Н.Ашкрофт, Н.Мермин

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

Том 2

Глава 19. Классификация твердых тел 5
Классификация диэлектриков 7
Ионные кристаллы 11
Щелочно-галоидные соединения (ионные кристаллы химических соединений типа $A^{I}B^{VII}$) 12
Кристаллы соединений типа $A^{III}B^{V}$ (промежуточные между ионными и ковалентными) 19
Ковалентные кристаллы 21
Молекулярные кристаллы 21
Металлы 22
Кристаллы с водородной связью 23
Задачи 24
Литература 25
Глава 20. Когезионная энергия 26
Молекулярные кристаллы. Инертные газы 28
Ионные кристаллы 33
Когезия в ковалентных кристаллах и металлах 39
Задачи 42
Литература 44
Глава 21. Недостатки модели статической решетки 45
Равновесные свойства 46
Кинетические свойства 47
Взаимодействие с излучением 48
Глава 22. Классическая теория гармонического кристалла 50
Гармоническое приближение 52
Адиабатическое приближение 53
Удельная теплоемкость классического кристалла. Закон Дюлонга и Пти 54
Нормальные моды одномерной моноатомной решетки Брава 58
Нормальные моды одномерной решетки с базисом 62
Нормальные моды моноатомной трехмерной решетки Бравэ 66
Нормальные моды трехмерной решетки с базисом 70
Связь с теорией упругости 71
Задачи 76
Литература 78
Глава 23. Квантовая теория гармонического кристалла 79
Нормальные моды и фононы 80
Общее выражение для теплоемкости решетки 81
Теплоемкость при высоких температурах 82
Теплоемкость при низких температурах 83
Теплоемкость при промежуточных температурах. Модели Дебая и 85

Эйнштейна
Сравнение решеточной и электронной удельных теплоемкостей 91
Плотность нормальных мод (плотность фононных уровней) 92
Аналогия с теорией излучения черного тела 94
Задачи 95
Литература 96
Глава 24. Экспериментальные методы определения фононного спектра 97
Рассеяние нейтронов кристаллом 98
Рассеяние электромагнитного излучения кристаллом 107
Волновая картина взаимодействия излучения с колебаниями решетки 111
Задачи 113
Литература 114
Глава 25. Ангармонические эффекты в кристаллах 115
Общие черты ангармонических теорий 116
Уравнение состояния и тепловое расширение кристалла 117
Тепловое расширение. Параметр Грюнайзена 120
Тепловое расширение металлов 122
Теплопроводность решетки. Общий подход 123
Теплопроводность решетки. Элементарная кинетическая теория 127
Второй звук 133
Задачи 136
Литература 137
Глава 26. Фононы в металлах 138
Элементарная теория закона дисперсии фононов 138
Особенности Кона 141
Диэлектрическая проницаемость металла 141
Эффективное электрон-электронное взаимодействие 144
Фононный вклад в закон дисперсии электронов 145
Электрон-фононное взаимодействие 147
Зависящее от температуры электросопротивление металлов 149
Модификация закона T^5 при учете процессов переброса 152
Увлечение фононов 153
Задачи 154
Литература 156
Глава 27. Диэлектрические свойства изоляторов 157
Электростатика диэлектриков 157
Теория локального поля 163
Теория поляризуемости 166
Ковалентные диэлектрики 177
Пироэлектричество 177
Сегнетоэлектрики 179
Задачи 182

Литература 183
Глава 28. Однородные полупроводники 184
Примеры полупроводников 188
Типичные примеры зонной структуры полупроводников 190
Циклотронный резонанс 193
Число носителей тока при термодинамическом равновесии 194
Примесные уровни 199
Населенность примесных уровней при термодинамическом равновесии 203
Равновесная концентрация носителей в примесном полупроводнике 205
Проводимость за счет примесной зоны 207
Теория явлений переноса в невырожденных полупроводниках 207
Задачи 208
Литература 209
Глава 29. Неоднородные полупроводники 210
Полуклассическая модель 212
Равновесный p — n-переход 212
Элементарное рассмотрение выпрямляющего действия p — n-перехода 217
Основные физические черты неравновесного случая 220
Более детальная теория неравновесного p — n-перехода 225
Задачи 230
Литература 232
Глава 30. Дефекты в кристаллах 233
Точечные дефекты. Основные термодинамические характеристики 234
Дефекты и термодинамическое равновесие 237
Точечные дефекты и электропроводность иоиных кристаллов 238
Центры окраски 239
Поляроны 243
Экситоны 244
Линейные дефекты (дислокации) 247
Прочность кристаллов 252
Деформационное упрочнение 253
Дислокации и рост кристаллов 253
Усы 254
Наблюдение дислокаций и других дефектов 254
Дефекты упаковки как пример двумерных дефектов 254
Малоугловые границы зерен 255
Задачи 256
Литература 258
Глава 31. Диамагнетизм и парамагнетизм 259
Намагниченность и восприимчивость 259
Расчет атомных восприимчивостей, Обшая формулировка 261
Восприимчивость диэлектриков с полностью заполненными атомными оболочками. Ларморовский диамагнетизм 263

Основное состояние ионов с частично заполненными оболочками. Правила Хунда 265
Восприимчивость диэлектриков, содержащих ионы с частично заполненной оболочкой. Парамагнетизм 268
Термодинамические свойства парамагнитных диэлектриков. Адиабатическое размагничивание 275
Восприимчивость металлов. Парамагнетизм Паули 277
Диамагнетизм электронов проводимости 280
Измерение парамагнитной восприимчивости Паули методом ядерного магнитного резонанса 281
Диамагнетизм электронов в легированных полупроводниках 282
Задачи 283
Литература 285
Глава 32. Взаимодействие электронов в магнитная структура 286
Оценка энергии магнитного дипольного взаимодействия 288
Магнитные свойства двухэлектронной системы. Синглетные и триплетные состояния 289
Вычисление расщепления между синглетным и триплетным состояниями. Несостоятельность приближения независимых электронов 290
Спиновый гамильтониан и модель Гейзенберга 294
Прямой обмен, сверхобмен, косвенный обмен и обмен между делокализованными электронами 296
Магнитное взаимодействие в газе свободных электронов 297
Модель Хаббарда 300
Локализованные моменты в сплавах 300
Минимум электросопротивления и теория Кондо 302
Задачи 304
Литература 306
Глава 33. Магнитное упорядочение 308
Типы магнитных структур 309
Наблюдение магнитных структур 312
Термодинамические свойства вблизи точки возникновения магнитного порядка 314
Свойства при нулевой температуре. Основное состояние гейзенберговского ферромагнетика 316
Свойства при нулевой температуре. Основное состояние гейзенберговского антиферромагнетика 317
Поведение гейзенберговского ферромагнетика при низких температурах. Спиновые волны 318
Высокотемпературная восприимчивость 323
Рассмотрение поведения системы вблизи критической точки 326
Теория молекулярного поля 329
Следствия дипольного взаимодействия в ферромагнетиках. Домены 333

Следствия дипольного взаимодействия. Размагничивающие факторы 337
Задачи 337
Литература 338
Глава 34. Сверхпроводимость 340
Критическая температура 342
Незатухающие токи 344
Термоэлектрические свойства 344
Магнитные свойства. Идеальный диамагнетизм 345
Магнитные свойства. Критическое поле 346
Теплоемкость 348
Другие проявления существования энергетической щели 349
Уравнение Лондонов 351
Микроскопическая теория. Качественные черты 353
Количественные результаты элементарной микроскопической теории 357
Микроскопическая теория и эффект Мейснера 361
Теория Гинзбурга — Ландау 362
Квантование потока 363
Микроскопическая теория и незатухающие токи 364
Сверхпроводящее туннелирование. Эффекты Джозефсона 365
Задачи 368
Литература 369
Приложения 371
М. Квантовая теория гармонического кристалла 371
Литература 374
Н. Сохранение квазиимпульса 375
Вывод закона сохранения 376
Применения 378
Литература 380
О. Теория рассеяния нейтронов в кристалле 381
Рассмотрение рассеяния рентгеновских лучей 385
Литература 386
П. Ангармонические члены и n-фононные процессы 387
Р. Вычисление g-фактора Ланде 388
Важнейшие таблицы 389
Предметный указатель 392

Том 1

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора перевода 5
Список основных монографий и курсов по физике твердого тела 7
Предисловие авторов к русскому изданию 9
Предисловие 10
Как пользоваться книгой 14

Глава 1. Теория металлов Друде 17
Основные предположения модели Друде 18
Статическая электропроводность металла 22
Эффект Холла и магнетосопротивление 27
Высокочастотная электропроводность металла 31
Теплопроводность металла 35
Задачи 40
Литература 42
Глава 2. Теория металлов Зоммерфельда 43
Свойства электронного газа в основном состоянии 45
Термодинамические свойства газа свободных электронов. Распределение Ферми — Дирака 53
Термодинамические свойства свободного электронного газа. Применение распределения Ферми — Дирака 56
Зоммерфельдовская теория проводимости в металлах 63
Задачи 67
Литература 69
Глава 3. Недостатки модели свободных электронов 70
Трудности модели свободных электронов 70
Обзор основных предположений 72
Глава 4. Кристаллические решетки 76
Решетка Бравэ 77
Бесконечные решетки и конечные кристаллы 78
Дальнейшие иллюстрации и важные примеры 79
Замечание о терминологии 82
Координационное число 83
Примитивная ячейка 83
Условная элементарная ячейка 84
Примитивная ячейка Вигнера — Зейтца 85
Кристаллическая структура. Решетка с базисом 86
Некоторые важные примеры кристаллических структур и решеток с базисом 87
Другие свойства кристаллических решеток 93
Задачи 93
Литература 94
Глава 5. Обратная решетка 95
Определение обратной решетки 95
Обратная решетка как решетка Бравэ 96
Решетка, обратная к обратной 97
Важные примеры 97
Объем элементарной ячейки обратной решетки 98
Первая зона Бриллюэна 98
Атомные плоскости 99

