перехода коэффициент ангармоничности u(0,0,0) не равен нулю при T_c и поэтому мы пренебрегаем зависимостью u от \vec{k} . Коэффициент же R(0) мал при T_c и поэтому мы оставим в $R(\vec{k})$ главные члены разложения по \vec{k} . Если параметр порядка имеет одну компоненту, то $\vec{q_s}$ - "симметричная точка" зоны Бриллюэна, в разложении нет линейных членов по \vec{k} . Следовательно, для изотропной системы с короткодействующим взаимодействием свободная энергия принимает вид

$$F = F_s + \frac{1}{2N} \sum_{k} \left[a \left(T - T_c \right) + fk^2 + 12\phi_0^2 u \right] \phi(\vec{k}) \ \phi(-\vec{k}),$$

где F_s - статическая часть свободной энергии (9.21). Статическая восприимчивость для волнового вектора \vec{k} определяется выражениями

$$\chi^{-1}(\vec{k}) = [a(T - T_c) + fk^2], \quad T > T_c,$$

$$\chi^{-1}(\vec{k}) = [2a(T_c - T) + fk^2], \quad T < T_c.$$
(9.55)

Иногда полезно, по аналогии с гармоническим осциллятором, определить обратные величины этих статических восприимчивостей как квадраты частот:

$$\chi^{-1}(\vec{k}) = \omega^2(\vec{k}).$$

Эти частоты могут соответствовать, а могут и не соответствовать частотам резонансных нормальных мод, или мягких мод. С помощью таких "частот" свободную энергию можно записать в виде

$$F = F_s + \frac{1}{2N} \sum_{k} \omega^2(\vec{k}) \phi(\vec{k}) \phi(-\vec{k}), \qquad (9.56)$$

где

 $\omega^2(\vec{k}) = a(T - T_c) + fk^2 + 12\phi_0^2 u.$

Из условия устойчивости следует, что коэффициент разложения f должен быть положителен при T_c для волновых векторов низкосимметричной фазы $\vec{q_s}$, поэтому в первом приближении он не зависит от температуры. Из указанных положений


Рис. 9.11. Интенсивность рассеяния нейтронов в β -латуни при $T = T_c + 8.9K$ как функции волнового вектора k или отклонения от брегговского рефлекса на величину y и подгонка сечения рассеяния лоренцевской кривой. Кружки: измеренная интенсивность $I_m(y)$; сплошная линия: $I_{\kappa_1}(y)$, где $\kappa_1 = 6.145 \cdot 10^{-2} A^{-1}$ [110].

вытекает, что критические индексы для корреляционной функции $(C(r) \sim \exp(-r/\xi)/r^{d-2+\eta}, \xi \sim |T - T_c|^{-\nu})$ имеют значения $\nu = 0.5, \eta = 0$. В результате, при фиксированной температуре зависимость функции рассеяния от волнового вектора передачи \vec{k} имеет лоренцевскую форму. Последний результат согласуется с данными эксперимента, например, для β -латуни, как видно из рис. 9.11.

Коэффициент в (9.56) не зависит от направления \vec{k} только в кубических кристаллах. В более общем случае выражение (9.56) имеет вид

$$\omega^2(\vec{k}) = a(T - T_c) + 12\phi_0^2 u + \sum_{\alpha\beta} f_{\alpha\beta} k_\alpha k_\beta.$$

Зависимость критического рассеяния от волнового вектора в этом случае имеет лоренцевскую форму, но ширина лоренциана зависит от направления волнового вектора, как это наблюдалось вблизи ($\alpha - \beta$)-перехода в кварце [127]. Критический индекс, однако, не зависит от направления \vec{k} .

Точка на фазовой диаграмме, для которой член с k^2 в (9.55) имеет коэффициент f = 0 для одного или более направлений \vec{k} ,

называется точкой Лифшица. Эта точка отделяет фазовые переходы в фазы, описываемые "симметричными волновыми векторами" $\vec{q_s}$, от переходов в фазы, в которых вектор $\vec{q_s}$ несоизмерим с векторами исходной обратной решетки.

Одноосные сегнетоэлектрики

Формальное разложение $R(\vec{k})$ по степеням k^2 справедливо только при отсутствии в веществе дальнодействующих сил. Наиболее общим примером дальнодействующих сил могут служить электростатические силы в сегнетоэлектриках. В этих веществах макроскопическое электрическое поле, обусловленное сегнетоэлектрическими флуктуациями, приводит к зависимости отклика от направления волнового вектора: возникает расщепление продольно- и поперечно-поляризованных мод. Учитывая это электростатическое взаимодействие и выбирая *z*-направление вдоль единственной сегнетоэлектрической оси, получаем для свободной энергии выражение (9.56), но с частотами, определяемыми следующим образом:

$$\omega^2(\vec{k}) = a(T - T_c) + \sum_{\alpha\beta} f_{\alpha\beta} k_{\alpha} k_{\beta} + g \frac{k_z^2}{k^2} + 12uQ_0^2, \qquad (9.57)$$

где коэффициент *g* выражается через оператор дипольного момента:

$$g = \left(\frac{1}{v\varepsilon_0}\right) \, |D_z(\vec{k})|^2$$

и не зависит от \vec{k} , если пренебречь зависимостью $D_z(\vec{k})$ от волнового вектора.

Восприимчивость или сечение рассеяния для волновых векторов, параллельных осям x и y, имеют такой же вид, как и для изотропных систем, описанных выше. Для других направлений \vec{k} в пределе $\vec{k} \to 0$ восприимчивость остается конечной даже при T_c .

Сингулярность восприимчивости $\chi(\vec{k})$ при $\vec{k} \to 0$ не может иметь места в реальных системах. Более детальное рассмотрение показывает, что этому препятствуют электростатические взаимодействия, включая эффекты запаздывания или поляритонные эффекты, а также влияние поверхностей кристалла [17].

Флуктуации и размерные зависимости флуктуационных вкладов в термодинамические величины

Недостатки феноменологической теории фазовых переходов второго рода связаны с неучетом роста при $T \to T_c$ флуктуаций амплитуд тех координат $A_{\vec{q}}$, волновые векторы которых близки к волновым векторам мягкой моды. Этот избыток мягких фононов характеризует возникающую сильную корреляцию локальных переменных $A_{\vec{r}}$. Большие флуктуации мягких мод усиливают их эффективное взаимодействие.

Рассмотрим подробнее вопрос о флуктуациях параметра порядка. Уже из самого вида (9.19) для термодинамического потенциала следует, что вблизи температуры фазового перехода флуктуации ϕ должны резко возрастать, так как довольно значительные изменения параметра порядка не вызывают заметного изменения термодинамического потенциала. Как следствие этого, вероятность флуктуаций возрастает.

Определим, например, среднеквадратичное отклонение параметра порядка в симметричной фазе с $\phi_0 = 0$:

$$\langle \phi^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi^2 \exp\left(-\frac{F(T,\phi)}{k_B T}\right) d\phi \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{F(T,\phi)}{k_B T}\right) d\phi\right]^{-1}.$$
(9.58)

Ограничиваясь в выражении для $F(T, \phi)$ в (9.19) членом, квадратичным по ϕ , интегралы в (9.58) сводятся к интегралу Пуассона и, в результате, получаем

$$\langle \phi^2 \rangle = \frac{k_B T}{a(T - T_c)}.\tag{9.59}$$

Видно, что $\langle \phi^2 \rangle \to \infty$ при $T \to T_c.$

С учетом выражения (9.23) для температурной зависимости восприимчивости в симметричной фазе соотношение (9.59) может быть записано в виде

$$\langle \phi^2 \rangle = k_B T \chi(T), \qquad (9.60)$$

которое представляет собой статическое следствие флуктуационно-диссипативной теоремы и связывает функцию отклика восприимчивость с корреляционной функцией $\langle (\Delta \phi)^2 \rangle$. Для пространственно-неоднородных флуктуаций параметра порядка $\phi = \phi(\vec{r})$ и соответствующих им фурье-образам $\phi(\vec{k})$ соотношение (9.60) с учетом (9.55) можно записать в виде

$$\langle |\phi(\vec{k})|^2 \rangle = k_B T \chi(T, \vec{k}) = \frac{k_B T}{a(T - T_c) + fk^2}.$$
 (9.61)

Из данного выражения следует, что при $T \to T_c$ аномальный рост флуктуаций демонстрирует только мода параметра порядка с $\vec{q} = 0$.

Определим флуктуационные поправки к теплоемкости кристалла вблизи T_c . Для этого воспользуемся выражением (9.56) для свободной энергии кристалла с учетом флуктуаций параметра порядка и получим из него выражение для внутренней энергии в симметричной фазе ($\phi_0 = 0$):

$$E = F - T \frac{\partial F}{\partial T} = E_s - \frac{1}{2N} \sum_{k} (a \ T_c - fk^2) \ \phi(\vec{k}) \ \phi(-\vec{k}).$$
(9.62)

Среднее значение флуктуационной поправки к энергии в пределе малых волновых векторов с учетом соотношения (9.61) примет вид

$$\begin{split} \langle \Delta E \rangle = \langle E - E_s \rangle &= -\frac{a \ T_c}{2N} \ \sum_k \langle |\phi(\vec{k})|^2 \rangle = \\ &= -\frac{a \ T_c}{2N} \ \sum_k \ \frac{k_B T}{a(T - T_c) + fk^2}. \end{split}$$
(9.63)

Перейдем в (9.63) от суммирования к интегрированию по волновым векторам в рамках первой зоны Бриллюэна и вводя параметр корреляционной длины ξ посредством соотношения $\xi^{-2} = a(T - T_c)/f$. В результате

$$\langle \Delta E \rangle \sim -k_B T \int_k \frac{d^d k}{\xi^{-2} + k^2},$$
(9.64)

и флуктуационная поправка к теплоемкости будет характеризоваться выражением

$$\triangle C_{fl} = \frac{\partial \langle \Delta E \rangle}{\partial T} \sim -k_B \int_k \frac{d^d k}{\xi^{-2} + k^2} + \frac{ak_B T}{f} \int_k \frac{d^d k}{(\xi^{-2} + k^2)^2}.$$
(9.65)

$$\int_{k} d^{d}k = \Omega_{d} \int_{0}^{\Lambda} k^{d-1} dk,$$

где $\Omega_d = 2\pi^{d/2}/\Gamma(d/2), \ \Gamma(x)$ - гамма-функция, Λ - некоторый волновой вектор обрезания ($\Lambda \lesssim \pi/a$).

При $T = T_c$ величина $\xi^{-2} = 0$, поэтому в (9.65) необходимо вычислять интегралы вида $\int_0^{\Lambda} dk/k^n$ с n = 3 - d и n = 5 - d, которые расходятся на нижнем пределе k = 0. Первый интеграл расходится при d < 2, а второй интеграл - при d < 4 и эта расходимость является более существенной. Таким образом, флуктуационная поправка к теплоемкости определяется вторым интегралом и имеет вид

$$\Delta C_{fl} \sim \int_{0}^{\Lambda} \frac{k^{d-1} dk}{(\xi^{-2} + k^2)^2}.$$
(9.66)

В результате, теплоемкость остается конечной при $T = T_c$ для систем с размерностью d > 4, но для систем с d < 4 теплоемкость расходится. Определим характер этой сингулярности теплоемкости. Введем новую переменную интегрирования $x = k/\xi$, тогда

$$\int_{0}^{\Lambda} \frac{k^{d-1}dk}{(\xi^{-2}+k^2)^2} = \xi^{4-d} \int_{0}^{\Lambda\xi} \frac{x^{d-1}dx}{(x^2+1)^2}.$$
(9.67)

При $T \to T_c$ верхний предел интегрирования $\Lambda \xi \to \infty$, поэтому для систем с размерностью d < 4 флуктуации при малых k приводят к неограниченному росту теплоемкости по следующему степенному закону

$$\Delta C_{fl} \sim \xi^{4-d} \sim (T - T_c)^{(d-4)/2}, \qquad (9.68)$$

для систем с d = 4 расходимость теплоемкости логарифмическая

$$\Delta C_{fl} \sim \ln|T - T_c|. \tag{9.69}$$

$$400$$

Полученный результат показывает, что в отличие от теории Ландау, предсказывающей скачкообразное поведение теплоемкости вблизи T_c , флуктуации параметра порядка при $T \rightarrow T_c$ приводят к аномальному изменению теплоемкости. Однако следует иметь в виду, что выражение (9.66) является приближенным, так как оно получено в пренебрежении членами четвертой степени по флуктуациям параметра порядка в термодинамическом потенциале (9.54). В более точной ренормгрупповой теории показывается, что учет этих членов существен в непосредственной окрестности точки фазового перехода. Согласно этой теории флуктуациионный вклад в теплоемкость имеет более слабую температурную зависимость, чем в выражении (9.68), но тем не менее расходимость остается.