Индексы Миллера атомных плоскостей 101
Некоторые правила обозначения направлений 102
Задачи 103
Глава 6. Определение кристаллических структур с помощью дифракции рентгеновских лучей 104
Формулировка Брэгга условия дифракции рентгеновских лучей на кристалле 105
Формулировка Лауэ условия дифракции рентгеновских лучей на кристалле 106
Эквивалентность формулировок Брэгга и Лауэ 108
Экспериментальные методы, основанные на условии Лауэ 109
Дифракция на моноатомной решетке с базисом. Геометрический структурный фактор 113
Дифракция на полиатомном кристалле. Атомный форм-фактор 116
Задачи 117
Литература 118
Глава 7. Классификация решеток Бравэ и кристаллических структур 119
Классификация решеток Бравэ 119
Кристаллографические точечные группы и пространственные группы 127
Примеры среди химических элементов 134
Задачи 136
Литература 137
Глава 8. Уровни электрона в периодическом потенциале. Общие свойства 138
Периодический потенциал 139
Теорема Блоха 140
Первое доказательство теоремы Блоха 140
Граничное условие Борна — Кармана 142
Второе доказательство теоремы Блоха 143
Общие замечания о теореме Блоха 145
Поверхность Ферми 148
Плотность уровней 149
Задачи 152
Литература 156
Глава 9. Электроны в слабом периодическом потенциале 157
Общий подход к уравнению Шредингера в случае слабого потенциала 158
Энергетические уровни вблизи одной из брэгговских плоскостей 162
Энергетические зоны в одномерном случае 166
Кривые зависимости энергии от волнового вектора в трехмерном случае 166
Энергетическая щель 167
Зона Бриллюэна 168
Геометрический структурный фактор в моноатомных решетках с базисом 173
Роль спин-орбитальной связи в точках с высокой симметрией 175
Задачи 175
Литература 179

Глава 10. Метод сильной связи 180
Общая формулировка 182
Применение к случаю s-зоны, порождаемой одним атомным s-уровнем 186
Общие замечания о методе сильной связи 188
Функции Ванье 192
Задачи 193
Литература 194
Глава 11. Другие методы расчета зонной структуры 195
Общие свойства волновых функций валентных зон 197
Метод ячеек 199
Метод присоединенных плоских волн (ППВ) 204
Метод гриновских функций Корринги, Кона и Ростокера (ККР) 207
Метод ортогонализованных плоских волн (ОПВ) 209
Псевдопотенциал 211
Комбинированные методы 213
Задачи 214
Литература 215
Глава 12. Полуклассическая модель динамики электронов 216
Описание полуклассической модели 220
Комментарии и ограничения 221
Следствия полуклассических уравнений движения 224
Задачи 242
Литература 244
Глава 13. Полуклассическая теория проводимости в металлах 245
Приближение времени релаксации 246
Вычисление неравновесной функции распределения 247
Упрощение неравновесной функции распределения в частных случаях 249
Статическая электропроводность 251
Высокочастотная электропроводность 252
Теплопроводность 254
Термо-э.д.с. 257
Другие термоэлектрические эффекты 259
Полуклассическая проводимость в постоянном магнитном поле 260
Задачи 260
Литература 263
Глава 14. Определение поверхности Ферми 264
Эффект де Гааза — ван Альфена 265
Свободные электроны в постоянном магнитном поле 270
Уровни блоховских электронов в постоянном магнитном поле 271
Происхождение осцилляций 273
Влияние спина электрона на осцилляции 275
Другие методы исследования поверхности Ферми 275
Задачи 281

Литература 282
Глава 15. Зонная структура отдельных металлов 283
Моновалентные металлы 283
Двухвалентные металлы 298
Трехвалентные металлы 300
Четырехвалентные металлы 304
Полуметаллы 304
Переходные металлы 306
Редкоземельные металлы 308
Сплавы 310
Задачи 311
Литература 312
Глава 16. За пределами τ-приближения 313
Механизмы рассеяния электронов 314
Вероятность рассеяния и время релаксации 315
Скорость изменения функции распределения за счет столкновений 316
Нахождение функции распределения. Уравнение Больцмана 318
Рассеяние на примесях 320
Закон Видемана — Франца 322
Правило Матиссена 323
Рассеяние в изотропных материалах 324
Задачи 326
Литература 328
Глава 17. За пределами приближения независимых электронов 329
Обмен. Приближение Хартри — Фока 331
Теория Хартри — Фока для свободных электронов 333
Экранировка (общая теория) 337
Теория экранировки Томаса — Ферми 340
Теория экранировки Линдхарда 342
Линдхардовское экранирование, зависящее от частоты 343
Приближение Хартри — Фока с учетом экранировки 343
Теория ферми-жидкости 344
Теория ферми-жидкости. Роль принципа Паули при электрон-электронном рассеянии вблизи энергии Ферми 345
Теория ферми-жидкости. Квазичастицы 348
Теория ферми-жидкости: f-функция 349
Теория ферми-жидкости: основное, что следует запомнить 350
Задачи 351
Литература 352
Глава 18. Поверхностные эффекты 353
Влияние поверхности на энергию связи электрона. Работа выхода 354
Контактная разность потенциалов 359

Измерение работы выхода путем измерения контактной разности потенциалов 361
Другие способы измерения работы выхода. Термоэлектронная эмиссия 362
Измеренные работы выхода для ряда металлов 364
Дифракция медленных электронов 364
Ионный микроскоп 366
Электронные поверхностные уровни 366
Задачи 369
Литература 370
Приложения 371
А. Важнейшие численные соотношения теории свободных электронов в металле 371
Идеальный ферми-газ 371
Время релаксации и длина свободного пробега 372
Циклотронная частота 372
Плазменная частота 372
Литература 372
Б. Химический потенциал 373
Литература 373
В. Зоммерфельдовские интегралы 374
Литература 375
Г. Разложение периодических функций по плоским волнам в случае нескольких измерений 376
Д. Скорость и эффективная масса блоховских электронов 379
Е. Некоторые тождества, связанные с фурье-анализом периодических систем 381
Ж. Вариационный принцип для уравнения Шредингера 383
З. Гамильтонова формулировка полуклассических уравнений движения и теорема Лиувилля 385
Литература 385
И. Теорема Грина для периодических функций 386
К. Условия отсутствия межзонных переходов в однородном электрическом или магнитном полях 387
Л. Оптические свойства твердых тел 390
Предположение о локальности 390
Предположение об изотропии 390
Условный характер различия между $\varepsilon^0(\omega)$ и $\sigma(\omega)$ 380
Коэффициент отражения 392
Определение $\varepsilon(\omega)$ по измерениям коэффициента отражения 392
Соотношение между ε и коэффициентом межзонного поглощения в металле 393
Литература 393

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

Римскими цифрами обозначен номер тома, арабскими — номер страницы, буква (с) рядом с номером страницы означает, что соответствующий термин приведен в сноске.

Адиабатическое приближение
аналитическое обоснование II 155 (с)
в металлах II 139
Адиабатическое размагничивание II 275—277
Акустические моды II 64—66
и оптические моды II 64, 65
и полиатомные базисы II 66, *См. также* Колебания решетки; Фононы
Акцепторные примеси II 199. *См. также* p — n-переход; Полупроводники; Примеси в полупроводниках
Аморфные твердые тела I 74
аномальные тепловые свойства II 133 (с)
дифракция рентгеновских лучей I 104 (с)
Ангармонические члены II 50, 115—137
и второй звук II 133—135
и мягкие моды II 181
и параметр Грюнайзена II 136
и процессы переброса II 129—132
и рассеяние фононов II 124—126
и резонансная линия, соответствующая остаточным лучам II 176
и сохранение квазиимпульса II 126
и тепловое расширение II 117—120, 122, 123
и теплоемкость при высоких температурах II, 57, 82, 83
и теплопроводность II 123—133
и термодинамические свойства II 117—120
и упругие постоянные II 116
и n-фононные процессы II 387
и ширина однофононных максимумов II 104—106
кубические члены и законы сохранения II 117, 136, 137
— — и нестабильность, обусловленная ими, II, 117, 136
— — и переходы, происходящие благодаря им, II 125, 126
Анион II 12
Аномальный скин-эффект I 278
Антипод центра окраски II 242
Антисвязывающие состояния II 293 (с)
Антистоксова компонента II 209
Антиферромагнетизм II 286, 309—311
восприимчивость II, 315, 332 (с)

в модели Гейзенберга II 317, 318
в модели Хаббарда II 300
одномерная цепочка (решение Бете) II 318
свободных электронов II 299 (с)
теория молекулярного поля II 332 (с), 338
энергия основного состояния II 317, 337
Аппроксиманты Паде II 326 (с)
Атомные плоскости I 99—103
индексы Миллера I 101—103
семейства I 100
соглашение об обозначениях I 102, 103
соответствие с векторами обратной решетки I 99—101
Атомный гамильтониан I 182, 185 (с)
Атомный форм-фактор I 116
Базис II 87
Базоцентрированная ромбическая решетка Бравэ II 125
Бесщелевая сверхпроводимость II 341 (с)
Благородные металлы I 287—292
дырочные орбиты в них I 291
зонная структура и поверхность Ферми I 53
коэффициент Холла I 30
магнетосопротивление I 71, 292
модуль всестороннего сжатия
оптические свойства I 297, 298
постоянная решетки I 82
теплоемкость I 62
Ближайший сосед I 83
Блоховская стенка II 334—336
Блоховские функции s- и p-типа в приближении почти свободных электронов I 165, 166
Блоховские электроны
в одномерном случае I 152—156
волновой вектор I 143—147
в постоянном электрическом поле I 227
динамика I 216—244
дырки I 228—232
и свободные электроны I 216
на поверхностях I 366—370
орбиты в магнитном поле I 232—237
— — — — квантование I 271—273
— — — — период I 236
отсутствие столкновений со статической решеткой I 218, II 47
плотность уровней I 149—152

скорость I 147, 379, 380
теорема об эффективной массе I 379, 380
s-типа и p-типа I 165
эффективная масса (динамическая) I 231, 232
См. также Запрещенная зона; Зонная структура; Метод сильной связи; Плотность уровней; Поверхность Ферми; Полуклассическая модель; Приближение почти свободных электронов; Эффективная масса Бозе-газ, идеальный II 81
Бозе — Эйнштейна конденсация I 51 (с)
Борна — Кармана граничное условие. *См.* Граничные условия
Боровский радиус I 79
для примесного уровня в полупроводнике II 201
точное численное значение I 371
Бриллюэновское рассеяние II 49, 108—111
классическая картина II 108—111
стоксовы и антистоксовы компоненты II 109
Брэгговские максимумы (пики) I 105
и магнитные пики II 312, 313
и фактор Дебая — Валлера II 385, 386
при бесфононном рассеянии II 100
Брэгговские плоскости I 107, 108
и почти свободные электроны I 162—166
Брэгговское отражение I 108, 109
— — порядок I 106
Вакансии II 233, 234. *См. также* Дефекты в кристаллах
Валентные зоны I 155
в металлах I 197
волновые функции I 197—199
— — сравнение с волновыми функциями ионного остова I 198
в полупроводниках II 185
Валентные электроны I 18
и фундаментальные трудности в модели свободных электронов I 72
разрешение трудностей I 226
Вандерваальсовские силы *см.* Флуктуационно-дипольные силы
Вариационный принцип для уравнения Больцмана I 327, 328
— — для уравнения Шредингера с периодическим потенциалом I 383, 384
Взаимодействие *см.* Дальнодействующее взаимодействие; Дипольное магнитное взаимодействие; Ион-ионное взаимодействие; Магнитное взаимодействие Электрон-ионное взаимодействие; Электрон-фононное взаимодействие; Электрон-электронное взаимодействие
Вектор Бюргерса II 250—252
Векторный потенциал в полуклассических уравнениях движения I 385

— — и магнетизм электронов II 261
Верхнее критическое поле II 346
Вигнеровский кристалл II 299
Винтовая дислокация II 249, 250. *См. также* Дислокации Винтовая ось I 121 (с), 134
Вихревые линии в сверхпроводниках II 347, 348
и квант магнитного потока II 348 (с)
и теория Гинзбурга — Ландау II 363 (с)
Волновой вектор Ферми I 49, 51
выраженный через r_s I 49
и электронная плотность в приближении свободных электронов I 49
соотношение с дебаевским волновым вектором II 86 (с)
Волновые векторы, их плотность I 48, 143
Волновые пакеты фононные II 124
— — электронные I 219, 220
Волновые функции электронов в атоме и межатомное расстояние I 181, II 6
Волны спиновой плотности II 299
Восприимчивость магнитная II 260
антиферромагнетиков II 315
атомная II 261—265, 268—270
атомов инертных газов II 264
в приближении молекулярного поля (закон Кюри — Вейсса) II 332
высокотемпературная (в модели Гейзенберга) II 323—326
— и вычисление критической температуры II 326
диамагнитная Ландау II 280, 282
диамагнитная Лармора II 263—265
Ланжевена II 264 (с)
ионов в щелочно-галоидных соединениях II 264
ионов с частично заполненными оболочками II 268—270
молярная II 264
особенность при T_c II 315
парамагнитная Паули *см.* Парамагнетизм
Время между столкновениями *см.* Время релаксации
Время рекомбинации II 223
Время релаксации I 21
выраженное через удельное сопротивление I 23
для изотропного упругого рассеяния электронов на примесях I 326
для фононов II 126—131
— — в процессах переброса и нормальных процессах II 135
для электрон-фононного рассеяния II 151
для электрон-электронного рассеяния I 346—348
зависящее от координат I 250 (с)
— — — в полупроводниках II 221, 223

и вероятность столкновения I 316
и распределение Пуассона I 40, 41
Вронскиан I 154
Второй звук II 133—135
Выпрямляющее действие p — n-перехода II 217—220, 225—230
Вырожденные полупроводники II 195; см. *также* Полупроводники
Газ классический
распространение звука в нем II 134, 135
сравнение с газом фононов II 128 (с), 131 (с), 134
— — электронами в невырожденных полупроводниках II 207, 208
Газ электронов *см.* Приближение свободных электронов; Электронный газ
Гальваномагнитные эффекты *см.* Магнето-сопротивление; Эффект Холла
Гармонический осциллятор (квантовый) II 371
Гармоническое приближение II 52, 53, 115
динамический структурный фактор в этом приближении II 383—385
его недостаточность II 115, 116
и бесконечная теплопроводность II 124
и зависимость частот нормальных колебаний от объема II 118, 119
используемое для описания колебаний решетки II 50—78
и теория теплоемкости II 79—96
квантовая теория II 371—374
отличие от предположения о малой амплитуде колебаний II 115
форма в случае парного потенциала II 53
энергетические уровни N-ионного кристалла II 80.
См. также Ангармонические члены; Колебания решетки; Фононы
Гексагональная кристаллическая система I 126, 127
Гексагональная плотноупакованная структура I 86—91
и гранецентрированная кубическая решетка Бравэ I 90
и плотная упаковка сфер I 90
и почти свободные электроны I 173—175, 299, 300
отношение *c/a* I 89, 90
спин-орбитальное взаимодействие в ней I 175, 299
структурный фактор I 117, 118
элементы с этой структурой I 89.
См. также Простая Гексагональная решетка Бравэ
Гелий твердый давление кристаллизации (при $T = 0$) II 28 (с)
и гармоническое приближение II 53
и предположение о малой амплитуде колебаний II 115, 117
и рассеяние нейтронов (в He^3) II 97
и теория квантовых кристаллов II 51 (с)
Геликоны I 41, 42
Генерация носителей тока II 223. *См. также* Полупроводники
Геометрический структурный фактор *см.* Структурный фактор

Гибридизация I 185
Гистерезис (магнитный) II 335
Глубина проникновения II 353. *См. также* Сверхпроводимость; Уравнение Лондонов «Голые» ионы II 142
Гранецентрированная кубическая решетка Бравэ I 81, 82
зоны Бриллюэна выше первой I 169
p-зоны в методе сильной связи I 193
s-зоны в методе сильной связи I 186—188
и гексагональная плотноупакованная структура I 90, 91
и плотная упаковка сфер I 91
координационное число I 83
основные векторы I 81
основные векторы обратной решетки I 97, 98
первая зона Бриллюэна I 99
— — — обозначения точек высокой симметрии I 188
поверхность Ферми в приближении свободных электронов I 171, 172
решетка, обратная к ней I 97
решеточные суммы II 30, 31
связь с центрированной тетрагональной решеткой I 124
упаковочный множитель I 94
уровни свободных электронов в ней I 167
условная ячейка I 85
элементы с этой решеткой I 82
ячейка Вигнера — Зейтца I 86
Гранецентрированная ромбическая решетка I 125
Граница зерен II 253
Граница кручения II 255
Граничные условия I 46
Борна — Кармана (периодические) для блоховских электронов I 142
— — в методе сильной связи I 183 (с)
— — для линейной цепочки II 59
— — для свободных электронов I 46
— — для спиновых волн II 319 (с)
для газа свободных электронов I 46
на поверхностях I 368
Группа *см.* Пространственные группы; Точечные группы
Дальнодействующее взаимодействие и колебания решетки II 68 (с), 76
— — — в ионных кристаллах II 170—173
— — — в металлах II 139
и работа выхода I 354
и решеточные суммы II 34—37.
См. также Кулоновский потенциал
Двойникование II 250 (с), 254

Двойной слой на поверхности I 357, 358
Двоякопреломляющие кристаллы I 390
Двухвалентные металлы I 298—300
Двухжидкостная модель II 351
Дебаевская температура (Q_D)
для некоторых элементов II 88
зависимость от температуры II 87, 88
щелочно-галоидных кристаллов II 87
Дебаевская частота ω_D II 86
— — сравнение с энергией Ферми II 155
Дебаевский волновой вектор (k_D) II 85, 86
— — — соотношение с фермиевским волновым вектором II 86 (с)
Де-Бройля длина волны I 47
— — — численная связь с энергией электронов I 365
Дельта-символ Кронекера I 96
Дефекты в кристаллах II 233—258
границы зерен, II 255
двумерные II 233, 254, 255
дефекты упаковки II 254
дислокации II 247—255
и проводимость ионных кристаллов II 238, 239
и процесс намагничивания II 335
и центры окраски II 239—243
как рассеивающие центры I 218, 314
магнитные примеси II 302—304
отжиг II 238
смешанные, Френкеля и Шоттки II 256
термодинамика линейных и двумерных дефектов II 237, 238
термодинамика точечных дефектов (Френкеля, Шоттки или смешанных) II 234—238, 256
точечные, линейные и двумерные II 233
Френкеля II 237
Шоттки II 234
См. также Дислокации; Центры окраски Деформационное упрочнение II 253
Деформационный двойник II 254
Джоулево тепло I 41, 254 (с)
Диамагнетизм
атомный (ларморовский) II 263—268
— в ионных кристаллах II 264
— в твердых инертных газах II 264
— сравнение с магнетизмом электронов проводимости в металлах II 284