Данные результаты также показывают, что результаты, следующие из теории Ландау, оказываются неприменимы в некоторой температурной окрестности точки фазового перехода. Эту окрестность можно оценить, например, при помощи неравенства

$$\Delta C_{fl} \gtrsim \Delta C_L = \frac{a^2 T_c}{8u},\tag{9.70}$$

где ΔC_L - скачок теплоемкости в теории Ландау (9.22). Так как $\Delta C_{fl} \simeq A(T-T_c)^{(d-4)/2}$ с $A \sim f^{-d/2}$, то критическая флуктуационная область будет определяться величиной $|\Delta T| = |T - T_c| \sim$ $\sim f^{-d/(4-d)}$, где f - параметр при k^2 в выражении (9.56) для $\omega^2(\vec{k})$. Данный параметр зависит от эффективного радиуса r_0 сил взаимодействия. Когда взаимодействие является короткодействующим вида $V(r) \sim \exp(-r/r_0)$, параметр f изменяется как $r_0^{d/2}$. В результате, критическая температурная область характеризуется зависимостью

$$|\Delta T| \sim r_0^{-d(d+2)/(4-d)},$$

и когда область эффективного взаимодействия становится большой, критическая область уменьшается и может быть настолько малой, что экспериментальное проявление поведения такой системы будет описываться теорией Ландау (явление сверхпроводимости, как пример).

9.5. Ренормгрупповая теория критических явлений

9.5.1. Критические показатели (индексы). Соотношения между критическими индексами

При изучении фазовых переходов и критических явлений большое внимание уделяется определению значений совокупности показателей, которые получили название критических и описывают эффективное степенное поведение различных интересующих нас термодинамических и корреляционных функций вблизи температуры фазового перехода (критической точки).

Дадим общее определение критического показателя, описывающего поведение некоторой функции $f(\tau)$ вблизи критической точки, где $\tau = (T - T_c)/T_c$ - приведенная температура, характеризующая степень удаления от критической температуры. Предположим, что функция $f(\tau)$ положительна и непрерывна для достаточно малых положительных значений τ , а также что существует предел

$$\lambda \sim \lim_{\tau \to 0} \frac{\ln f(\tau)}{\ln \tau}.$$
(9.71)

Предел λ получил название критического показателя степени (или просто критического показателя), связанного с функцией $f(\tau)$. Для краткости можно записать

$$f(\tau) \sim \tau^{\lambda},$$
 (9.72)

чтобы подчеркнуть тот факт, что λ - критический показатель функции $f(\tau)$.

Следует отметить, что выражение для асимптотического поведения термодинамической функции $f(\tau)$ может быть более сложным и включать поправочные слагаемые. Тогда функция (9.72) принимает вид

$$f(\tau) = A\tau^x (1 + B\tau^y), \qquad y > 0.$$
 (9.73)

Может возникнуть справедливый вопрос, почему основное внимание обращается на такую величину, как критический показатель, который дает значительно меньше информации, чем полная запись функции. Ответ на этот вопрос определяется, вопервых, тем экспериментальным фактом, что вблизи критической точки поведение функции, имеющей вид многочлена, определяют главным образом ее ведущие члены. Поэтому графики, полученные в экспериментальных исследованиях при температурах, близких к критической точке, в двойном логарифмическом масштабе имеют вид прямых, а критические показатели определяются из наклона этих прямых. Таким образом, критические показатели всегда измеримы, чего нельзя сказать о всей функции. Вторая причина такого внимания к критическим показателям заключается в том, что известно много соотношений между критическими показателями, которые выводятся из общих термодинамических и статистических положений и поэтому справедливы для любой частной системы.

Существует простая однозначная связь между критическим показателем и поведением рассматриваемой функции вблизи критической точки ($\tau \ll 1$). Если критический показатель λ , определяемый уравнением (9.71), отрицателен, то соответствующая функция $f(\tau)$ вблизи критической точки расходится, стремясь к бесконечности; положительные же значения λ соответствуют функции $f(\tau)$, обращающейся в этой точке в нуль. Чем меньше λ , тем более резкими изменениями вблизи температуры фазового перехода характеризуется поведение $f(\tau)$, в том смысле, что для отрицательных λ расходимость $f(\tau)$ становится сильнее, а для положительных - $f(\tau)$ стремится к нулю быстрее.

Рассмотрим поведение ряда физических величин вблизи критической точки T_C , которое можно задать определенным набором критических показателей – индексов.

Критический индекс α для теплоемкости:

$$C \sim |\tau|^{-\alpha},\tag{9.74}$$

критический индекс β для параметра порядка:

$$\phi \sim |\tau|^{\beta} , \quad T < T_c, \tag{9.75}$$

критический индекс γ для восприимчивости:

$$\chi \sim |\tau|^{-\gamma},\tag{9.76}$$

критический индекс δ для критической изотермы:

$$\phi(h, T_c) \sim h^{1/\delta}.\tag{9.77}$$

Для описания флуктуаций параметра порядка ϕ вводится критический индекс ν , определяющий температурную зависимость корреляционной длины:

$$\xi \sim |T - T_c|^{-\nu},$$
 (9.78)

и критический индекс η , определяющий закон убывания корреляционной функции с расстоянием x при $T = T_c$,

$$G^{(2)}(\vec{r}, T_c) \sim \frac{1}{|\vec{r}|^{d-2+\eta}}.$$
 (9.79)

Теплоемкость (для ряда систем), восприимчивость и корреляционная длина являются при $T = T_c$ расходящимися величинами. Свойства систем при непрерывных фазовых переходах определяются сильными и долгоживущими флуктуациями параметра порядка. Мерой магнитных флуктуаций является линейный размер $\xi(T)$ характерного магнитного домена – области с сильно коррелированными спинами. При $T \gg T_c$ длина корреляции $\xi(T)$ по порядку величины равна периоду решетки. Поскольку по мере приближения T к T_c сверху корреляционнные эффекты в пространственной ориентации спинов усиливаются, $\xi(T)$ будет возрастать при приближении T к T_c .

Предсказываемые теорией Ландау универсальные значения критических индексов

$$\alpha = 0$$
, $\beta = 1/2$, $\gamma = 1$, $\delta = 3$, $\nu = 1/2$, $\eta = 0$ (9.80)

значительно отличаются от наблюдаемых.

9.5.2. Гипотеза подобия

Задолго до появления первых экспериментальных данных, не согласующихся с теорией Ландау, Л. Онсагер опубликовал работу [187] (1944 г.), посвященную исследованию поведения намагниченности и теплоемкости двумерного ферромагнетика в нулевом внешнем поле (точно решаемая задача), результаты которой оказались в неожиданном противоречии с результатами классической теории. Исследователи, естественно, понимали, что роль крупномасштабных флуктуаций по мере приближения к критической точке должна возрастать. Уже в середине 20-х годов была опубликована известная работа Орнштейна-Цернике, на основе которой удалось объяснить многие особенности явления критической опалесценции, имеющего ярко выраженную флуктуационную природу. Флуктуационные явления изучались в рамках феноменологического подхода в работах Сцилларда, Мандельштама, Леонтовича и др. Но сама идея об определяющей роли флуктуаций для всей проблематики фазовых превращений окончательно оформилась лишь к середине 60-х годов. Это было связано в первую очередь с прогрессом в области экспериментальных исследований фазовых переходов, убедительно продемонстрировавших расхождение реального критического поведения с предсказаниями теории Ландау.

Оказалось, что для пространственной размерности системы d < 4 взаимодействия флуктуаций оказываются эффективно очень сильными и, напротив, при d > 4 флуктуационные эффекты не существенны, и значения критических индексов определяются теорией Ландау. В то же время обнаруженный исследователями универсальный характер поведения различных систем во флуктуационной области навел их на мысль о том, что он является следствием некоторой фундаментальной симметрии системы в критической точке и что ее выявление и исследование даст возможность определить универсальные характеристики поведения данных систем – критические индексы.

На первом этапе исследований влияние флуктуаций удалось феноменологически описать с помощью гипотезы подобия (масштабной инвариантности), концепция которой была выработана в работах В.Л. Покровского и А.З. Паташинского [76–78], В. Видома [212], Л.П. Каданова [44, 157], положивших начало современной флуктуационной теории критических явлений.

Суть этой концепции составляет предположение о том, что в окрестности критической точки сингулярная зависимость физических величин от $T - T_c$ осуществляется только через их зависимость от корреляционной длины ξ , которая расходится при $T \to T_c$. Это приводит к тому, что в окрестности критической точки имеется только один существенный параметр длины $-\xi$, остальные же микроскопические размеры, например $\Lambda^{-1} \sim a$ – период решетки, не влияют на характер особенностей термодинамического потенциала, а значит, и на значения критических индексов.

Многие экспериментальные и теоретические работы, посвященные изучению критических явлений, подтверждают существование неравенств между показателями, и более того, переход их во многих случаях в равенства:

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2, \tag{9.81}$$

$$\alpha + \beta(1+\delta) = 2, \tag{9.82}$$

$$\gamma = \nu(2 - \eta), \tag{9.83}$$

$$\gamma = \beta(\delta - 1), \tag{9.84}$$

$$d-2+\eta = 2\beta/\nu, \tag{9.85}$$

$$d\nu = 2 - \alpha, \tag{9.86}$$

из которых видно, что критические индексы должны существенно зависеть от размерности пространства и независимыми являются только два индекса, вычисление которых – одна из главных проблем теории критических явлений.

Нетрудно убедиться, что индексы Ландау (9.80) для реального пространства d = 3 не удовлетворяют этим соотношениям, однако для пространства d = 4 - удовлетворяют. Это сразу указывает на выделенный характер размерности пространства d = 4. Современная теория [25] показывает, что при $d \ge 4$ критические индексы системы те же, что и для системы с невзаимодействующими флуктуациями. Это обстоятельство позволяет использовать специфическую теорию возмущений, в которой в качестве нулевого приближения используется критическое поведение системы в четырехмерном фиктивном пространстве, а затем совершать непрерывный математический переход к пространству меньшей размерности.

В теории критических явлений существует *статический закон подобия*, или *приближение обобщенной однородности термодинамических функций*, который включает в себя простое предположение об основном виде термодинамического потенциала. Предсказания гипотезы подобия приводят к функциональным соотношениям между показателями в критической точке, при этом число независимых показателей в этой точке оказывается ограниченным. Кроме предсказания о существовании ряда равенств, связывающих критические показатели, гипотеза подобия дает возможность предсказывать вид уравнения состояния. Предсказания статистической гипотезы подобия подтвержда-

Однородные функции

Функция f(r) по определению будет однородной, если для всех значений параметров λ

$$qf(r) = g(\lambda)f(\lambda r), \qquad (9.87)$$

где функция $g(\lambda)$ не конкретизирована. Простой пример одно-родной функции – парабола

$$f(r) = Br^2, \tag{9.88}$$

для которой

$$f(\lambda r) = B(\lambda r)^2 = \lambda^2 Br^2 = \lambda^2 f(r), \qquad (9.89)$$

и поэтому $g(\lambda) = \lambda^2$.

Однородная функция f(r) обладает следующим свойством. Если известны ее значение в одной точке $r = r_0$ и функциональный вид $g(\lambda)$, то можно найти значение функции в любой точке. Это следует из того, что каждое значение r можно записать в форме λr и

$$qf(r_0) = g(\lambda)f(\lambda r_0). \tag{9.90}$$

Равенство (9.90) показывает, что значение функции f(r) в любой точке получается из значения f(r) в выбранной точке $r = r_0$ простым изменением масштаба. В общем случае изменение масштаба нелинейно.

Функция подобия $g(\lambda)$ в уравнении (9.87) не является произвольной. Действительно, она должна иметь вид

$$g(\lambda) = \lambda^p, \tag{9.91}$$

где параметр *р* обычно называет показателем однородности.

Докажем, что $g(\lambda)$ должна иметь степенной вид. Предположим, что производится изменение масштаба сначала в μ , а затем в λ раз. Уравнение (9.87) дает

$$f\{\lambda(\mu r)\} = g(\lambda)f(\mu r) = g(\lambda)g(\mu)f(r).$$

$$407$$
(9.92)

Точно такой же результат можно получить и однократным изменением масштаба:

$$f\{(\lambda\mu)r\} = g(\lambda\mu)f(r). \tag{9.93}$$

Тогда на функцию $g(\lambda)$ накладывается условие

$$g(\lambda \mu) = g(\lambda) g(\mu). \tag{9.94}$$

Если ввести дополнительное условие дифференцируемости функции g, то $g(\lambda)$ имеет степенной вид. Дифференцируя обе стороны уравнения (9.94) по μ , получаем

$$\frac{\partial}{\partial \mu}g(\lambda\mu) = \lambda g'(\lambda\mu) = g(\lambda) g'(\mu).$$
(9.95)

Полагая, что $\mu=1$
и $\left.g'(\mu)\right|_{\mu=1}\equiv p,$ получаем

$$\frac{g'(\lambda\mu)}{g(\lambda)} = \frac{g'(\mu)}{\lambda} = \frac{p}{\lambda},\tag{9.96}$$

$$\frac{g'(\lambda\mu)}{g(\lambda)} = \frac{g'(\lambda)}{g(\lambda)} = \frac{d}{d\lambda} \ln g(\lambda), \qquad (9.97)$$

откуда находим

$$\ln g(\lambda) = p \ln \lambda + c, \qquad (9.98)$$

ИЛИ

$$g(\lambda) = e^c \,\lambda^p. \tag{9.99}$$

Тогда

 $g'(\lambda) = p \, e^c \, \lambda^{p-1}.$

По определению $\left.g'(\lambda)\right|_{\lambda=1}\equiv p.$ Значит, постоянная интегрирования cравна нулю и

$$g(\lambda) = \lambda^p. \tag{9.100}$$

Обобщенные однородные функции

Введем понятие обобщенной однородной функции

$$f(\lambda^{a_x}x,\lambda^{a_y}y,\dots) = \lambda f(x,y,\dots), \qquad (9.101)$$

где a_x, a_y, \ldots – размерные показатели переменных x, y, \ldots .