— — с парамагнетизмом, описываемым законом Кюри II 284
в легированных полупроводниках II 282
идеальный (эффект Мейснера) II 342, 345, 353
Ландау II 280
См. также Восприимчивость; Эффект де Гааза — ван Альфена
Динамика решетки *см.* Колебания решетки
Динамическая матрица II 67
для кристалла с г. ц. к. решеткой II 77—78
симметрия II 66, 67
Динамический структурный фактор II 383
— — — в гармоническом приближении II 383—335
Дипольное магнитное взаимодействие II 288
и обменное (кулоновское) взаимодействие I 287, 288, 295
и образование доменов II 333—336
размагничивающий фактор II 337
Дипольный момент (электрический) *см.* Пироэлектрические кристаллы; Поляпизуемость; Сегнетоэлектричество
Дислокации II 233, 247—255
вектор Бюргерса II 250—252
винтовые II 249, 250
в общем случае II 250—252
и границы зерен II 255
и двойникование II 254
и дефекты упаковки II 254, 255
и деформационное упрочнение II 253
и прочность кристаллов II 252, 253
и рост кристаллов II 253, 254
и скольжение II 249, 250
краевые II 249
наблюдение II 254
плотность II 249
упругая энергия II 258.
См. также Дефекты в кристаллах.
Дисперсионная кривая II 61
для линейной цепочки с базисом II 63—65
для моноатомной линейной цепочки со взаимодействием между ближайшими соседями II 60—62
— — — — со взаимодействием между *m* ближайшими соседями II 76
для трехмерной моноатомной решетки Бравэ II 69
для трехмерной решетки с базисом II 71.
См. также Колебания решетки; Фононы
Дисперсионные соотношения (Крамерса —Кронига) I 392
Дифракция рентгеновских лучей I 105—109, II 385, 386

атомный форм-фактор I 116
брэгговские максимумы I 105
брэгговское отражение I 109
влияние колебаний решетки II 49, 386
диффузный фон I 104 (с)
и фононный спектр II 108
как рассеяние частиц II 100, 386
комптоновский фон II 108
метод вращающегося кристалла I 110, 111
метод Лауэ I 110, 111
механизм почти упругого рассеяния I 106 (с)
порошковый метод (метод Дебая — Шеррера) I 111
построение Эвальда I 109
структурный фактор I 113—116
условие Брэгга I 105
фактор Дебая — Валлера II 114, 386
формулировка Брэгга I 105, 106
формулировка Лауэ I 106—108
эквивалентность формулировок Брэгга и Лауэ I 108, 109
Дифракция электронов I 364—366
Диффузионная область (в p — n-переходе) II 225—229
Диффузионные длины II 224, 225
Диффузионный ток II 221
Диэлектрики, отличие от металлов I 72, 226, 227, II 184
— — от полупроводников II 185
Диэлектрическая проницаемость
и коэффициент отражения I 392
ионных кристаллов II 172—174
и оптические моды I 172, 173
и показатель преломления II 157
и проводимость I 390—392
квантовомеханическая форма I 393
ковалентных кристаллов II 177
металла I 33, II 141—144
полупроводников II 200, 201
при высоких частотах II 170
Диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектриков II 181
соотношение Клаузиуса — Моссотти II 166
соотношение Лиддана — Сакса — Теллера II 171, 172
щелочно-галоидных кристаллов II 176
электронного газа I 338—343
— — по Друде I 33
— — по Линдхарду I 342, 343

— — по Томасу — Ферми I 341. *См. также* Поляризуемость
Длина когерентности в сверхпроводниках II 352 (с)
— — и размер куперовской пары II 356
Длина рассеяния II 381
Длина свободного пробега в металлах I 24
— — — выраженная через удельное сопротивление I 65.
См. также Время релаксации
Домены 1 333—336
блоховская доменная стенка II 334, 335
дипольная энергия II 333—335
энергия анизотропии II 335, 336
Донорные примеси II 199. *См. также p — n*-переход; Примеси в полупроводниках; Полупроводники
Доплеровский сдвиг частоты рассеянных волн II 112
Дрейфовая скорость во взаимно перпендикулярных электрическом и магнитном полях I 236
Дрейфовый ток II 221
— член I 319
Дырки I 228—232
и проводимость полупроводников II 185
и статическая проводимость I 252
и термо-э.д.с. I 259
и эффект Холла I 239—240
эффективная масса I 232.
См. также Полуклассическая модель; Полупроводники
Дырочная поверхность I 171
— — в алюминии I 302
— — в свинце I 304
Дырочные орбиты I 233
— — в благородных металлах I 291
Единица Дебая (для дипольного момента) II 183
Жидкий He^3 и триплетное спаривание II 356
Задача многих тел I 331
Закон Блоха $T^{3/2}$ II 322
— — T^6 II 152
Закон Видемана — Франца I 35, 36
в классической теории I 38
в полуклассической модели I 256, 257
в теории свободных электронов I 66
неприменимость в случае неупругого рассеяния I 323
случайный успех I 38, 66
См. также Теплопроводность металлов; Число Лоренца
Закон Грюнайзена *см.* Закон Блоха T^5

Закон Дебая II 85. *См. также* Теплоемкость (решеточная)
Закон действующих масс II 197
Закон Дюлонга и Пти II 54—58
и катастрофа Рэлея — Джинса II 94
квантовые поправки при высоких температурах II 82, 95
нарушение II 57, 58.
См. также Теплоемкость решеточная
Закон излучения Планка II 95
Закон Кюри II 270—272, 284, 325
для свободных ионов и твердых тел II 272—275
и эффективное число магнетонов Бора II 272, 273
поправки к нему II 323—326.
См. также Восприимчивость
Закон Кюри — Вейсса II 326 (с), 332
Закон Ома I 22, 23
Закон равнораспределения энергии I 24
Закон Стефана — Больцмана II 95
Закон Фика II 221 (с)
Закон Фурье I 36
Законы сохранения и приближение времени релаксации I 326, 327
Замораживание орбитального момента II 273
Запрещенная зона I 148
в диэлектриках II 184
в одномерном случае I 155
в полупроводниках II 185
— — измерение II 188—190
— — температурная зависимость II 189, 190
на брэгговских плоскостях I 167, 168
Заряд Зигетти II 173
Заряд электрона, соглашение о знаке I 18 (с)
Затухание ультразвука в сверхпроводниках II 350, 351
— — и поверхность Ферми II 275—277
Зеркальная плоскость I 131
Зеркальное отражение I 105 (с)
Зеркально-поворотная ось I 129
Звук
в классическом газе II 133—135
в металлах II 138—141
— — затухание и поверхность Ферми I 275—277
— — и сверхпроводимость II 350—351
второй II 133—135
и механика сплошной среды II 140 (с)
как длинноволновый предел колебаний решетки II 69

соотношение Бома — Ставера для скорости звука в металлах II 141.
См. также Теория упругости
Зона *см.* Зона Бриллюэна; Зона Джонса; Схема повторяющихся зон; Схема приведенных зон; Схема расширенных зон
Зона Бриллюэна первая I 98, 99
для гранецентрированной и объемноцентрированной решеток I 99
и схема приведенных зон I 149
Зона Джонса I 175
Зона проводимости в металлах I 226
— — в полупроводниках II 184
Зонная структура I 147
вычисление I 195—214
метод ортогонализованных плоских волн (ОПВ) I 209—211
— присоединенных плоских волн (ППВ) I 204—207
— псевдопотенциала I 211—213.
См. также Приближение почти свободных электронов
— сильной связи I 186—188, 193, 194
— — — в некоторых металлах I 283— 312
— — — — — полупроводниках II 190-193
— — — в одномерном случае I 152— 155
— функций Грина (ККР) I 207—209
— ячеек I 199—204
и различие между диэлектриками и металлами I 226
и ферромагнетизм II 299 (с)
щелочно-галоидных кристаллов II 14
Зоны
заполненные I 224—227
сравнение с атомными уровнями I 186, 187
частично заполненные I 226
Зоны Бриллюэна выше первой I 169—172, 177—179
для гранецентрированной и объемноцентрированной кубических решеток I 169, 170
как элементарные ячейки I 169
квадратной решетки I 169—178
d-зоны I 185, 288, 289
p-зоны I 185, 193, 194
s-зоны I 185, 186—188
Излучение черного тела II 94, 95
«Изображение заряда» и работа выхода I 359 (с)
Изотопический эффект II 353 (с)
Импульс Ферми I 49
Инверсионная ось I 129
Инверсия относительно точки I 120, 131

Индексы Миллера I 101, 102
— — в кубических кристаллах I 101
Инертные газы твердые II 21, 22, 28—33
диамагнитная восприимчивость II 264
нулевые колебания ионов II 31, 32
параметр де Бура II 42, 43
параметры Леннарда-Джонса II 29
поляризуемость II 168 теплоемкость II 56.
См. также Гелий твердый; Молекулярные кристаллы
Интеграл Чамберса I 248 (с)
Интегралы перекрытия I 184 (с)
— — и ширина зоны I 188, 189
Инфракрасное поглощение в сверхпроводниках II 350
— — и резонансная линия, отвечающая остаточным лучам II 176
Ион-ионное взаимодействие «голое» и «одетое» II 139
Ионная плазменная частота в металлах II 139
Ионная проводимость II 238—239
Ионная связь II 11, 20
Ионные кристаллы II 9—11
$A^{I}B^{VII}$ (щелочно-галоидные) II 12—15
$A^{II}B^{VI}$ II 17-19
$A^{II}B^{V}$ (промежуточные между ионными и ковалентными) II 19, 20
когезиоаная энергия II 33—39
коэффициент отражения II 175
модель деформируемых ионов II 54, 169, 172
оптические моды II 170—176
оптические свойства II 173—176
остаточные лучи II 176
постоянная Маделунга II 35, 36
проводимость II 238, 239
сравнение с ковалентными кристаллами II 20
устойчивость кристаллической структуры II 43.
См. также Ионные радиусы; Центры окраски; Щелочно-галоидные соединения
Ионные остовы II 5 (с). *См. также* Отталкивание между сердцевинами атомов или ионов; Электроны атомного остова
Ионные радиусы II 15
в соединениях типа $A^{II}B^{VI}$ II 15—19
для щелочно-галоидных соединений II 15—17
сравнение с половиной расстояния между ближайшими атомами в металлах II 23
Ионный микроскоп I 366, 367
«Карманы» электронные и/или дырочные I 172