Это уравнение можно записать также в виде

$$f(\lambda^{a_x}x,\lambda^{a_y}y,\dots) = \lambda^p f(x,y,\dots), \qquad (9.102)$$

т.е. функция f(x, y, ...), удовлетворяющая уравнению (9.102), удовлетворяет и уравнению

$$f(\lambda^{a_x/p} x, \lambda^{a_y/p} y, \dots) = \lambda f(x, y, \dots).$$
(9.103)

Справедливо и обратное утверждение.

Рассмотрим свойства однородной функции на примере ее зависимости от двух переменных

$$f(\lambda x, \lambda y) = \lambda f(x, y). \tag{9.104}$$

Поскольку уравнение применимо для любых значений параметра λ , оно должно выполняться и в случае специального выбора значения $\lambda = 1/y$.

$$f(x/y,1) = y^{-p} f(x,y).$$
(9.105)

Функция f(x/y, 1), стоящая в левой части уравнения, формально является функцией двух переменных, однако вторая переменная имеет фиксированное значение, равное единице. Поэтому можно считать ее функцией одной переменной и определить как

$$f(x,y) = y^p f(x/y,1) \equiv y^p F(x/y).$$
(9.106)

Таким образом, если функция f(x, y) однородна, то ее можно записать в виде произведения y^p на функцию от x/y. Верно и обратное утверждение: если функция удовлетворяет условию (9.106), то она удовлетворяет и условию (9.104), т.е. является однородной.

Аналогичным образом можно показать, что если функция f(x,y) однородная, эквивалентной формой уравнения (9.106) будет

$$f(x,y) = x^p \mathbb{F}(y/x). \tag{9.107}$$

Для однородной функции вида $f(\lambda x, \lambda^{a_y}y)$ можно выбрать $\lambda^{a_y} = 1/y$, тогда функцию можно переписать в виде

$$f(x,y) = y^{1/a_y} F(x/y^{1/a_y}).$$
(9.108)

Статическая гипотеза подобия

В данном подразделе будет сформулирована статическая гипотеза подобия. Остановимся на ней для потенциала Гиббса $\Phi(T, H)$ магнитной системы. Запишем

$$\Phi(T,H) \to \Phi(\tau,H), \tag{9.109}$$

где $\tau = (T - T_c)/T_c$ – приведенная температура, и предположим, что все несингулярные члены в функции $\Phi(\tau, H)$ можно опустить.

Статическая гипотеза подобия утверждает, что потенциал Гиббса $\Phi(\tau, H)$ является обобщенной однородной функцией. Тогда, согласно общему определению (9.101), это утверждение эквивалентно требованию существования двух параметров, обозначаемых a_{τ} и a_{H} , при которых

$$\Phi(\lambda^{a_{\tau}}\tau,\lambda^{a_{H}}H) = \lambda \Phi(\tau,H)$$
(9.110)

для любого значения числа λ . Важно подчеркнуть, что гипотеза подобия не позволяет вычислить параметры a_{τ} и a_H . Ниже будет показано, что все показатели в критической точке могут быть выражены через a_{τ} и a_H . Таким образом, если бы можно было в рамках теории подобия определить a_{τ} и a_H , то сразу были бы найдены все показатели в критической точке. Вместе с тем тот факт, что все критические показатели можно выразить всего через два параметра подобия a_{τ} и a_H , означает: если два критических показателя известны, то все остальные можно выразить через них.

Можно показать, что если $\Phi(\tau, H)$ – обобщенная однородная функция, то другие три термодинамических потенциала $F(\tau, M)$, E(S, M), H(S, H) – также обобщенные однородные функции. Потенциал Гиббса выбран нами потому, что критические показатели проще всего получить при использовании этого потенциала.

Продифференцируем обе части равенства (9.110) по Н

$$\lambda^{a_H} H \frac{\partial \Phi(\lambda^{a_\tau} \tau, \lambda^{a_H} H)}{\partial H} = \lambda \frac{\partial \Phi(\tau, H)}{\partial H}.$$
 (9.111)

Поскольку производная от потенциала Гиббса по полю есть намагниченность с обратным знаком, то выражение (9.111) эквивалентно равенству

$$\lambda^{a_H} M(\lambda^{a_\tau} \tau, \lambda^{a_H} H) = \lambda M(\tau, H).$$
(9.112)

С поведением намагниченности вблизи критической точки связано два критических показателя. Показатель β описывает ее поведение при H = 0 и $\tau \to 0$, в то время как показатель $1/\delta$ соответствует $\tau = 0$ и $H \to 0$.

Рассмотрим сначала случай H=0,для которого (9.112) принимает вид

$$M(\tau, 0) = \lambda^{a_H - 1} M(\lambda^{a_\tau} \tau, 0).$$
(9.113)

Поскольку уравнение (9.113) применимо для всех значений λ , оно должно выполняться и для частного значения

$$\lambda = \left(-\frac{1}{\tau}\right)^{1/a_{\tau}},\tag{9.114}$$

откуда находим

$$M(\tau, 0) = (-\tau)^{(1-a_H)/a_\tau} M(-1, 0).$$
(9.115)

Однако при $\tau \to 0^-$ из (9.75) следует, что

$$M(\tau, 0) \sim (-\tau)^{\beta}.$$
 (9.116)

В результате получаем

$$\beta = \frac{1 - a_H}{a_\tau}.\tag{9.117}$$

Выражение (9.117) определяет показатель β в критической точке через неизвестные параметры подобия a_{τ} и a_{H} . Показатель δ также можно выразить через параметры подобия, если положить $\tau = 0$ в уравнении (9.112) и $H \to 0$, что дает

$$M(0,H) = \lambda^{a_H - 1} M(0, \lambda^{a_H} H).$$
(9.118)

Если задать

$$\lambda = H^{-1/a_H},\tag{9.119}$$

то уравнение (9.118) примет вид

$$M(0,H) = H^{(1-a_H)/a_H} M(0,1).$$
(9.120)

При $H \to 0$, согласно (9.77),

$$M(0,H) \sim H^{1/\delta},$$
 (9.121)
411

откуда находим

$$\delta = \frac{a_H}{1 - a_H}.\tag{9.122}$$

Уравнения (9.117) и (9.122) можно решать совместно относительно параметров подобия a_{τ} и a_{H} , в результате чего получим

$$a_{\tau} = \frac{1}{\beta} \frac{1}{\delta + 1},\tag{9.123}$$

И

$$a_H = \delta \frac{1}{\delta + 1}.\tag{9.124}$$

Вычисляя другие частные производные от потенциала Гиббса, можно найти выражения для других показателей. Например, дифференцируя дважды по *H*, получаем

$$\lambda^{2a_H} \chi_T(\lambda^{a_\tau} \tau, \lambda^{a_H} H) = \lambda \chi_T(\tau, H).$$
(9.125)

Здесь было использовано выражение для изотермической восприимчивости χ_T через потенциал Гиббса

$$\chi_T \equiv \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T = -\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial H^2}\right)_T.$$
(9.126)

Рассматривая случай H=0и выбирая $\lambda=(-\tau)^{-1/a_\tau},$ запишем (9.125) в виде

$$\chi_T(\tau, 0) = (-\tau)^{-(2a_H - 1)/a_\tau} \chi_T(-1, 0).$$
(9.127)

Если $\tau \to 0^-$, то из уравнения (9.76) следует

$$\chi_T(\tau, 0) \sim (-\tau)^{-\gamma'},$$
 (9.128)

и мы находим

$$\gamma' = \frac{2a_H - 1}{a_\tau}.$$
 (9.129)

Так как неизвестных параметров подобия только два, можно ожидать, что показатель γ' будет зависеть от β и δ . Сопоставляя (9.117), (9.122) и (9.129), получаем соотношение

$$\gamma' = \beta(\delta - 1), \tag{9.130}$$

$$412$$

которое известно как равенство Уидома.

Если задать в уравнении (9.125)

$$\lambda = \tau^{-1/a_{\tau}},$$

это приведет к формуле

$$\gamma = \frac{2a_H - 1}{a_\tau}.\tag{9.131}$$

Сравнивая (9.129) и (9.131), получаем

$$\gamma' = \gamma. \tag{9.132}$$

Равенство критических показателей со штрихами $(T < T_c)$ и без штрихов $(T > T_c)$ является вторым критерием справедливости статической гипотезы подобия.

Если продифференцировать потенциал Гиббса по температуре, с учетом выражения для теплоемкости C_H

$$C_H \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H = -T \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2}\right)_H,$$

то получаем

$$\lambda^{2a_{\tau}}C_{H}\left(\lambda^{a_{\tau}}\tau,\lambda^{a_{H}}H\right) = \lambda C_{H}(\tau,H).$$
(9.133)

Полагая H = 0 и $\lambda = (-\tau)^{-1/a_\tau}$, находим

$$\alpha' = 2 - \frac{1}{a_{\tau}}.$$
(9.134)

Объединяя (9.134) и (9.123), получаем неравенство Гриффитса в виде равенства

$$\alpha' + \beta(\delta + 1) = 2; \qquad (9.135)$$

объединяя (9.135) и (9.129), получаем неравенство Рашбрука в виде равенства

$$\alpha' + 2\beta + \gamma' = 2. \tag{9.136}$$

Гипотеза подобия дает механизм представления показателей в критической точке через параметры подобия a_{τ} и a_H , и, исключая эти два параметра, можно получить всю совокупность соотношений между показателями (табл. 9.2). Эти соотношения не являются независимыми, т.е., зная любые два показателя, можно определить все остальные.

Таблица 9.2. Соотношения между критическими показателями, вытекающие из гипотезы подобия

$\alpha + 2\beta + \gamma = 2,$	$\gamma = \beta(\delta - 1),$
$\alpha + \beta(\delta + 1) = 2,$	$\gamma = \gamma',$
$(2-\alpha)\zeta + 1 = (1-\alpha)\delta,$	$\alpha = \alpha',$
$(2-\alpha)(\delta-1) = \gamma(\delta+1),$	$\delta = \frac{2 - \alpha + \gamma}{2 - \alpha - \gamma}.$

9.5.3. Метод ренормгруппы и *є*-разложения

Особенности поведения термодинамических величин в критической области обусловлены взаимодействием флуктуаций параметра порядка и неограниченным возрастанием корреляционной длины по мере приближения к T_c . Энергия системы в симметричной фазе в окрестности фазового перехода должна описываться разложением Ландау по степеням параметра порядка, в котором следует сохранить члены с пространственными производными, учитывающими неоднородное распределение параметра порядка. Такое выражение для энергии часто называют гамильтонианом Гинзбурга - Ландау $H_{\Gamma \Pi}$. Вероятность осуществления заданной конфигурации флуктуаций определяется выражением, пропорциональным $\exp(-H/k_BT)$, поэтому удобно рассматривать безразмерную энергию флуктуаций $H_{\Gamma \Pi}/k_BT \equiv H$.

Запишем наиболее общую форму гамильтони
ана Hв модели $\phi^4:$

$$H = \int d^d x \left\{ \frac{1}{2} \sum_{\lambda} \left[r \phi_{\lambda}^2 + (\nabla \phi_{\lambda})^2 \right] + \sum_{\lambda \rho \mu \nu} u_{\lambda \rho \mu \nu} \phi_{\lambda} \phi_{\rho} \phi_{\mu} \phi_{\nu} \right\},$$
(9.137)

при этом нормировка параметра порядка выбрана так, чтобы коэффициент при неоднородном члене равнялся единице. Написанное выражение включает все инварианты четвертой степени для группы симметрии исходной фазы и для данного неприводимого представления, так как $u_{\lambda\rho\mu\nu}$ представляет сумму по всем этим

$$u_{\lambda\rho\mu\nu} = \sum_{p} u^{p}_{\lambda\rho\mu\nu}.$$
 (9.138)

В однородном случае оно переходит в обычное разложение свободной энергии Ландау.

В импульсном представлении гамильтониану (9.137) соответствует выражение

$$H = \frac{1}{2} \int d\vec{q} \, (r+q^2) \, \sum_{\lambda} \, \phi_{\lambda}(\vec{q})\phi_{\lambda}(-\vec{q}) +$$

$$+u_{\lambda\rho\mu\nu}\int d\vec{q}_{1}\dots d\vec{q}_{4}\phi_{\lambda}(\vec{q}_{1})\phi_{\rho}(\vec{q}_{2})\phi_{\mu}(\vec{q}_{3})\phi_{\nu}(\vec{q}_{4}) \ \delta \ (\vec{q}_{1}+\vec{q}_{2}+\vec{q}_{3}+\vec{q}_{4}),$$
(9.139)

где $d\vec{q} = d^d q/(2\pi)^d$ - элемент объема обратного *d*-мерного пространства. Интегрирование по \vec{q} ведется до импульса обрезания $q_0 < 1/a$, где *a* - параметр решетки. Это означает, что в *H* учитываются лишь макроскопические флуктуации. Зависимостью от импульсов в величинах u^p в связи с этим обычно пренебрегают.