Катастрофа Рэлея — Джинса II 94
Катион II 12
Квадрупольное взаимодействие в кристаллах с низкой симметрией I 355 (с)
Квазиимпульс
и векторный потенциал I 385
и импульс I 146, 222, II 99, 100, 375, 376
и межзонные переходы I 294
и оптические свойства полупроводников II 189, 190
и процессы переброса II 130
классическая точка зрения на закон сохранения II 111—113
общая теория II 375—380
оператор II 378
сохранение при рассеянии нейтронов II 99, 100, 379, 380
— — фонон-фононном рассеянии II 126, 378, 379
— — электрон-фононном рассеянии II 150, 380
электронов I 146 *См. также* Процессы переброса
Квазихимический потенциал II 232
Квазичастицы (квазиэлектроны) I 348, 349
Квант магнитного потока II 348 (с), 364
Квантование орбит I 271—273
Квантовые кристаллы II 47 (с), 51 (с)
Квантовые эффекты в твердых инертных газах *см.* Нулевые колебания
Кинетическая теория газов в применении к металлам I 18—42
— — — — — к фононам II 127, 128, 133—135
Классический предел I 64—65
Ковалентная связь II 11, 21, 177
в металлах II 22
поляризуемость II 177
Ковалентные кристаллы II 7—9, 21
диэлектрическая проницаемость II 177
поляризуемость II 177
распределение электронного заряда II 8
с полупроводниковыми свойствами II 188, 189
сравнение с ионными кристаллами II 20
Ковалентные радиусы II 19 (с)
Когезионная энергия II 26—44
в ионных кристаллах II 33—39
в твердых инертных газах II 32
Когезия
в ковалентных кристаллах II 39, 40
в металлах, описываемых моделью свободных электронов II 40—44
в твердых инертных газах II 28—33
Колебания решетки

адиабатическое приближение II 53—54
акустическая ветвь II 64—65, 70, 71
взаимодействие излучения с ними II 97— 114
в ионных кристаллах II 157, 170, 173
в металлах II 138—156
— — подробно записанный закон дисперсии II 155
— — соотношения Бома — Ставера II 141
в одномерной моноатомной решетке Бравэ II 58—62, 76
в одномерной решетке с базисом II 62—66, 76, 77
волновые пакеты, II 124
в случае трехмерной моноатомной решетки Бравэ I 66—70
в случае трехмерной решетки с базисом II 70, 71, 77, 78
гармоническое приближение II 50—53
дальнодействующее взаимодействие II 62 (с), 68 (с), 76
дебаевская модель спектра II 85—89, 92—94
динамическая матрица II 68
зависимость частот от объема II 118—121
и ангармонические эффекты II 50, 115—137
и дифракция рентгеновских лучей I 104 (с), 385—386
и диэлектрическая проницаемость металлов, II 141—144
и операторы рождения и уничтожения нормальных мод II 372
и рассеяние электронов I 218, 315, II 149—152
и теория упругости I 71—76
и тепловое расширение II 118—122
и теплоемкость II 54—58, 81—91
и теплопроводность II 123—133
и термо-э.д.с. I 259
и сверхпроводимость II 354
и электросопротивление I 315, II 48, 149—154
квазиимпульс II 111—113, 375—380
квантовая теория II 79, 80, 371—374
классическая теория II 50—78
краткий обзор основных физических следствий II 46—49
определение спектра с помощью рассеяния нейтронов II 97—107, 385
— — — — — рентгеновских лучей 385, 386
— — — — — света II 108—113
оптическая ветвь II 64, 65, 70, 71
особенности ван Хова II 92, 93
особенности Кона II 141
плотность нормальных мод II 92—94
плотность тепловой энергии II 81
поляризация II 68—70, 77, 372, 374
эйнштейновская модель спектра II 89—91, 93

См. также Ангармонические члены; Гармоническое приближение; Модель Дебая; Модель Эйнштейна; Поляризация; Фононы
Компенсированные металлы I 240
коэффициент Холла I 241, 243, 244
магнетосопротивление I 240, 243
Компоненты деформации II 74
Комптоновское рассеяние II 108
Контактная разность потенциалов I 359— 361, 369
— — — метод измерения, предложенный Кельвином I 361. *См. также* Работа выхода
Контактное (фермиевское, сверхтонкое) взаимодействие II 281 (с)
Концентрация носителей в полупроводниках II 194—199, 203—209
в неравновесном *p*— n-переходе II 218, 227
в несобственном полупроводнике II 198, 199
в равновесном p — n-переходе II 217
в собственном полупроводнике II 192, 193
генерация при тепловом возбуждении II 222
координатная зависимость II 229
неосновных II 215 (с), 219, 226 (с)
Координационное число I 83
Корреляционная длина II 329 (с)
Корреляционная энергия I 336. *См. также* Электрон-электронное взаимодействие
Косвенный обмен II 296—297
— — и редкоземельные металлы II 301 (с)
Коэрцитивная сила II 335—336
Коэффициент деполяризации II 164 (с)
Коэффициент диффузии II 221
Коэффициент отражения и действительная диэлектрическая проницаемость II 175
— — и комплексная диэлектрическая проницаемость I 392
Коэффициент Пельтье I 259
Коэффициент прохождения (при прохождении через барьер) I 153
Коэффициент Холла I 28
в двухзонной модели I 243
в сильных полях, полученный в полуклассической модели I 239
знак I 28, 29
квантовые осцилляции в сильном поле I 265
формула Друде I 29
Краевая дислокация II 249. *См. также* Дислокации
Крамерсовское вырождение II 275
Кристаллическая структура
алмаза I 86—88
белого олова I 135
вурцита II 18

гексагональная плотноупакованная I 88—90
определение с помощью рассеяния нейтронов II 100
— — — — рентгеновских лучей I 104
перовскита II 181
хлорида натрия I 91 ,92
хлорида цезия I 92
цинковой обманки I 88, 93
Кристаллические системы I 121—128
гексагональная I 126, 127
иерархия I 128
как точечные группы решетки Бравэ I 121, 123, 127, 128
количество I 121, 122, 127
кубическая I 123
моноклинная I 125, 126
ромбическая I 124, 125
тетрагональная I 123, 124
тригональная I 126
триклинная I 126
Кристаллографические точечные группы I 121, 127—132
количество I 130
кубические I 129
международные обозначения I 127—132
некубические I 130
обозначения Шенфлиса I 129—132
операции симметрии I 128—131
соотношение с кристаллическими системами I 127, 128.
См. также Кристаллические системы
Кристаллы, прочность II 252, 253
— рост II 252—254
Критическая температура магнитного перехода II 309, 316
в теории молекулярного поля и точные значения II 331
в ферромагнетике и величина дипольного взаимодействия II 288 (с)
для антиферромагнетиков II 311
для ферримагнетиков II 311
для ферромагнетиков II 311.
См. также Антиферромагнетизм; Магнитное упорядочение; Ферримагнетизм; Ферромагнетизм
Критическая температура сверхпроводящего перехода II 342
в магнитном поле II 342, 346
предсказания теории БКШ II 359.
См. также Сверхпроводимость
Критическая температура сегнетоэлектрического перехода II 179—181.
См. также Сегнетоэлектричество

Критическая точка II 316 (с), 326—329
гипотеза скейлинга II 327—329
— — вид корреляционной функции II 329 (с)
— — уравнение состояния II 328
критические показатели степени II 314— 316
— — — в теории молекулярного поля II 338
— — — для двумерной модели Изинга II 327
теория молекулярного поля II 329—333, 338
Критический ток II 344
в цилиндрической проволоке II 369
эффект Силоби II 344
Критическое поле (H_c) II 343, 344, 346—348, 349
верхнее (H_{c2}) II 346—348
в сверхпроводниках 1-го рода II 346
в сверхпроводниках 2-го рода II 346—348
нижнее (H_{c1}) II 346, 347
связь со скачком теплоемкости II 368
связь со скрытой теплотой перехода II 368
См. также Сверхпроводимость; Эффект Мейснера
Кубическая кристаллическая система I 123
обозначения точечных групп I 132
связь с тригональной системой I 126.
См. также Гранецентрированная кубическая решетка Бравэ; Объемноцентрированная кубическая решетка Бравэ; Простая кубическая решетка Бравэ
Кулоновский потенциал
и ионная плазма II 139
и когезионная энергия ионных кристаллов II 33—37
и ограничения на концентрацию дефектов II 237
и оптические моды в ионных кристаллах II 170
и поверхностные эффекты I 353
и решеточные суммы II 34, 35
как «клей» для твердых тел II 10
постоянные Маделунга II 35, 36
фурье-образ I 333, 351, 352
экранированный I 341.
См. также Дальнодействующее взаимодействие; Экранирование
Куперовские пары II 354—356
грубый расчет II 369
и бозоны II 355 (с)
размер II 355 (с), 356
Лазеры и определение фононного спектра II 108
Ларморовский диамагнетизм II 263—265

Легирование полупроводников II 210
Лед II 24
Линейная цепочка
двухатомная II 76, 77
и постоянная Грюнайзена II 136
моноатомная II 58—62
с базисом II 62—66
со взаимодействием между *m* ближайшими соседями II 76
Линейная комбинация атомных орбиталей (ЛКАО) *см.* Метод сильной связи
Линейные дефекты II 233. *См. также* Дефекты в кристаллах; Дислокации
Локализованные моменты II 300—304
и минимум электросопротивления II 302— 304
критерий локализации II 301 (с)
Лондоновская глубина проникновения II 353
Магнетоакустическии эффект II 275—277
Магнетон Бора II 261
эффективное число магнетонов Бора II 272—274
Магнетосопротивление I 28
благородных металлов I 71, 292
в двухзонной модели I 243, 244
в компенсированных металлах I 240, 243, 244
и открытые орбиты I 240—242
насыщение I 240
полуклассическая теория I 237—242
поперечное I 28 (с)
проблемы, связанные с теорией свободных электронов I 71
продольное I 28 (с)
теория Друде I 27—31
Магнитная анизотропия
и направления «легкого» и «трудного» намагничивания I 335 (с)
и образование доменов II 335
и спиновые волны II 322 (с), 338
и спиновый гамильтониан II 295
энергия I 335
Магнитная восприимчивость *см.* Восприимчивость
Магнитное взаимодействие II 286—307
в газе свободных электронов II 297—299
в двухэлектронной системе II 289—296, 304-306
дипольное *см.* Дипольное магнитное взаимодействие
и адиабатическое размагничивание II 276, 277
и зонная теория II 299 (с)
и локальные моменты II 300—304
и минимум электросопротивления II 302—304

и модель Хаббарда II 300
и правило Хунда II 265
и принцип Паули II 289
и спин-орбитальная связь II 288
электростатическая природа II 287—290. *См. также* Дипольное магнитное взаимодействие; Магнитное упорядочение; Модель Гейзенберга; Спиновый гамильтониан
Магнитное охлаждение II 276, 277
Магнитное упорядочение II 287, 308—339
в модели Гейзенберга II 316—326
в модели Изинга II 327
и рассеяние нейтронов II 312, 313, 338
и теория молекулярного поля II 329—333
и ядерный магнитный резонанс II 314
критическая температура II 308
отсутствие в одно-и двумерной изотропной модели Гейзенберга II 322
поведение вблизи критической точки II 326—329
типы II 287, 309—311. *См, также* Антиферромагнетизм; Восприимчивость; Критическая точка; Магнитное взаимодействие; Модель Гейзенберга; Теория молекулярного поля; Ферримагнетизм; Ферромагнетизм
Магнитные пики при рассеянии нейтронов II 312, 313
Магнитные примеси в нормальных металлах II 300—304
— — в сверхпроводниках II 341 (с)
Магнитные свойства сверхпроводников *см.* Критическое поле; Сверхпроводимость; Эффект Мейснера
Магнитные сплавы (разбавленные) II 300—302
Магнитный момент
ионов группы железа II 274
классическое определение II 283
локализованный II 300—302
редкоземельных ионов II 273
электронов II 261, 262
эффективное число магнетонов Бора II 272
эффективный II 270
ядерный II 281
См. также Восприимчивость
Магнитный пробой *см.* Пробой магнитный
Магнитострикция I 265
Магноны *см.* Спиновые волны
Макроскопические уравнения Максвелла в электростатическом случае II 158
Макроскопическое электрическое поле II 158
— — — однородно поляризованной сферы II 164, 182
Малоугловая граница зерен II 255

Мартенситное превращение I 94 283
Масса эффективная *см.* Эффективная масса
Междоузельные атомы II 233, 236. *См. также* Дефекты в кристаллах
Международные обозначения кристаллографических точечных групп I 131, 132
Межзонные переходы I 221
и диэлектрическая проницаемость 1 393
и рекомбинация в полупроводниках II 223
и электропроводность I 254
непрямые I 294 (с)
порог II 294
прямые I 294 (с)
условие отсутствия в полуклассической модели I 222, 223, 387—389
Металлическая связь II 11, 20 Металлы, отличие от диэлектриков I 72, 226, 227, II 184
Металлы с «почти свободными электронами» («простые») I 157, 306, 307
Метод Борна — Оппенгеймера *см.* Адиабатическое приближение
Метод вращающегося кристалла I 110, 111
— — — построение Эвальда I 112
Метод Дебая — Шеррера (порошковый метод) I 111—113
— — — построение Эвальда I 112
Метод дифракции медленных электронов I 364-366
Метод Кельвина I 361, 362
Метод Корринги — Кона — Ростокера (ККР) (метод гриновских функций) I 207—209
— — — — сравнение с методом присоединенных плоских волн (ППВ) I 208
Метод Лауэ I 110
— — построение Эвальда I 111
Метод ортогонализованных плоских волн I (ОПВ) 209—211
в применении к некоторым металлам I 283—306
и приближение почти свободных электронов I 211
и псевдопотенциал I 211
Метод присоединенных плоских волн (ППВ) I 204—207
Метод псевдопотенциала I 211—213
сопоставление с методом ортогоналилованных плоских волн I 211, 212
— с приближением почти свободных электронов I 211—213
Метод сильной связи I 180—194
аналогия с теорией колебаний решетки II 65 (с)
в решетках с базисом I 190
зоны p-типа I 193, 194
зоны n-типа I 186—188
и переход Мотта I 191
и переходные металлы I 306
и приближение почти свободных электронов I 184 (с)

несостоятельность 191, 309
учет спин-орбитальной связи I 190, 191
Метод Томаса — Ферми I 339—342
волновой вектор I 341—342
диэлектрическая проницаемость I 341
и метод Линдхарда I 339, 342, 343
нелинейный I 341
См. также Диэлектрическая проницаемость; Экранирование
Метод ячеек I 199—204
— — трудности I 202
Методы гриновских функций (в квантовой теории поля) I 331
и сверхпроводимость II 342
и теория ферми-жидкости I 349
и фононы в металлах II 145 (с)
и экранированное обменное взаимодействие I 344
Механический эквивалент теплоты II 56 (с)
Минимум электросопротивления II 302—304
Многогранник Вороного I 85 (с)
Многофононный фон II 104
Многофононные процессы и ангармонические члены II 387
Модель Андерсона II 302
Модель Гейзенберга II 294—296
анизотропная II 337, 338
высокотемпературная восприимчивость II 323—326
гамильтониан II 296
основное состояние антиферромагнетика II 317, 318, 337
— — ферромагнетика II 316, 317
отсутствие упорядочения в изотропных одномерном и двумерном случаях II 322
спиновые волны в антиферромагнетике II 322
— — в ферромагнетике II 318—323
См. также Магнитное взаимодействие; Спиновый гамильтониан
Модель Дебая фононного спектра II 85—89, 92—94
интерполяционная формула для теплоемкости II 86—89
параметр Грюнайзена II 120
плотность уровней II 92—94
сравнение с моделью Эйнштейна II 89—91 *См. также* Теплоемкость решеточная
Модель деформируемых ионов (в ионных кристаллах) II 54 (с), 169, 173
Модель Друде I 17—42
недостатки, обусловленные классической статистикой I 34, 40, 44, 70
основные предположения I 18—22
Модель Изинга II 327

— — и фазовый переход порядок — беспорядок I 310 (с)
Модель Кронига — Пенни I 155
Модель Хаббарда II 300
— — для молекулы водорода II 305, 306
Модель Эйнштейна для фононного спектра II 89-91
плотность уровней II 93
формула для теплоемкости II 90
Модуль всестороннего сжатия I 52, 53
для некоторых металлов I 53
для свободных электронов I 53
для твердых инертных газов II 32, 33
щелочно-галопдных соединений II 38
Молекула водорода II 289—296
— — в модели Хаббарда II 305, 306
Молекулярные кристаллы II 9
межмолекулярное взаимодействие II 21, 22, 28—30
химическая связь в них II 28—33. *См. также* Инертные газы твердые
Моноатомная решетка Бравэ I 87
Моноклинная кристаллическая система I 125, 126
МТ-потенциал I 203
Мультиплет II 267
Мультиплетность II 267
Мультипольное разложение I 354
Мягкие моды II 83 (с)
— — в сегнетоэлектриках II 181
Мягкое рентгеновское излучение и измерение ширины зоны I 335
— — — и приближение независимых электронов I 345 (с)
Наклонная граница II 255
Намагниченность (плотность магнитного момента) II 259—260
Намагниченность насыщения II 318
в парамагнетике II 271
в ферромагнетике II 318
Направления кристаллографические, правила их обозначения I 102, 103
Напряжение Холла I 27
Невырожденные полупроводники II 195. *См. также* Полупроводники
Незатухающие токи II 344
возможность разрушения II 365 (с)
теория II 364, 365 *См. также* Сверхпроводимость
Нейтроны холодные (тепловые) II 106
взаимодействие с электронами II 98 (с)
соотношение между энергией и импульсом II 97, 98
— — — — — сравнение с фотонами II 98 Нелокальные эффекты *см.*
Предположение о локальности

Неоднородные полупроводники *см.* Полупроводники
Неосновные носители II 215 (с), 219
координатная зависимость концентрации II 229
токи II 228, 229
См. также p — n-переход; Полупроводники
Непрямые оптические переходы II 190
Несимморфные пространственные группы I 134
Несобственные операции I 132
Несобственные полупроводники II 186
— — концентрация носителей II 198, 199
Неупорядоченные сплавы I 207 (с), 310, 311
Неупругое рассеяние и закон Видемана —Франца I 322, 323
Нижнее критическое поле II 346
Номер зоны I 145 (с), 146
— — для почти свободных электронов I 153
Нормальная ферми-система I 349
Нормальные моды гармонического кристалла II 58 *См. также* Гармоническое приближение;Колебания решетки; Фононы
Нормальные процессы II 129
и процессы переброса II 119
и термодинамическое равновесие II 130
Нулевые колебания ионов II 45, 47
вклад в плотность тепловой энергии II 82
и неадекватность классической теории колебаний решетки II 51 (с)
и параметр де Бура II 42, 43
проявление в наиболее легких из твердых инертных газов II 31, 32
Обедненный слой (область пространственного заряда) II 211 *См. также* p — n-переход
Обмен между делокализованными электронами II 296
Обменная энергия I 333—337
— — и когезия в металлах II 41
Обменное взаимодействие II 294
константы II 296
прямое, косвенное, между делокализованными электронами и сверхобмен II 296
Обменный член в уравнении Хартри — Фока I 333
в приближении, использующем одноэлектронный потенциал I 336
его экранирование I 343, 344, II 144
— — и магнетизм электронов проводимости II 299
Обозначения Шенфлиса для кристаллографических точечных групп I 129—131
Обратная решетка I 95—103
для гранецентрированной кубической решетки Бравэ I 97
для объемноцентрированной кубической решетки Бравэ I 98