Проблема фазового перехода сводится к анализу статистической суммы

$$Z = Sp \, \exp\left(-\frac{H_{\Gamma \Pi}}{kT}\right) = \int D\phi \, \exp\left(-H\right),\tag{9.140}$$

представляющей собой континуальный интеграл по всем значениям параметра порядка $\phi_{\lambda}(\vec{q})$ от $-\infty$ до $+\infty$ с элементом объема

$$D\phi = \prod_{0 < q < q_0} \prod_{\lambda} d\phi_{\lambda}(\vec{q}).$$
(9.141)

Основная идея ренормгруппы состоит в том, чтобы выражение для вероятности $\exp(-H)$ проинтегрировать по коротковолновым флуктуациям и получить эффективный гамильтониан для длинноволновых флуктуаций. Этот гамильтониан определяется из соотношения

$$\exp\left(-H'[\phi_0]\right) = \operatorname{const} \int D\phi_1 \, \exp\left(-H[\phi_0 + \phi_1]\right), \qquad (9.142)$$
415

в котором интегрирование ведется по элементам объема

$$D\phi_1 = \prod_q \prod_{\lambda} d\phi_{1\lambda}(\vec{q}), \qquad (9.143)$$

связанного с интегралом волновых векторов $\frac{q_0}{b} < q < q_0$.

Параметр порядка $\phi_{\lambda}(\vec{q})$ для \vec{q} из этого интервала обозначен через $\phi_{1\lambda}(\vec{q})$, из интервала $0 < q < q_0/b$ - через $\phi_{0\lambda}(\vec{q})$. Таким образом, для любого значения q из полного интервала импульсов $0 < q < q_0$ параметр порядка может быть формально представлен в виде суммы $\phi(\vec{q}) \equiv \phi(\vec{q}) + \eta_1(\vec{q})$ двух членов, в которой либо один, либо другой тождественно равен нулю.

После интегрирования по $D\phi_1$ выражение (9.142) определяет гамильтониан $H'(\phi_0)$, включающий только длинноволновые флуктуации ϕ_0 , и зависит от произвольного численного параметра *b*. Дальнейшее преобразование гамильтониана $H'(\phi_0)$ заключается, во-первых, в растяжке шкалы импульсов в *b* раз, за счет чего интервал новых импульсов q' становится таким же, как исходный, то есть $0 < q' < q_0$, и, во-вторых, в изменении масштаба параметра порядка ϕ в *z* раз. Это формальное преобразование, выражающееся соотношениями

$$\vec{q} \to \vec{q}' = b\vec{q}, \ \phi(\vec{q}) \to \phi'(\vec{q}') = z^{-1}\phi(\vec{q}),$$
 (9.144)

физически соответствует идее Каданова о переходе от исходной решетки "спинов" к укрупненным блокам с эффективными "спинами".

Переход с помощью соотношений (9.142) и (9.144) от исходного гамильтониана H к эффективному H' можно описать с помощью некоторого оператора R, действие которого можно повторить и получить новые гамильтонианы H'', H''' и так далее:

$$H' = RH, \quad H'' = RH' = R^2H, \dots$$
 (9.145)

Операторы R, R^2, R^3, \ldots образуют так называемую ренормализационную группу, или ренормгруппу [215]. Поведение системы в самой точке фазового перехода связывается с предельными свойствами ренормированного гамильтониана, а именно с существованием неподвижной точки H^* , определяемой соотношением

$$H^* = RH^*. (9.146)$$

Если под действием многократно повторяемой операции R исходный гамильтониан H стремится к предельному значению H^* , говорят, что неподвижная точка устойчива. "Скорость" приближения к устойчивой неподвижной точке определяет критические индексы системы. Таким образом, исследование фазового перехода заключается в получении ренормированного гамильтониана H' (установлении операции ренормгруппы R), нахождении неподвижных точек и исследовании их устойчивости.

Метод ренормгруппы, разработанный Вильсоном [215–217], детально описан в монографиях Вильсона и Когута [25], Ма [66], Паташинского и Покровского [78]. Здесь мы лишь кратко изложим его основы и получим уравнения, необходимые для поставленного вопроса о роли симметрии в критических явлениях. Речь будет идти главным образом о том, как получить эффективный гамильтониан *H*'.

Перепишем основное соотношение (9.142) в виде

$$\exp\left(-H'[\phi_0]\right) = \exp\left(-H[\phi_0]\right) < \exp\left(-H_{int}[\phi_0 + \phi_1]\right) >_0, \quad (9.147)$$

где символ $\langle \ldots \rangle_0$ означает усреднение по ансамблю невзаимодействующих флуктуаций, а именно:

$$\langle \dots \rangle_0 = \frac{\int D\phi_1 \exp\left(-H[\phi_1]\right)(\dots)}{\int D\phi_1 \, \exp\left(-H_0[\phi_1]\right)}.$$
 (9.148)

Здесь

$$H_0[\phi_1] = \frac{1}{2} \int d\vec{q} \ (r+q^2) \ \sum_{\lambda} \ \phi_{1\lambda}(\vec{q}) \ \phi_{1\lambda}(-\vec{q}). \tag{9.149}$$

Мы предполагаем, что изменение масштабов (9.144) в соотношении (9.149) выполнено, поэтому

$$H_0[\phi_0] = \frac{1}{2} b^{-d} z^2 \int d\vec{q}' \left[r + \left(\frac{q'}{b}\right)^2 \right] \sum_{\lambda} \phi_{0\lambda}(\vec{q}') \eta_{0\lambda}(-\vec{q}').$$
(9.150)

Интегрирование в последнем выражении ведется в интервале $0 < q' < q_0$, а в $H_0[\phi_1]$ - в интервале $q_0/b < q < q_0$. Масштабным множителем распорядимся таким образом, чтобы член с q'^2 в ренормированном выражении (9.150) имел такой же вид, как в исходном (9.149), то есть

$$z = b^{1+d/2}. (9.151)$$

После такой калибровки полный гамильтониан H' будет зависеть лишь от параметра b.

Вычисление среднего от экспоненты в выражении (9.147) можно провести по теории возмущений. Если разложить экспоненту в ряд, то дело сводится к вычислению средних $\langle \ldots \rangle_0$ от величин ϕ_1 . Нетрудно показать, что существует теорема, сводящая среднее от произведения к парным средним (теорема Вика):

$$\langle \phi_{1\lambda}(\vec{q}) \ \phi_{1\lambda}(-\vec{q}) \rangle_0 = \frac{\delta_{\lambda\mu}}{r+q^2}.$$
 (9.152)

Каждому члену ряда можно дать графическое изображение по следующему правилу: величина $u_{\lambda\rho\mu\nu}$ изображается точкой (вершиной), к которой сходятся четыре линии; свободными линиями сопоставляются величины $\phi_{0\lambda}(\vec{q})$, а линиям, соединяющим вершины, - величины (9.152), причем по соответствующим такой линии импульсам ведется интегрирование.

Таким образом, ряд для $\langle \exp(-H_{int}) \rangle_0$ представляется графически с разным числом свободных концов - с двумя, четырьмя, шестью и так далее, часть из которых связаны, а часть - несвязаны. Как обычно, имеет место теорема о связности, согласно которой получающийся ряд сводится в экспоненту

$$\langle \exp(-H_{int}[\phi_0 + \phi_1]) \rangle_0 = \exp(-S[\phi_0]),$$
 (9.153)

где $S[\phi_0]$ содержит только связные диаграммы из исходного ряда. Из соотношения (9.147) теперь следует выражение для эффективного гамильтониана

$$H'[\phi_0] = H_0[\phi_0] + S[\phi_0]. \tag{9.154}$$

В наинизшем порядке $S[\phi_0]$ можно представить в графическом виде:

$$S[\phi_0] = \qquad \bigcirc + \qquad \searrow \qquad + \qquad (9.155)$$

Первый из них, очевидно, ренормирует выражение для свободной энергии флуктуаций, второй график описывает исходное (затравочное) взаимодействие флуктуаций, третий график дает поправку к этому взаимодействию за счет коротковолновых флуктуаций, следующие графики (с шестью концами) описывают тройное взаимодействие длинноволновых флуктуаций, индуцированное коротковолновыми флуктуациями, и так далее. Если ограничиться членами четвертого порядка, то ясно, что ренормированный гамильтониан имеет ту же форму, что и затравочный. Поскольку гамильтониан H' описывает длинноволновые флуктуации, можно во всех членах, отвечающих взаимодействию, положить импульсы равными нулю, после чего гамильтониан H'будет содержать константы взаимодействия $u'^p_{\lambda\rho\mu\nu}$, не зависящие от импульсов, как и для затравочного гамильтониана (9.139).

Выражение (9.155) для диаграммного ряда написано весьма схематически. В нем следовало бы учесть топологическую структуру графиков в связи с тем, что каждая свободная линия должна характеризоваться определенным индексом λ , а также учесть число топологически эквивалентных диаграмм. С этими уточнениями выражения (9.154) и (9.155) дают перенормированные параметры r' и u' эффективного гамильтониана H' в графическом виде:

$$r'_{\lambda} = b^2 \left\{ r_{\lambda} + 4 \bigotimes_{\lambda = \lambda} \right\}, \qquad (9.156)$$

$$u_{\lambda\rho\mu\nu}' = \begin{pmatrix} \lambda & \mu \\ \rho & \nu \end{pmatrix} = b^{\varepsilon} \left\{ \begin{matrix} \lambda & \mu \\ \rho & \nu \end{matrix} - -4 \left[\begin{matrix} \lambda & \mu & \lambda & \mu \\ \rho & \nu & \rho \end{matrix} + \begin{matrix} \lambda & \mu & \lambda & \nu \\ \rho & \nu & \rho \end{matrix} \right] \right\}.$$
(9.157)

В уравнении (9.156) величина r для общности снабжена индексом λ на случай, если необходимо рассмотреть фазовый переход, идущий по нескольким неприводимым представлениям. В аналитической форме эти уравнения имеют вид

$$r'_{\lambda} = b^2 \{ r_{\lambda} + 4 \sum_{\sigma} u_{\lambda\lambda\sigma\sigma} A(r_{\sigma}) \}, \qquad (9.158)$$

$$u_{\lambda\rho\mu\nu}' = b^{\varepsilon} \{ u_{\lambda\rho\mu\nu} - 4 \sum_{\sigma\delta} (u_{\lambda\rho\sigma\delta} u_{\sigma\delta\mu\nu} + u_{\lambda\mu\sigma\delta} u_{\sigma\delta\rho\nu} + u_{\lambda\nu\sigma\delta} u_{\sigma\delta\mu\rho}) B(r_{\sigma}, r_{\delta}) \}.$$

$$(9.159)$$

$$419$$

Здесь $\varepsilon = 4 - d$ - отклонение размерности системы от размерности 4, А и В - обозначения для графических элементов с нулевыми импульсами на свободных концах:

$$A(r_{\sigma}) = \bigcap^{r_{\sigma}} = \int \frac{dq}{r_{\sigma} + q^2}, \qquad (9.160)$$

$$B(r_{\sigma}, r_{\delta}) = \bigotimes_{r_{\delta}}^{r_{\sigma}} = \int \frac{dq}{(r_{\sigma} + q^2)(r_{\delta} + q^2)}.$$
(9.161)

Интегрирование ведется по области $q_0/b < q < q_0$. Интегралы этого типа по *d*-мерному импульсному пространству вычисляются с помощью соотношения

$$\int dq \ f(q^2) = K_d \ \int \ q^{d-1} f(q^2) \ dq, \qquad (9.162)$$

где

$$K_d = \left[2^{d-1} \pi^{d/2} \Gamma(d/2)\right]^{-1}$$
(9.163)

- поверхность *d*-мерной сферы единичного радиуса.

Вблизи $T_c,$ где $r \to 0,$ аргументы в (9.161) можно устремить к нулю, после чего

$$B(r_{\sigma}, r_{\delta}) \approx K_d \int_{q_0/b}^{q_0} q^{-\varepsilon - 1} dq = \frac{K_d q_0^{-\varepsilon} (b^{\varepsilon} - 1)}{\varepsilon}.$$
 (9.164)

Уравнения ренормгруппы существенно зависят от размерности пространства. Вильсон предложил исследовать их вблизи выделенного значения d = 4, считая формально параметр ε малым, и раскладывать по нему, а затем в полученных результатах полагать $\varepsilon = 1$, что соответствует размерности фазового пространства d = 3. Такое разложение является асимптотическим. В первом порядке ε -разложения из выражений (9.160) и (9.161) следует

$$A(r) = K_4 \left[\frac{q_0^2 (1 - b^{-2})}{2} - r \ln b \right], \qquad (9.165)$$

$$B(r,r) = K_4 \ \ln b. \tag{9.166}$$

Прежде чем исследовать уравнения ренормгруппы (9.158) и (9.159) при малых ε , запишем их при некотором частном, но весьма распространенном виде термодинамических потенциалов, составленных только из квадратов компонент параметра порядка. Пусть

$$u_{\lambda\rho\mu\nu} = u_{\lambda\mu}\delta_{\lambda\rho}\delta_{\mu\nu} + u_{\lambda\rho}\delta_{\lambda\mu}\delta_{\rho\nu} + u_{\lambda\rho}\delta_{\lambda\nu}\delta_{\rho\mu}.$$
 (9.167)

Такое трехчленное выражение для $u_{\lambda\rho\mu\nu}$ обозначает требуемую симметрию относительно всех индексов. В этом случае основные уравнения (9.158) и (9.159) приводят к следующим уравнениям [134]:

$$r'_{\lambda} = b^2 \{ r_{\lambda} + 8u_{\lambda\lambda}A(r_{\lambda}) + 4\sum_{\sigma} u_{\lambda\sigma} A(r_{\sigma}) \}, \qquad (9.168)$$

$$u_{\lambda\rho}' = b^{\varepsilon} \{ u_{\lambda\rho} - 8u_{\lambda\lambda}u_{\lambda\rho}B(r_{\lambda}, r_{\lambda}) - 8u_{\lambda\rho}u_{\rho\rho}B(r_{\rho}, r_{\rho}) - -16u_{\lambda\rho}^{2}B(r_{\lambda}, r_{\rho}) 4 \sum_{\sigma} u_{\lambda\rho}u_{\sigma\rho}B(r_{\sigma}, r_{\sigma}) \}.$$
(9.169)

Эти уравнения удобно использовать для анализа фазовых переходов в конкретных системах.

Изотропная модель

Простейший гамильтониан для *n* - компонентного параметра порядка

$$H = \int d^d x \, \left\{ \sum_{\lambda} \left[r \eta_{\lambda}^2 + (\nabla \eta_{\lambda})^2 \right] + u \left(\sum_{\lambda} \eta_{\lambda}^2 \right)^2 \right\}$$
(9.170)

описывает изотропную (гейзенберговскую) модель. Это - одна из частных форм гамильтониана (9.139), отвечающая следующей форме потенциала:

$$u_{\lambda\rho\mu\nu} = \frac{1}{3} u \left(\delta_{\lambda\rho} \delta_{\mu\nu} + \delta_{\lambda\mu} \delta_{\rho\nu} + \delta_{\lambda\nu} \delta_{\rho\mu} \right).$$
(9.171)

Уравнения ренорм
группы (9.168) и (9.169) после выполнения суммирования по индекс
у σ сводятся к уравнениям

$$r' = b^2 \{ r + 4(n+2) \ A(r) \ u \}, \tag{9.172}$$

$$u' = b^{\varepsilon} \{ u - 4(n+8) B(r,r) u^2 \}.$$
 (9.173)

Определим прежде всего неподвижную точку (r^*, u^*) на плоскости (r, u) параметров гамильтониана. Согласно определению (9.146) она находится из системы уравнений

$$r^* = b^2 \{r^* + 4(n+2) A(r^*) u^*\},\$$

$$u^* = b^{\varepsilon} \{u^* - 4(n+8) B(r^*, r^*) u^{*2}\}.$$

(9.174)

Кроме тривиального решения $r^* = u^* = 0$ (гауссова неподвижная точка), уравнения имеют и другое решение. Для получения его следует подставить в (9.174) выражения (9.165) и (9.166). В первом порядке по ε тогда

$$r^* = -\varepsilon \frac{n+2}{n+8} \frac{q_0^2}{2}, \ u^* = \varepsilon \left[4K_4 \ (n+8)\right]^{-1}.$$
 (9.175)

Эту неподвижную точку называют изотропной или гейзенберговской. Малость ε означает и малость эффективного взаимодействия флуктуаций в окрестности точки, чем и оправдывается описанная теория возмущений, то есть возможность обрыва эффективного гамильтониана на членах ϕ^4 .

Для исследования вопроса о стабильности изотропной неподвижной точки линеаризуем рекуррентные соотношения (9.172) и (9.173) в окрестности этой точки. Линеаризованные уравнения можно представить в виде

$$\triangle r' = b^{\lambda_r} \triangle r, \tag{9.176}$$

$$\Delta u' = b^{\lambda_u} \Delta u, \qquad (9.177)$$

где $\triangle r = r - r^*, \triangle r' = r' - r^*$ и так далее. Величины λ_r и λ_u определяются из соотношений

$$b^{\lambda_r} \equiv b^2 \left(1 - \varepsilon \ln b \; \frac{n+2}{n+8}\right), \ b^{\lambda_u} \equiv 1 - \varepsilon \ln b,$$

откуда в первом порядке по ε имеем

$$\lambda_r = 2 - \frac{\varepsilon(n+2)}{n+8}, \quad \lambda_u = -\varepsilon. \tag{9.178}$$

Отрицательное значение λ_u означает, что при многократном преобразовании гамильтониана $\Delta u' \to 0$, то есть параметр эффективного взаимодействия стремится к своему значению u^* в неподвижной точке. Изотропная точка является, таким образом, стабильной. Что касается первого уравнения (9.176) ренормгруппы, оно показывает расходимость величины $\Delta r'$ под действием преобразований ренормгруппы, так как b > 1 и $\lambda_r > 0$. Согласно аргументам Вильсона [215], это связано с расходимостью корреляционной длины в точке фазового перехода T_c . Величина λ_r определяет критический индекс ν корреляционной длины посредством соотношения [217]

$$\nu = \lambda_r^{-1}.\tag{9.179}$$

Естественно, что он не зависит от произвольно выбранного параметра b.

С помощью выражения для λ_r находим ν в первом порядке по ε :

$$\nu = \frac{1}{2} + \frac{\varepsilon(n+2)}{n+8} + \dots$$
(9.180)

Критический индекс Фишера η равен нулю в этом приближении. Его значения могут быть найдены во втором порядке по ϵ , и для этого необходимо дополнить уравнения ренормгруппы (9.172) и (9.173) членами следующего порядка по взаимодействию u. Это дает

$$\eta = \frac{\varepsilon^2 (n+2)}{2(n+8)^2} + \dots \tag{9.181}$$

Легко проверить, что гауссова точка оказывается неустойчивой для гамильтониана (9.170); таким образом, критическое поведение системы действительно описывается изотропной неподвижной точкой (9.175).

Формулы (9.180) и (9.181) показывают, что критические индексы зависят лишь от числа компонент параметра порядка и размерности пространства и совершенно не зависят от величины затравочного взаимодействия. Это и подтверждает универсальный характер критического поведения.

В заключение отметим, что рекуррентным соотношениям ренормгруппы можно придать форму дифференциальных уравнений. Рассмотрим, в частности, уравнение (9.173) для параметра взаимодействия. Будем считать, что величина *b*, на которую наложено единственное условие b > 1, мало отличается от 1, и выберем ее в виде $b = \exp t$. Учитывая малость ε , преобразуем уравнение (9.173) с точностью до членов порядка ε^2 к виду

$$\frac{du}{dt} = -\varepsilon u - 4(n+8) K_4 u^2, \qquad (9.182)$$

где производная u/t возникла от выражения (u'-u)/t при $t \to 0$. Величина t, характеризующая интервал интегрирования по коротковолновым флуктуациям в одном преобразовании ренормгруппы, играет роль времени. Условие стационарности решения u/t = 0 и определяет неподвижную точку u^* (9.175). Решение дифференциального уравнения дает траекторию, начинающуюся из начальной точки, отвечающей значению u в затравочном гамильтониане при t = 0 и неподвижной точке при $t \to \infty$ (при бесконечном числе преобразований ренормгруппы).

9.5.4. Критическое поведение анизотропных систем

Универсальные классы

В анизотропных системах, каковыми являются кристаллы, гамильтонианы с многокомпонентными параметрами порядка содержат несколько инвариантов четвертой степени и характеризуются, следовательно, несколькими константами взаимодействия $u^p(p=1,\ldots,P)$. Под действием операций ренормгруппы все они перенормировываются и характеризуются константами взаимодействия u'^p . Систему рекуррентных соотношений, следующих из общих уравнений (9.159) или (9.169), можно записать символически в виде

$$u' = f(u),$$
 (9.183)

где u, u' - *P*-компонентные столбцы, составленные из величин u^p . Неподвижная точка преобразований определяется из уравнения

$$u^* = f(u^*), \tag{9.184}$$

а линеаризованное уравнение ренормгруппы (9.183) вблизи неподвижной точки можно всегда записать в матричном виде:

$$(u' - u^*) = M_u(u - u^*), (9.185)$$

где M_u - матрица размера $P \times P$, зависящая только от числа компонент n параметра порядка, ε (размерности пространства) и числа b.

Преобразования ренормгруппы "двигают" в пространстве параметров гамильтониана точку $\{u_1, u_2, \ldots, u_P\}$, характеризующую исходный гамильтониан, по траектории, задаваемой уравнением ренормгруппы (9.183). В общем случае эта траектория приходит либо в некоторую стабильную неподвижную точку (если таковая есть), либо уходит за границы устойчивости гамильтониана Гинзбурга - Ландау.

Изотропная модель, как мы видели, имеет одну устойчивую неподвижную точку u^* , и все траектории, начинающиеся при любом заданном u, приводит к u^* . В общем случае это не так. Система в принципе может иметь несколько устойчивых точек, каждая из которых достижима в пределах некоторой области параметров гамильтониана ("домена"). В другом "домене" может быть своя стабильная неподвижная точка. Поскольку критическое поведение системы определяется стабильной неподвижной точкой, оно будет одинаковым для всех систем, соответствующих данному "домену". Говорят, что все системы, описываемые гамильтонианом с параметрами, лежащими в пределах одного "домена", принадлежат одному универсальному классу. Это есть обобщенное понятие универсальности для фазовых переходов второго рода. В пределах данного "домена" критические индексы действительно не зависят от величины параметров гамильтониана.

Устойчивость неподвижной точки определяется собственными значениями матрицы M_u . Необходимо, чтобы все они были меньше единицы. Удобно собственные значения представить в виде b^{λ_i} , тогда условие стабильности состоит в требовании

$$\lambda_i < 0 \ (i = 1, \dots, P).$$
 (9.186)

Индекс корреляционной длины ν определяется через перенормировку параметра r. В общем случае, если переход идет по приводимому представлению, имеется несколько параметров r_v (v- номер неприводимого представления), поэтому соответствующие линеаризованное уравнение ренормгруппы является матричным:

$$(r' - r^*) = M_r \ (r - r^*).$$
 (9.187)
425

Здесь r, r' и r^* являются столбцами, составленными из всех компонент r_v , а M_r - соответствующая матрица. Обозначим ее собственные значения через b^{λ_r} , причем все $\lambda_r > 0$. Критический индекс ν определяется максимальным из них [135]:

$$\nu = (\max \lambda_r)^{-1}. \tag{9.188}$$

Исследуем роль анизотропии в простейших n - компонентных моделях и проиллюстрируем на этих примерах универсальное поведение фазовых переходов.

Кубическая анизотропия

Исследуем, как меняется критическое поведение изотропной *n*-компонентной модели при добавлении в гамильтониан (9.170) члена кубической симметрии. Для гамильтониана

$$H = \int d^d x \, \left\{ \frac{1}{2} \, \sum_{\lambda} \, \left[r \eta_{\lambda}^2 + (\nabla \eta_{\lambda})^2 \right] + u_1 \left(\sum_{\lambda} \eta_{\lambda}^2 \right)^2 + u_2 \sum_{\lambda} \eta_{\lambda}^4 \right\} \tag{9.189}$$

уравнения ренормгруппы (9.169) сводятся к следующей паре уравнений [109]:

$$u_1' = b^{\varepsilon} \{ u_1 - 4[(n+8)u_1^2 + 6u_1u_2] K_4 \ln b \}, u_2' = b^{\varepsilon} \{ u_2 - 4[12u_1u_2 + 9u_2^2] K_4 \ln b \}.$$
(9.190)

Они имеют четыре неподвижных точки (u_1^*, u_2^*) , для которых соответственно

1)
$$\lambda_1 = \lambda_2 = \varepsilon; \quad (0,0);$$

2) $\lambda_1 = \frac{\varepsilon}{3}, \quad \lambda_2 = -\varepsilon; \quad \left(0, \frac{\varepsilon}{36K_4}\right);$
3) $\lambda_1 = -\varepsilon, \quad \lambda_2 = \frac{\varepsilon(n-4)}{n+8}; \quad \left(\frac{\varepsilon}{4(n+8)K_4}, 0\right);$
4) $\lambda_1 = -\varepsilon, \quad \lambda_2 = \frac{\varepsilon(4-n)}{3n}; \quad \left(\frac{\varepsilon}{12nK_4}, \frac{\varepsilon(n-4)}{36nK_4}\right).$
(9.191)

Для каждой из этих точек указаны собственные значения b^{λ_i} матрицы M_u . Для точек 1 и 2 условия устойчивости (9.186) не

выполнены, тогда как для двух других точек устойчивость зависит от величины *n*. При *n* < 4 устойчива точка 3, а для *n* > 4 устойчива точка 4.