для простой кубической решетки Бравэ I 97, 103
для решеток с базисом I 96 (с)
для ромбоэдрической (тригональной) решетки Бравэ I 103
доказательство того, что она является
решеткой Бравэ I 95
и индексы Миллера I 101, 102
и решетка, обратная к ней I 97
объем примитивной ячейки I 98, 103
построение основных векторов I 96
См. также Атомные плоскости; Зоны Бриллюэна; Решетки Бравэ
Объемноцентрированная кубическая решетка Бравэ I 79—81
зоны Бриллюэна выше первой I 169, 170
как простая кубическая решетка со структурным фактором I 114
координационное число I 83
основные векторы I 81
первая зона Бриллюэна I 99
решетка, обратная к ней I 98
решеточные суммы по обратным степеням II 31
связь с центрированной тетрагональной решеткой Бравэ I 124
упаковочный множитель I 94
условная ячейка I 85
химические элементы I 82
ячейка Вигнера — Зейтца I 86
Объемноцентрированная ромбическая решетка Бравэ I 125
«Одетые» ионы II 142
и диэлектрическая проницаемость металлов II 142—144
ион-ионное взаимодействие II 139
Одноэлектронный потенциал I 139, 195, 329, 330
влияние поверхности на него I 354—357
учет обмена с помощью одноэлектронного потенциала I 336 *См. также*
Уравнения Хартри; Уравнения Хартри — Фока
Олово, белое и серое I 304 (с), II 188
Оператор трансляции I 140
— — выраженный через оператор импульса II 377
Операторы рождения и уничтожения в случае осциллятора II 371
— — — — фононов II 372
Операции группы симметрии для решетки Бравэ I 120, 121
Определение фононного спектра из оптических данных II 108—111
Оптические моды II 64, 70, 71
в ионных кристаллах II 170—176
в моделях Дебая и Эйнштейна II 89
и акустические моды II 65
и рамановское рассеяние II 109 *См. также* Колебания решетки; Фононы

Оптические свойства I 293, 390—393
алюминия I 302—303
благородных металлов II 295—297
бриллюэновское рассеяние II 109
ионных кристаллов II 173—176
и приближение независимых электронов I 345 (с)
металлов I 31—34, 293—296
полупроводников II 189, 190
рамановское рассеяние II 109
щелочных металлов I 294—296
Орбитальный момент, замораживание II 273
Орбиты блоховских электронов в магнитном поле I 232—237
дырочные I 233
квантование I 271—273
открытые I 235
— в благородных металлах I 291, 292
— и магнетосопротивление I 240—242
период I 234—236
соотношение между ними в k- и r-пространстве I 234 *См. также* Полуклассическая модель; Экстремальные орбиты
Основные векторы решетки I 77
— — — алгоритм построения I 94
Основные носители тока II 219
Особенности ван Хова I 152, 156
в фононной плотности уровней II 92, 93
в электронной плотности уровней I 156
— — — — в модели почти свободных электронов I 176, 177
Особенности Кона II 141
Остаточное сопротивление II 302
Остаточные лучи II 176
Осцилляции Рудермана — Киттеля I 343
Осцилляции Фриделя I 343
Ось (поворота) I 128, 129
Ось c в гексагональных системах I 88
— — в тетрагональных системах I 124
Отжиг II 238
Отношение *c/a*
для гексагональной плотно-упакованной кристаллической структуры I 89
для решетки, обратной к гексагональной I 98
«идеальное» I 90
Отражение брэгговское I 109
зеркальное I 105 (с), 106 (с)
относительно плоскости I 120 (с), 129

порядок I 106
Отталкивание между сердцевинами атомов или ионов II 11, 27
в ионных кристаллах II 33
в случае потенциала Леннарда-Джонса II 28, 29
и поляризуемость ионных кристаллов II 168
и фононы в металлах II 154
потенциал Борна — Майера II 39
Парамагнетизм II 268—275
Ван Флека II 269
в легированных полупроводниках II 282
закон Кюри II 270—275
Паули II 277—280
— влияние электрон-фононного взаимодействия II 280 (с)
— — электрон-электронного взаимодействия II 285
— восприимчивость II 279
— температурные поправки II 285
сравнение с диамагнетизмом в металлах и ларморовским диамагнетизмом II 284 *См. также* Восприимчивость; Закон Кюри; Правила Хунда
Параметр Грюнайзена II 120—122, 136
в модели Дебая II 121
для щелочно-галоидных кристаллов II 122
См. также Тепловое расширение
Параметр де Бура II 42, 43
Параметр порядка (в теории сверхпроводимости) II 362
аналогия с теорией ферромагнетизма II 362 (с)
См. также Теория Гинзбурга — Ландау
Перекрытие зон I 152, 227
Переход диэлектрик — металл (переход Мотта) I 191
— — — в модели Хаббарда II 300
Переход порядок — беспорядок I 310 (с)
p — n-переход II 210—232
вольт-амперная характеристика II 220
выпрямляющее действие II 217—220, 225— 230
дрейфовый ток II 221
диффузионная область II 225-228
— — поля в ней II 232
диффузионный ток II 221
изгиб зон II 214
изготовление II 210, 211
концентрация неосновных носителей II 217, 229
— носителей равновесная II 212—217
— — неравновесная II 227
обедненный слой (область пространственного заряда) II 210—217, 225—231

— — в равновесном случае II 212—217
— — размеры в неравновесном случае II 218
— — — в равновесном случае II 216, 217
— — токи в нем II 225—227, 232
обратное смещающее напряжение II 225
однородная область II 226—229
падение потенциала в неравновесном случае II 218
— — в равновесном случае II 213—217
плотность заряда в неравновесном случае II 218
— — в равновесном случае II 217
ток генерации II 219, 225, 230
ток насыщения II 220, 225
ток неосновных носителей II 228, 220
ток рекомбинации II 219
— — связь с током генерации II 219
См. также Полупроводники
Переходные металлы
магнитный момент ионов II 276
теплоемкость II 721
Переэкранировка II 145
Периодические граничные условия *см.* Граничные условия
Периодические функции, разложение по плоским волнам I 376—378
— — теорема Грина I 386
Периодический потенциал I 139, 140, 195, 196, 329, 330.
См. также Уравнения Хартри; Уравнения Хартри — Фока
Пироэлектрические кристаллы II 162 (с), 177—179
— — симметрия II 179
Плавление II 47
Плавный переход II 212
Плазменная частота I 33
ионная II 139
и оптические свойства металлов I 33—35, 293
численные формулы I 372
Плазменное колебание (плазмой) I 34
поверхностное I 42
способы наблюдения I 35
Пластическая деформация II 248
Плоские волны I 47
решеточная сумма I 380, 381
сумма по первой зоне Бриллюэна I 380
Плоскость скольжения I 121 (с), 134
Плотная упаковка сфер I 88—91
и гексагональная плотноупакованная структура I 89—90

и гранецентрированная кубическая структура I 92
и другие структуры I 90, 91
упаковочный множитель I 94
Плотность заряда в щелочно-галоидных кристаллах II 13
— — вблизи поверхности кристалла I 358
Плотность нормальных мод *см.* Плотность уровней (фононных)
Плотность поляризации II 158
Плотность потока тепла I 255
Плотность уровней (в k-пространстве) I 48, 143
Плотность уровней (фононных) II 92—94
в модели Дебая II 93
— — Эйнштейна II 93
Плотность уровней (электронных) в двумерном случае I 67
в двухзонной модели для почти свободных электронов I 176
в переходных металлах I 307, 308
в полупроводниках II 196, 198, 202. 208
в редкоземельных металлах I 308. 309
для блоховских электронов I 149—152, 155
для свободных электронов I 57, 58
и парамагнетизм Паули II 277, 278
и спин электрона I 149 (с)
и теплоемкость I 60
особенности ван Хова I 152, 156
особенности в сильном магнитном поле II 273, 274
поправка за счет фононов II 146
Плотность электрического тока I 22
Поверхностные плазмоны Т 42
Поверхностные поправки к одноэлектронному потенциалу для бесконечного образца I 353
Поверхностные уровни I 366—370
и теорема Блоха I 368
теория почти свободных электронов I 369, 370
Поверхность Ферми I 148, 149
алюминия I 301
бериллия I 300
благородных металлов I 289—292
вблизи брэгговских плоскостей I 168
в приближении свободных электронов *см.* Сфера Ферми
в схеме повторяющихся зон I 149
— — приведенных зон I 149
— — расширенных зон I 166
значение I 264
определение I 264—281