При n = 4 точки 3 и 4 оказываются вырожденными, причем одно из значений λ обращается в нуль. Для решения вопроса об устойчивости в этом случае следует выйти за рамки первого порядка по ε . Учет членов порядка ε^2 показывает, что при n = 4 оказывается устойчивой точка 4.

Итак, при $n\leq 3$ устойчива точка 3, а при $n\geq 4$ устойчива точка 4.

Точка 3 гамильтониана (9.189) совпадает с неподвижной точкой гамильтониана (9.170) изотропной модели, поэтому она часто называется гейзенберговской неподвижной точкой. Точку 4 называют кубической неподвижной точкой, поскольку она отражает кубическую симметрию (анизотропного) предельного гамильтониана.

Критический индекс ν определяется из рекуррентного уравнения для r:

$$r' = b^2 \{ r + 4[(n+4)u_1 + 3u_2] \ A(r) \};$$
(9.192)

отсюда в первом порядке по ε находим

$$\lambda_r = 2 - 4[(n+4)u_1^* + 3u_2^*] K_4\}.$$
(9.193)

Теперь по формуле (9.179) получаем индексы ν , соответствующие гейзенберговской ($n \leq 3$) и кубической ($n \geq 4$) неподвижным точкам:

$$\nu = \frac{1}{2} + \frac{\varepsilon(n+2)}{4(n+8)} + \dots \quad (n \le 3); \tag{9.194}$$

$$\nu = \frac{1}{2} + \frac{\varepsilon(n-1)}{6n} + \dots \quad (n \ge 4). \tag{9.195}$$

Таким образом, при $n \leq 3$ критическое поведение нашей анизотропной системы совпадают с поведением изотропной системы. При включении кубической анизотропии в случае $n \geq 4$ критическое поведение становится иным.

Эти результаты были обобщены в работе [117], где показано, что изотропная неподвижная точка всегда устойчива при $n \leq 3$

и неустойчива при n > 4 по отношению к любому анизотропному взаимодействию $\sim \phi^4$. Иначе говоря, при $n \leq 3$ критические индексы не зависят от наличия анизотропии, а для $n \geq 4$ зависят.

Заметим, что при $n \leq 3$ в системе с кубической анизотропией симметрия предельного гамильтониана в неподвижной точке, отвечающей точке фазового перехода, становится выше. Она совпадает с симметрией гамильтониана изотропной модели и описывается группой вращений. Такое повышение симметрии системы в критической точке получило название асимптотической симметрии.

Проведенный анализ является прекрасной иллюстрацией того, как в методе ренормгруппы и ε -выражения возникает универсальность в критическом поведении систем. В работах [111,182– 184] имеются другие примеры описания критического поведения физических систем с числом компонент $n \ge 4$, для которых ренормгрупповой анализ показывает существование устойчивой неподвижной точки и, следовательно, предсказывает фазовый переход второго рода. Представление о дальнейших направлениях развития современной теории критических явлений и методах применяемых для определения характеристик как равновесного, так и неравновесного критического поведения различных систем можно получить из следующих монографий [24,83–85].

9.6. Контрольные вопросы и задания

1. Определить понятия основных и вторичных параметров порядка для структурных фазовых переходов. Что определяет их различия?

2. В рамках феноменологической теории Ландау определить критерии реализации фазовых переходов второго и первого рода.

3. В поведении каких макроскопических характеристик системы наиболее ярко проявляются критические флуктуации параметра порядка? Как осуществляется учет флуктуационных эффектов?

4. Определить основные критические показатели и сколько из них являются независимыми при описании равновесных критических явлений?

5. Какие преобразования образуют ренормгруппу? Определить понятие неподвижной точки ренормгрупповых преобразо-

ваний.

6. Получить уравнения ренормгруппы, неподвижные точки и критические показатели для изотропной модели с использованием метода ε - разложения в низшем порядке теории.

7. Каковы особенности ренормгруппового описания критического поведения анизотропных систем?

8. Получить уравнения ренормгруппы, неподвижные точки и критические показатели для модели с кубической анизотропией в рамках метода *ε* - разложения в низшем порядке теории.

Литература

- Абрикосов А.А. Основы теории металлов. М.: Наука, 1987.
 520 с.
- [2] Агранович В.М. Дисперсия электромагнитных волн в кристаллах // ЖЭТФ. 1959. Т. 37. № 2. С. 430-441.
- [3] Андерсон П.В. В сб. : Физика диэлектриков / Под ред. Г. Сканави. - М. : Изд-во АН СССР, 1960, с. 290.
- [4] Ансельм А.И. Введение в теорию полупроводников. М. : Наука, 1978. - 616 с.
- [5] Аснин В.М., Рогачев А.А. Переход Мотта в системе экситонов в германии // Письма в ЖЭТФ. 1968. Т.7. С.464.
- [6] Аснин В.М., Рогачев А.А. Конденсация экситонного газа в германии // Письма в ЖЭТФ. 1969. Т.9. С.415.
- [7] Ахиезер А.И. Спиновые волны в ферромагнетиках и антиферромагнетиках // УФН 1960. Т.71. С.533; УФН 1960. Т.72. С.3.
- [8] Ахиезер А.И., Барьяхтар В.Г., Пелетминский С.В. Спиновые волны. - М. : Наука, 1967.
- [9] Ахиезер А.И., Померанчук И.Я. Некоторые вопросы теории ядра. - М. : Гостехиздат, 1950.
- [10] Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. В 2-х т. М. : Мир, 1979.

- [11] Базаров И.П. Термодинамика. М. : Высшая школа, 1991. - 376 с.
- [12] Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. М. : Мир, 2001. - 532 с.
- [13] Блинц Р., Жекш Б.Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. - М. : Мир, 1975.
- [14] Боголюбов Н.Н. О новом методе теории сверхпроводимости // ЖЭТФ 1958. Т. 34. С. 58.
- [15] Боголюбов Н.Н., Зубарев Д.Н., Церковников Ю.А. Асимптотически точное решение для модельного гамильтониана теории сверхпроводимости // ЖЭТФ 1960. Т. 39. С. 120.
- [16] Боголюбов Н.Н., Толмачев В.В., Ширков Д.В. Новый метод в теории сверхпроводимости. - М. : Изд-во АН СССР, 1958.
- [17] Борн М., Кунь Хуан. Динамическая теория кристаллических решеток. - М. : Изд-во иностр. лит., 1958. 488 с.
- [18] Брыксин В.В., Мирлин Д.В., Фирсов Ю.А. Поверхностные оптические фононы в ионных кристаллах // Успехи физ. наук. 1974. Т. 113. Вып. 1. С. 29-67.
- [19] Брус А., Каули Р. Структурные фазовые переходы. М. : Мир, 1984. - 408 с.
- [20] Вакилов А.Н., Прудников В.В., Прудникова М.В. Расчет решеточной релаксации металлических поверхностей с учетом градиентных поправок на неоднородность электронной системы // Физика металлов и металловедение. 1993. Т.76. Вып.6. С.38-48.
- [21] Вакилов А.Н., Мамонова М.В., Прудников В.В. Расчет поверхностной энергии и адгезионных характеристик металлов и полупроводников в рамках диэлектрического формализма // Вестник Омского университета. 1996. № 1. С. 37-40.
- [22] Вакилов А.Н., Мамонова М.В., Прудников В.В. Адгезия металлов и полупроводников в рамках диэлектрического
формализма // Физика твердого тела. 1997. Т. 39. № 6. С. 964-967.

- [23] Вакилов А.Н., Мамонова М.В., Прудников В.В. Адгезионные свойства металлов и полупроводников в рамках диэлектрического формализма // Поверхность. 1998. № 10. С. 55-61.
- [24] Васильев А.Н. Квантовополевая ренормгруппа в теории критического поведения и стохастической динамике. - Издательство НИЯФ, С-Петербург, 1998. - 774.
- [25] Вильсон К., Когут Дж. Ренормализационная группа и εразложение. - М.: Мир, 1975. - 256 с.; УФН. 1985. Т. 146. № 3. С. 459-491.
- [26] Вонсовский В.С. Магнетизм. М. : Наука, 1971. 1032 с.
- [27] Гинзбург В. Л., Андрюшин Е. А. Сверхпроводимость. М. : Альфа-М, 2006.
- [28] Гинзбург В.Л., Ландау Л.Д. К теории свехпроводимости // ЖЭТФ 1950. Т. 20. С. 1064.
- [29] Гросс Е.Ф., Каррыев Н.А. Оптический спектр экситона // ДАН СССР. 1952. Т.84. С.471.
- [30] Гросс Е.Ф., Захарченя Б.П. Экситоны в кристалле закиси меди // ДАН СССР. 1953. Т.90. С.745.
- [31] Груверман С.Л., Сухман А.А. Влияние высокотемпературных полиморфных переходов на поверхностную энергию кристаллических РЗМ // Поверхность. 1990. N12. C.123-129.
- [32] Давыдов А. С. Теория молекулярных экситонов. М. : Наука, 1968.
- [33] Давыдов А. С. Теория твердого тела. М. : Наука, 1976. -640 с.
- [34] Де Жэн П. Сверхпроводимость металлов и сплавовю М. : Мир, 1970.

- [35] Дэвисон С., Левин Дж. Поверхностные (таммовские) состояния. М. : Мир, 1973.
- [36] Займан Дж. Модели беспорядка. М. : Мир, 1982. 592 с.
- [37] Зенгуил Э. Физика поверхности. М. : Мир, 1990. 536 с.
- [38] Золотухин И.В., Бармин Ю.В. Стабильность и процессы релаксации в металлических стеклах. - М. : Металлургия, 1991. - 158 с.
- [39] Золотухин И.В., Калинин Ю.Е. Аморфные металлические сплавы // Успехи физ. наук. 1990. Т.160. № 9. С.75.
- [40] Изюмов Ю.А., Найш В.Е., Озеров Р.П. Нейтроны и твердое тело. В 3-х т. Т.2: Нейтронография магнетиков. - М. : Атомиздат, 1981.
- [41] Изюмов Ю.А., Черноплеков Н.А. Нейтроны и твердое тело. В 3-х т. Т.3: Нейтронная спектроскопия. - М. : Атомиздат, 1983.
- [42] Иона Ф., Ширане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. -М. : Мир, 1965.
- [43] Ирхин В.Ю., Ирхин Ю.П. Электронная структура, физические свойства и корреляционные эффекты в d- и f - металлах и их соединениях. - Екатеринбург, УрО РАН, 2004. - 472 с.
- [44] Каданов Л.П. Критические явления, гипотеза универсальности, скейлинг и капельная модель. Квантовая теория поля и физика фазовых переходов. - М. : Мир, 1975. С. 7-32.
- [45] Каплан И.Г. Симметрия многоэлектронных систем. М. : Наука, 1969. - 408 с.
- [46] Кацнельсон А.А., Степанюк В.С., Фарберович О.В., Сас А. Электронная теория конденсированных сред. - М. : Изд-во МГУ, 1990. 240 с.
- [47] Келдыш Л.В., Козлов А.Н. Коллективные свойства экситонов в полупроводниках // ЖЭТФ. 1968. Т.54. С.978.

- [48] Киржниц Д. А., Лозовик Ю. Е., Шпатаковская Г. В. Статистическая модель вещества // Успехи физ.наук. 1975. Т.117. N1. С.3-47.
- [49] Киттель Ч. Квантовая теория твердых тел. М. : Наука, 1967. 111 с.
- [50] Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М. : Наука, 1978. - 792 с.
- [51] Кобелева Р. М., Гельчинский Б. Р., Ухов В. Ф. К расчету поверхностной энергии металлов в модели дискретного положительного заряда // ФММ. 1978. Т.45. N1. C.25-32.
- [52] Компанеец А. С., Павловский Е. С. Уравнение самосогласованного поля в атоме // ЖЭТФ. 1956. Т.31. N3. С.427-438.
- [53] Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. - М. : Мир, 1981.
- [54] Ландау Л.Д. О движении электронов в кристаллической решетке // ЖЭТФ. 1933. Т.3. С.664.
- [55] Ландау Л.Д. К теории фазовых переходов // ЖЭТФ. 1937.
 Т.7. С.19.
- [56] Ландау Л.Д., Пекар С.И. Эффективная масса полярона // ЖЭТФ. 1948. Т.18. С.419.
- [57] Ландау Л.Д. Теория ферми-жидкости // ЖЭТФ. 1956. Т.30. С.1058.
- [58] Ландау Л.Д. Колебания ферми-жидкости // ЖЭТФ. 1957. Т.32. С.59.
- [59] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. В 10 т. Т.III. Квантовая механика (нерелятивистская теория). - М. : Физматлит, 2008. - 800 с.
- [60] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. В 10 т. Т.V. Статистическая физика. Ч.1. - М. : Физматлит, 2010. - 616 с.

- [61] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. В 10 т. Т.VII. Теория упругости. - М. : Физматлит, 2007. - 264 с.
- [62] Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П., Теоретическая физика. В 10 т. Т.ІХ. Статистическая физика. Ч.2. Теория конденсированного состояния. - М. : Физматлит, 2004. - 496 с.
- [63] Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П., Теоретическая физика. В 10 т. Т.Х. Физическая кинетика. - М. : Физматлит, 2007. -536 с.
- [64] Лифшиц И.М., Косевич А.М. Эффект де Гааза ван Альфена в тонких слоях металлов // ЖЭТФ. 1955. Т.29. С. 730.
- [65] Любарский Г.Я. Теория групп и ее применение в физике. -М. : Физматгиз, 1958.
- [66] Ма Ш. Современная теория критических явлений. М. : Мир, 1980. - 304 с.
- [67] Маделунг О. Физика твердого тела. Локализованные состояния. - М. : Наука, 1985. - 184 с.
- [68] Мамонова М.В., Прудников В.В. Разработка методики расчета работы выхода металлов в рамках метода функционала плотности // Физика металлов и металловедение. 1998. Т.86. Вып.2. С.33-39.
- [69] Мамонова М.В., Прудников В.В., Прудникова И.А. Физика поверхности. Теоретические модели и экспериментальные методы. - М. : Физматлит, 2011. - 400 с.
- [70] Марч Н., Паринелло М. Коллективные эффекты в твердых телах и жидкостях. - М. : Мир, 1986. С. 30.
- [71] Москаленко С.А., Толпыго К.Б. Об энергетическом спектре экситона Мотта в ионных кристаллах // ЖЭТФ. 1959. Т.36. С.149.
- [72] Мотт Н.Ф. Переходы металл-изолятор. М. : Наука, 1979. - 344 с.

- [73] Новиков И.И., Розин К.М. Кристаллография и дефекты кристаллической решетки. - М. : Металлургия, 1990. - 336 с.
- [74] Нозик Ю.З., Озеров Р.П., Хенниг К. Нейтроны и твердое тело. В 3-х т. Т.1: Структурная нейтронография. - М. : Атомиздат, 1979.
- [75] Пайнс Д., Нозьер Ф. Теория квантовых жидкостей. М. : Мир, 1967.
- [76] Паташинский А.З., Покровский В.Л. О поведении упорядочивающихся систем вблизи точки фазового перехода // ЖЭТФ. 1966. Т. 50. № 2. С. 439-447.
- [77] Паташинский А.З. Гипотеза подобия в теории фазовых переходов второго рода // ЖЭТФ. 1967. Т. 53. № 6. С. 1987-1996.
- [78] Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М. : Наука, 1982. 382 с.
- [79] Паулинг Л. Природа химической связи. М.-Л. : Госхимиздат, 1947. - 440 с.
- [80] Пекар С.И. Исследования по электронной теории кристаллов.- М. : Гостехиздат, 1951.
- [81] Поверхностные поляритоны. Электромагнитные волны на поверхностях и границах раздела фаз / под ред. В.М. Аграновича, Д.Л. Миллса. - М. : Наука, 1985.
- [82] Предводителев А.А., Тяпунина Н.А., Зиненкова Г.М., Бушуева Г.В. Физика кристаллов с дефектами. - М. : Изд-во МГУ, 1986. - 240 с.
- [83] Прудников В.В., Вакилов А.Н., Прудников П.В. Фазовые переходы и методы их компьютерного моделирования. - М. : Физматлит, 2009. - 224 с.
- [84] Прудников В.В., Прудников П.В., Вакилов А.Н. Теоретикополевые и численные методы описания критических явлений в структурно неупорядоченных системах. - Омск : Издво Ом.гос.ун-та. 2012. - 352 с.

- [85] Прудников В.В., Прудников П.В., Вакилов А.Н. Теоретические методы описания неравновесного критического поведения структурно неупорядоченных систем. - М. : ФИЗ-МАТЛИТ. 2014. - 316 с.
- [86] Ролдугин В.И. Физикохимия поверхности. Долгопрудный: Интеллект, 2008. 568 с.
- [87] Садовский М.В. Лекции по квантовой теории поля. -Ижевск : ИКИ, 2003. — 480 с.
- [88] Садовский М.В. Лекции по статистической физике. Ижевск : ИКИ, 2003. — 336 с.
- [89] Силин В.П. К теории вырожденной электронной жидкости // ЖЭТФ. 1957. Т.33. С.495.
- [90] Скрышевский А. Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. М. : Высшая школа, 1980.— 328 с.
- [91] Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Шур М.С. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. - Л. : Наука, 1971. - 476 с.
- [92] Сонин А.С. Курс макроскопической кристаллофизики. Учеб. пособ. - М. :Физматлит, 2006. - 256 с.
- [93] Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления.- М. : Мир, 1973. - 425 с.
- [94] Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. - М. : Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1983. - 240 с.
- [95] Тябликов С.В. К теории поляронов // ЖЭТФ. 1952. Т.22. С.513.
- [96] Тябликов С.В. Об энергетическом спектре электрона в полярном кристалле // ЖЭТФ. 1954. Т.23. С.381.
- [97] Тябликов С.В. Методы квантовой теории магнетизма. 2-е изд. — М. : Наука, 1975 - 530 с.

- [98] Уэрт Ч.А., Томсон Р.М. Физика твердого тела. М. : Мир, 1969.
- [99] Фейнман Р. Статистическая механика. М. : Мир, 1975.
- [100] Физические величины: Справочник / Под ред. И.С.Григорьева, Е.З.Мелихова. - М. : Энергоатомиздат, 1991.
- [101] Фольк Р., Головач Ю., Яворский Т. Критические показатели трехмерной слабо разбавленной замороженной модели Изинга // УФН. 2003. Т. 173. № 2. С. 175.
- [102] Хейне В., Коэн М., Уэйр Д. Теория псевдопотенциала. М. : Мир, 1973. - 558 с.
- [103] Хирт Дж., Лоте И. Теория дислокаций. М. : ИЛ, 1960.
- [104] Хоконов Х. Б. Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фаз. - Кишенев : "Штиинца", 1974. - 190 с.
- [105] Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. - М. : Наука, 1979. - 416 с.
- [106] Шокли В. Теория электронных полупроводников. М. : ИЛ, 1953.
- [107] Шульц М. М., Мазурин О. В. Современное представление о строении стёкол и их свойствах. — Л. : Наука, 1988.
- [108] Яковлев В.А., Жижин Г.Н. Поверхностные колебания в кристаллах Al_2O_3 , LiNbO₃ и $Y_3Fe_5O_{12}$ // Письма в ЖЭТФ. 1974. Т. 19. С. 333.
- [109] Aharony A. Critical behavior of anisotropic cubic systems. // Phys. Rev. B. 1973. Vol. 8. P. 4270.
- [110] Als-Nielsen J., Dietrich O.W. Pair-correlation function in disordered β brass as studied by neutron diffraction // Phys. Rev. 1967. Vol. 153. P. 706.
- [111] Bak P., Mukamel D. Physical realization of $n \ge 4$ component vector model. Phase transition in Cr, Eu, Ho, Dy, Tb / / Phys. Rev. B. 1976. Vol. 13. P. 5086.

- [112] Bardeen J., Cooper L.N., Schrieffer J.R. Microscopic theory of superconductivity // Phys. Rev. 1957. Vol. 106. P. 162.
- [113] Bardeen J., Cooper L.N., Schrieffer J.R. Theory of superconductivity // Phys. Rev. 1957. Vol. 108. P. 1175.
- [114] Bardeen J., Shockly W. Deformation potential and mobilities in non-polar crystals // Phys.Rev. 1950. Vol.80. P.72.
- [115] Berman R., Simon F., Wilks J. Thermal conductivity of dielectric crystals: the "umklapp process"// Nature. 1951. Vol. 168. P. 277.
- [116] Bogoljubov N.N. On the method in the theory of superconductivity // Nuovo Cimento 1958. Vol. 7. P. 794.
- [117] Brezin E., Le Guillou J.C., Zinn-Justin J. Discussion of critical phenomena for general *n*-vector models. // Phys. Rev. B. 1974. Vol.10. P. 892.
- [118] Brockhouse B.N., Stewart A. T., Normal modes of aluminum by neutronspectroscopy // Rev. Mod. Phys. 1958. Vol.30. P. 236.
- [119] Bruce A. D., Aharony A. Coupled order parameter, symmetry breaking irrelevant scaling fields and tetracritical points // Phys. Rev. B. 1975. Vol.11. P. 478.
- [120] Cochran W. Crystal stability and the theory of ferroelectricity. // Adv. Phys. 1960. V. 9. P. 387.
- [121] Cooper L.N. Bound electon pairs in degenererate Fermy gas // Phys. Rev. 1956. Vol. 104. P. 1189.
- [122] Cowley R. A. On the Theory of Ferroelectricity and Anharmonic Effects in Crystals. // Phil. Mag. 1964. Vol.11. P. 673.
- [123] Cowley R. A. Acoustical phonon instabilities and structural phase transitions // Phys. Rev. B. 1976. Vol.13. P. 4877.
- [124] Davydov A.S., Pestrjakov G.M. On the canonical transformation in the theory of exciton-phonon interaction // Phys.stat.sol.(b) 1972. Vol.49. P.505.

- [125] Devonshire A.F. Theory of Baryum Titanate // Phil. Mag. 1949. Vol. 40. P. 1040.
- [126] Devonshire A.F. Theory of ferroelectrics // Adv.Phys. 1954. Vol. 3. P. 85.
- [127] Dorner B., Axe J. D., Shirane G. Neutron scattering study of the ferroelectric phase transformation in $Tb_2(MoO_4)_3$. // Phys. Rev. B. 1972. Vol. 6. P. 1950.
- [128] Dresselhaus G. Effective mass approximation for excitons // J.Phys.Chem.Solids 1956. Vol.1. P.14.
- [129] Dvorak V. Improper ferroelectrics. // Ferroelectrics. 1974. Vol. 7. P. 1.
- [130] Elliott R.J. Intensity of optical absorption by excitons // Phys.Rev. 1957. Vol.108. P.1384.
- [131] Elliott R.J. Symmetry of excitons in Cu₂O // Phys.Rev. 1961. Vol.124. P.340.
- [132] Ferrante J., Smith J. R. A theory of adhesion at a bimetallic interface: Overlap effects // Surface Sci. 1973. V.38. NI. P.77-92.
- [133] File J., Mills R.G. Observaton of persistent current in superconduction solenoid // Phys. Rev. Lett. 1963. Vol. 10. P. 93.
- [134] Fisher M.E., Pfeuty P. // Phys. Rev. B. 1972. Vol. 6. P. 1889.
- [135] Fisher M.E. The renormalization group in the theory of critical behavior. // Rev. Modern Phys. 1974. Vol. 46. P. 597.
- [136] Frohlich H., Pelzer H., Zienau S. Properties of slow electrons in polar materials // Phil.Mag. 1950. Vol.41. P.221.
- [137] Frohlich H. Theory of the superconducting state I. The ground state at the absolute zero of temperature // Phys. Rev. 1950. Vol. 79. P. 845.
- [138] Frohlich H. Electrons in lattice fields // Advance in Phys. 1954. Vol.3. P.325.

- [139] Fujimoto F., Komaki K. Plasma oscillations excited by a fast electron in a metallic particle // J. Phys. Soc. Japan. 1968. Vol. 25. P. 1679.
- [140] Gaskell T. The collective treatment of a Fermigas // Proc. Phys. Soc. 1961. V.77. N6. P.1182-1192; The collective treatment of many-body systems // Proc. Phys. Soc. 1962. V.80. N 5. P.1091-1100.
- [141] Gell- Mann M., Brueckner R. Correlation energy of an electron gas of high density // Phys.Rev. 1957. V.106. P.364-368.
- [142] Gorter C.J., Casimir H.G. Zur Thermodynamik des supraleitenden Zustandes // Z. Tech. Phys. 1934. Vol.15. P. 539.
- [143] Grazis D.C., Herman R., Wallis R.F. Surface elastic waves in cubic crystals. // Phys. Rev. 1960. Vol. 119. P. 5336.
- [144] De Haas W.J., van Alfphen P.M. Note on the dependence of the susceptibility of diamagnetic metal on the field // Leiden Commun. A. 1930. Vol. 212. P. 215; Proc. Amsterdam Acad. Sci. 1930. Vol. 33. P. 1106.
- [145] Harada J., Pedersen M., Barnea Z. X-Ray and Neutron Diffraction Study of Tetragonal Barium Titanate // Acta crystallogr. 1970. V. A26. P. 336.
- [146] Harris A.B. Effect of random defects on the critical behaviour of Ising models // J. Phys. C. 1974. V. 7. № 6. P. 1671.
- [147] Hartree D R The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. // Proc. Camb. Philos. Soc. 1928. V.24. P.89.
- [148] Hietschold M., Paasch G., Bartos I. Adiabatic variational calculation of the lattice relaxation at metal surfaces // Phys. Status solidi (b). 1980. V.101. N2. P.239-252.
- [149] Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas // Phys. Rev. 1964. V.136. N3B. P.B864-B871.

- [150] Hopfield J.J. Theory of contribution of excitons to the complex dielectric constant of crystals // Phys. Rev. 1958. Vol. 112. № 5. P. 1555-1567.
- [151] Hoshino S., Motegi H. X-ray study on the phase transition of NaN0₂ // Jap. J. Appl. Phys. 1967. V.6. P. 708.
- [152] Huang K. On the interaction between the radiation field and ionic crystals // Proc.Roy.Soc. 1951. Vol. A208. P.352.
- [153] Hubbard J. The correlation energy of a free-electron gas // Proc.Roy.Soc. 1958. V.A243. N1234. P.336-352.
- [154] Ibach H.J. Low Energy Electron Spectroscopy a Tool for Studies of Surface Vibrations // J. Vac. Sci. Nech. 1972. Vol. 9. P. 713.
- [155] Inaoko T. Comparative analysis of electron-gas excitations on a spherical surface and on a flat plane // J. Phys.: Cond. Matt. 1996. Vol. 8. P. 10241.
- [156] Jona F. LEED crystallography // J.Phys.C: Solid State Phys. 1978. Vol.11. N21. P.4271-4306.
- [157] Kadanoff L.P. Scaling laws for Izing models near T_c // Physics. 1966. Vol. 2. № 6. P. 263-273.
- [158] Kanzig W. // Helv. Phys. Acta. 1951. V. 24. P. 175.
- [159] Kohn W., Sham L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects // Phys. Rev. 1965. V.140. N4A. p.A1133-A1138.
- [160] Kothori L.S., Singwi K.S. Interaction of thermal neutrons with solids // Solid State Phys. 1959. Vol. 8. P. 109.
- [161] Krane K.J., Raether H. Measurement of Surface Plasmon Dispersion in Aluminum and Indium. // Phys. Rev. Lett. 1976. Vol. 37. P. 1355.
- [162] Kreibig U., Vollmer V. Optical properties of metal clusters. -Berlin: Springer, 1995.

- [163] Landau L.D. Diamagnetism of metals // Z. Phys. 1930. Vol. 64. P. 629.
- [164] Landau L.D. About De Haas van Alfphen effect // Proc. Roy. Soc. 1939. Vol. A 170. P. 363.
- [165] Lang N. D., Kohn W. Theory of metal surfaces: Charge density and surface energy // Phys.Rev. 1970. V.B1. N12. P.4555-4508.
- [166] Lang N. D. The density-functional formalism and the electronic structure of metal surfaces // Solid State Phys. 1973. V.28. N4. P.225-300.
- [167] Langreth D.C., Mehl M.J. Easily implementable nonlocal exchange-correlation energy functional // Phys.Rev.Lett. 1981. V.47. N6. P.446-450.
- [168] Lee T.D., Low F.E., Pines D. The motion of slow electrons in polar crystals // Phys.Rev. 1953. Vol.90. P.297.
- [169] Lee T.D., Pines D. The motion of slow electron in polar crystals // Phys.Rev. 1952. Vol.88. P.960.
- [170] Levy M. Electron densities in search of Hamiltonians. // Phys. Rev. A 1982. V.26. P.1200.
- [171] Lien W.H., Phillips N.E. Low-temperature heat capacities of potassium, rubidium, and caesium. // Phys. Rev. 1964. Vol. 133. P. 1370.
- [172] London F., Macroscopic theory of superconductivity // Superfluids, 1950. Vol. 1, N. Y.
- [173] Luthi B., Moran T.J. Sound propagation near the structural phase transition in strontium titanate. // Phys.Rev. 1970. Vol. 2. P.1211.
- [174] Ma C.Q., Sahni V. Study of the density gradient expansion for the kinetic energy // Phys.Rev. B. 1977. Vol. 16. N10. P.4249-4255.
- [175] Maksimenko V.V., Simonov A.S., Lushnikov A.A. Surface Plasmons in Thin Metal Films, Circular Cylinders, and Spherical Voids // Phys. stat. sol. (b). 1977. Vol. 82. P. 685-693.

- [176] Markham J., Seitz F. The binding energy for self-trapped electron in NaCl // Phys. Rev. 1948. Vol.74. P.1014.
- [177] Marschall N., Fischer B., Queisser H.J. Dispersion of Surface Plasmons in InSp // Phys. Rev. Lett. 1971. Vol. 27. P. 95.
- [178] Maxwell E. Isotopic effect in the superconductivity of mercury // Phys. Rev. 1950. Vol. 78. P. 477.
- [179] Megaw H.D. Temperature Changes in the Crystal Structure of Barium Titanium Oxide. // Proc.R.Soc. 1947. V. 189. P. 261-283.
- [180] Meissner W., Ochsenfejd R. Ein neuer effect bei eintritt der supraleitfähikeit // Naturwiss. 1933. V. 21. P. 787.
- [181] Mott N.F. Conduction in polar crystals // Trans.Farad.Soc. 1938. Vol.34. P.500.
- [182] Mukamel D., Krinsky S. $\epsilon\text{-expansion}$ analysis of some physically realizable $n\geq 4$ vector models. // J. Phys. C. 1975. Vol. 8. P. L496.
- [183] Mukamel D., Krinsky S. Physical realizations of $n \ge 4$ -component vector models I: derivation of the Landau-Ginzburg-Wilson Hamiltonians. // Phys. Rev. B. 1976. Vol. 13. P. 5065.
- [184] Mukamel D., Krinsky S. Physical realizations of $n \geq 4$ component vector models II: expansion analysis of the critical behavior. // Phys. Rev. B. 1976. Vol. 13. P. 5078.
- [185] Muller K. A., Berlinger W., Waldner F. Characteristic Structural Phase Transition in Perovskite-Type Compounds. // Phys. Rev. Lett. 1968. Vol. 21. P. 814.
- [186] Nozieres P., Pines D. Correlation energy of a free electron gas // Phys. Rev. 1958. V.111. N2. P.442-454.
- [187] Onsager L. A two-dimensional model with an order-disorder transition // Phys. Rev. 1944. Vol. 65. № 1. P. 117–149.
- [188] Onsager L. A two-dimensional model with an order-disorder transition // Phys. Rev. 1944. V. 65. № 1. P. 117.

- [189] Onsager L. Interpretation of the de Haas-van Alphen Effect. // Phil. Mag. 1952. Vol. 43. P.1006.
- [190] Pauli W. Magnetism of electron gas // Z. Phys. 1927. Vol. 41. P. 81.
- [191] Pelissetto A., Vicari E. Critical phenomena and renormalization-group theory // Phys. Reports. 2002. Vol. 368. P. 549.
- [192] Peuckert V. Green function theory of an electron gas with surface. II. The Hartree energy functional. // J. Phys. 1976. V.C9. P.809.
- [193] Pierce D.T., Celotta R.J., Unguris J., Siegmann H.C. Spindependent elastic scattering of electrons from a ferromagnetic glass, $Ni_{40}Fe_{40}B_{20}$. // Phys. Rev. B. 1982. Vol. 26. P. 2566.
- [194] Reynolds C.A., Serin B., Wright W.H., Nesbitt L.B. Superconductivita of isotopes of Mercury // Phys. Rev. 1950. Vol. 78. P. 487.
- [195] Schulte F.K. On the theory of the work function. // Z. Phys. B. 1977. V.27. P.303-307.
- [196] Scott J.F. Soft-mode spectroscopy: experimental studies of structural phase transitions // Rev. Mod. Phys. 1974. V. 46. P. 83-128.
- [197] Shirane G., Jona F., Pepinsky R. Some aspects of ferroelectricity // Proc. IRE. 1955. V. 43. P. 1738-1793.
- [198] Shirane G. Phase transitions and neutron scattering // Rev. Mod. Phys. 1974. V. 46. P. 437-449.
- [199] Singwi K.S.,Sjolander A.,Tosi M.P.,Land R.H. Electron correlations at metallic densities // Phys. Rev. B. 1970. V. 1. N3. P.1044-1053.
- [200] Slonczewski J. C., Thomas H. Interaction of Elastic Strain with the Structural Transition of Strontium Titanate. // Phys. Rev. B. 1970. Vol.1. P. 3599.

- [201] Smith J. R. Self-consistent theory of electron work functions and surface potential characteristics for selected metals. // Phys. Rev. 1969. Vol. 181. N 2. P.522-529.
- [202] Smith J. R. Beyond the local-density approximation: Surface properties of (110) W // Phys. Rev. Lett. 1970. Vol. 25. N 15. P. 1023-1025.
- [203] Smoluchowski R. Anisotropy of the electron work function of metals // Phys. Rev. 1941. V.60. P.661-674.
- [204] Stewart A.T., Brockhouse B.N. Vibration spectra of vanadian and Mn - Co alloy by neutron spectrometry // Rev. Mod. Phys. 1958. Vol. 30. P. 236.
- [205] Taylor G.I. The Mechanism of Plastic Deformation of Crystals. // Proc.Roy. Soc. 1952. Vol.145 A. No.855. P.362-387.
- [206] Unoki H., Sakudo T. Electron spin resonance of Fe_{3+} in $SrTiO_3$ with special reference to the 110 phase transition. // J. Phys. Soc. Japan. 1967. V. 23. P. 546.
- [207] Vashishta P.,Singwi K.S. Electron correlations at metallic densities // Phys.Rev. 1972. V.B6. N3. P.875-887.
- [208] Vasiliev B.V.,Kaganov M.I., Lyuboshitz V. L. Conduction electron state and electronic work function in a metal // Uspekhi Fizicheskikh Nauk. 1994. V.164. P.375-379
- [209] Waller I., Froman P.O. On neutron diffraction phenomena according to the kinematical theory // Arkiv. Physik. 1952. Vol.4. P.183.
- [210] Wannier G.H. The structure of electronic excitation levels in insulating crystals // Phys.Rev. 1937. Vol.52. P. 191.
- [211] Weizsacker O.F. Zur Theorie der Kernmassen // Ztschr. Phys. 1935. V.96. N7. P.431-458.
- [212] Widom B. Equation of state in the neighbourhood of the critical point // J. Chem. Phys. 1965. Vol. 43. № 11. P. 3898-3916.

- [213] Wigner E., Seitz F. On the constitution of metallic sodium // Phys.Rev. 1933. V.43. N10. P.804-810.
- [214] Wigner E. P. On the interaction of electrons in metals // Phys. Rev. 1934. Vol.46. N11. P.1002-1011.
- [215] Wilson K.G. Renormalization Group and Critical Phenomena.
 I. Renormalization Group and the Kadanoff Scaling Picture.
 // Phys. Rev. B. 1971. Vol. 4. P. 3174-3184.
- [216] Wilson K.G. Feynmann-graph expansion for critical exponents // Phys. Rev. Lett. 1972. Vol. 28. № 9. P. 548-551.
- [217] Wilson K.G. The renormalization group and epsilon expansion. // Phys. Rep. C. 1974. Vol. 12. P. 75.
- [218] Wolfram T., Dewames R.E. Surface dynamics of magnetic materials. // Progr. Surf. Sci. 1972. Vol. 2. P. 233-330.

Владимир Васильевич ПРУДНИКОВ, Павел Владимирович ПРУДНИКОВ, Марина Владимировна МАМОНОВА

КВАНТОВО-СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Учебное пособие Издание второе, дополненное

Зав. редакцией физико-математической литературы Н. Р. Крамор Выпускающий Е. П. Королькова

ЛР № 065466 от 21.10.97 Гигиенический сертификат 78.01.07.953.П.007216.04.10 от 21.04.2010 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ» lan@lanbook.ru; www.lanbook.com 196105, Санкт-Петербург, пр. Ю. Гагарина, д. 1, лит. А. Тел./факс: (812) 336-25-09, 412-92-72. Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

где купить

ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИЙ:

Для того, чтобы заказать необходимые Вам книги, достаточно обратиться в любую из торговых компаний Издательского Дома «ЛАНЬ»:

по России и зарубежью «ЛАНЬ-ТРЕЙД». 192029, Санкт-Петербург, ул. Крупской, 13 тел.: (812) 412-85-78, 412-14-45, 412-85-82; тел./факс: (812) 412-54-93 e-mail: trade@lanbook.ru; ICQ: 446-869-967 www.lanpbl.spb.ru/price.htm

в Москве и в Московской области «ЛАНЬ-ПРЕСС». 109263, Москва, 7-я ул. Текстильщиков, д. 6/19 тел.: (499) 178-65-85; e-mail: lanpress@lanbook.ru

> в Краснодаре и в Краснодарском крае «ЛАНЬ-ЮГ». 350901, Краснодар, ул. Жлобы, д. 1/1 тел.: (861) 274-10-35; e-mail: lankrd98@mail.ru

> > ДЛЯ РОЗНИЧНЫХ ПОКУПАТЕЛЕЙ:

интернет-магазин Издательство «Лань»: http://www.lanbook.com

> магазин электронных книг Global F5: http://globalf5.com/

Подписано в печать 27.10.15. Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 84×108 ¹/₃₂. Печать офсетная. Усл. п. л. 23,52. Тираж 100 экз.

Заказ №

Отпечатано в полном соответствии с качеством предоставленного оригинал-макета в ПАО «Т8 Издательские Технологии». 109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.