построение в приближении почти свободных электронов I 168—172, 174, 178, 179
Поверхность свинца I 304
щелочных металлов I 285
экстремальные площади сечений I 267
Повороты и упругая энергия II 73
Подвижность II 185 (с), 221. 222
Подрешетки магнитные II 309. *См. также* Антиферромагнетизм
Показатель преломления II 157
— — соотношения Крамерса — Кронига I 392
См. также Диэлектрическая проницаемость
Поле Холла I 28
Поливалентные металлы I 298—310
зонная структура переходных металлов I 306—308
— — простых металлов I 298—306
— — редкоземельных металлов I 308—310
Поликристаллическое состояние I 76 (с)
— — и дифракция рентгеновских лучей I 111
Полуклассическая модель I 216—244
в случае постоянного магнитного поля I 232, 233
— — — электрического поля I 227, 228,244
высокочастотная электропроводность I 252—254
гамильтониан I 385
и движение во взаимно перпендикулярных электрическом и магнитном полях I 236, 237
и дырки I 228—232
и заполненные зоны I 224—227
и квантование орбит I 270—273
и магнетосопротивление I 237—244
и модель свободных электронов I 216, 217
и неоднородные полупроводники II 212
— — — возможная неприменимость II 212
и примесные уровни в полупроводниках II 201, 202
и теплопроводность I 254—257
и термоэлектрические эффекты I 257—260
и типы носителей I 221, 222
и экситоны II 245, 247
и эффект Холла I 237—241
пределы применимости I 222, 223, 253, 387—389, 393
статическая электропроводность I 151, 152
— — в постоянном магнитном поле I 260, 262, 263
теорема Лиувиля I 225, 385
теория явлений переноса I 245—263

уравнения движения I 221
базовое пространство I 225
См. также Блоховские электроны; Орбиты
Полуметаллы I 304, 305
и полупроводники I 304 *(с)*
теплоемкость I 307 (с)
эффективная масса носителей тока I 206 (с)
Полупроводники II 184—232
валентные зоны II 185
время рекомбинации II 223 *(с)*
вырожденные II 195
генерация носителей II 222
диамагнетизм (в легированных полупроводниках) II 282
дифференциальная термо-э. д. с. II 186
диффузионная длина II 224
закон действующих масс II 197
запрещенная зона (энергетическая щель) II 184—186
— — измерение ширины II 189, 190
— — температурная зависимость II 189
зонная структура II 190—193
— — антимонида индия II 192, 193
— — германия II 192, 193
— — кремния II 191, 192
зоны проводимости II 184
и диэлектрики II 185
и полуметаллы I 304 (с)
концентрация носителей II 194 —199, 205—207, 209
коэффициент диффузии II 221
легирование II 210, 211
невырожденные II 195
— явления переноса II 207
несобственные II 186
— концентрация носителей II 198, 199
носители тока неосновные II 215 (с), 219
— — основные II 219
оптические свойства II 189, 190
парамагнетизм (в легированных полупроводниках) II 282
p — n-переход II 211
плотность уровней II 184, 196, 208
— — при наличии примесей II 202
подвижность носителей тока II 185 (с), 221, 222
полуклассическая модель II 212
полярные II 189

примеси *см.* Примеси в полупроводниках
проводимость II 185—187
рекомбинация носителей II 222
собственные II 186
— концентрация носителей II 197, 198
сопротивление II 185—188
n-типа II 199
p-типа II 199
уровень Ферми II 195 *(с)*
фотопроводимость II 186
химический потенциал II 195, 197—199
— — и энергия Ферми I 149 (с), II 195 (с)
циклотронный резонанс II 193, 194. 208
электрохимический потенциал II 213, 214
Поляризация колебаний решетки II 67
в решетке с базисом II 372—374
и рассеяние нейтронов II 104 (с), 385
и симметрия решетки II 77
продольная и поперечная II 70
Поляризуемость II 166—176
атома водорода II 182
атомная II 166—168
атомов инертных газов II 168
и диэлектрическая проницаемость (соотношение Клаузиуса — Моссотти) II 166
ионов галогенов II 168 ионов щелочных металлов II 168
ковалентных кристаллов II 177—179
модель деформируемых ионов II 169, 173
связи II 177
смещения II 166, 168—170
См. также Диэлектрическая проницаемость
Поляритон II 174
Полярные кристаллы II 179 (с)
Полярные полупроводники II 180
Поляроны II 243, 244
Порошковый метод (метод Дебая — Шеррора) I 111—113
— — построение Эвальда для него I 112
Постоянная Больцмана I 38
— — точное численное значение I 371
Постоянная Маделунга II 35, 36
Постоянная решетки I 85
гексагональной плотноупакованной структуры I 89
о.ц.к. и г.ц.к. моноатомной решетки Бравэ I 82

ромбических кристаллов I 135
ромбоэдрических (тригональных) кристаллов I 135
структуры алмаза I 88
хлорида натрия I 92
хлорида цезия I 92
цинковой обманки I 93
тетрагональных кристаллов I 135
Построение Эвальда I 109
в методе вращающегося кристалла I 112
в методе Лауэ I 111
в порошковом методе I 112
Потенциал Борна — Майера II 39
Потенциал «6—12» Леннарда-Джонса II 28— 30
— — — параметры для инертных газов II 29
Потенциал решетки *см.* Периодический потенциал
Потенциал ТОкавы I 341
Правила Хунда II 265—268
в применении к ионам переходных металлов II 274
— — к редкоземельным ионам II 273
формула II 283
Правило Колера I 263
Правило Матиссепа I 323, 324
Предел Казимира II 133 (с)
Предположение о локальности I 32, 278, 390
Приближение времени релаксации (τ-приближение) I 21, 246. 247
для общей неравновесной функции распределения I 247—251
и законы сохранения I 327
и локальное сохранение заряда I 261
и правило Матиссена I 323, 324
критика I 313—328
применимость для изотропного упругого рассеяния на примесях и закон Видемана—Франца I 322, 323
сравнение с более общей формулировкой I 318
См. также Столкновения; Уравнение Больцмана
Приближение Гайтлера — Лондона II 293, 304, 305
в модели Хаббарда для молекулы водорода II 305, 306
пределы применимости II 293
формула для величины обменного расщепления в молекуле водорода II 294
Приближение жестких ионов II 168
— — — недостатки II 169, 173
Приближение малой амплитуды колебаний II 50, 115
Приближение независимых электронов I 21, 73, 139, 195

недостаточность в магнитных задачах II 287, 288, 290—294
— в редкоземельных металлах I 309
— в сверхпроводниках II 340
— в электронном газе низкой плотности II 299
— для частично заполненных зон в рамках метода сильной связи I 191
и приближение свободных электронов I 21, 73
обоснование I 344
учет электрон-электронного взаимодействия I 329-337.
См. также Теория фермижидкости; Уравнения Хартри — Фока; Электрон-электронное взаимодействие
Приближение почти свободных электронов I 157—179
аналогия в теории колебаний решетки I 77 (с)
в одномерном случае I 161
геометрический структурный фактор T 173—178
значения энергии вблизи одной брэгговской плоскости I 162—165, 175—178
— — вдали от брэгговских плоскостей I 160
зоны p-типа и s-типа I 161
иллюстрация на примере некоторых металлов, I 283—306
и порог межзонных оптических переходов в алюминии II 302—304
— — — — — в щелочных металлах I 294, 295
и спин-орбитальное взаимодействие I 175
номер зоны I 158
соотношение с методом псевдопотенциала I 211-213
сравнение с обычной теорией возмущений I 159 (с)
теория поверхностных уровней I 366—369
уровни в гранецентрированной кубической решетке I 167
уровни в схемах расширенных, приведенных и повторяющихся зон I 164, 165
Приближение самосогласованного поля (приближение Хартри) *см.* Периодический потенциал
Приближение свободных электронов I 21, 72, 73
в двумерном случае I 67
вигнеровский кристалл II 299
Волна спиновой плотности II 299
диамагнетизм II 280, 281
диэлектрическая проницаемость I 33, 338—343
и взаимодействие между электронами I 329—352
и когезия в металлах II 40—44
и приближение независимых электронов I 21, 73
и щелочные металлы I 284—287
и экранирование I 337—344
квантование уровней в магнитном поле I 270, 271, 281
корреляционная энергия I 336

модель Друде I 17—42
модель Зоммерфельда I 43—69
модуль всестороннего сжатия I 52, 53
недостатки I 70—72
обменная энергия I 334
парамагнетизм I 277—280
— в невырожденном случае I 284
основное состояние, свойства I 45—53
основные формулы I 371, 372
плотность электронов проводимости I 19, 20, 72
— — — выраженная через k_F I 49
плотность энергии основного состояния в отсутствие взаимодействия I 334
— — — — при наличии взаимодействия I 52
— — тепловой I 60
предел высокой плотности I 334
приближение Хартри — Фока I 333—337
теория ферми-жидкости I 344—350
теплоемкость I 60—63
термодинамические свойства I 53—63
уравнение состояния I 52, 68
уровни в г.ц.к. решетке I 167
химический потенциал I 60
Приближение Слэтера для обменного члена I 336
Приближение Хунда — Мулликена II 293 (с)
Примеси
и бесщелевая сверхпроводимость II 341 (с)
и проводимость I 218, 314
и эффект Кондо II 302—304
магнитные II 300—304
упругое рассеяние на них I 320—322
См. также Дефекты в кристаллах
Примеси в полупроводниках
боровский радиус II 201
доноры и акцепторы II 199
и концентрация носителей тока II 195, 196, 198, 199, 205—207, 209
и удельное сопротивление II 187
легирование II 210, 211
населенность уровней при термодинамическом равновесии II 203—206
проводимость за счет примесной зоны II 207
энергия связи II 203
См. также Полупроводники
Примитивная ячейка I 83, 84

объем I 83
— в обратной решетке I 98, 103
Принцип детального равновесия I 321
Принцип Паули I 45, 332 (с)
и инертность заполненных зон I 225 (с)
и классическая динамика электрона I 65
и куперовские пары II 369
и магнитное взаимодействие II 289, 290
и непроницаемость ионов II 11
и основное состояние в приближении свободных электронов I 48
и рассеяние на примесях I 321, 322
и частота рассеяния электрона I 313
и электрон-электронное рассеяние I 345— 348
Принцип соответствия I 272
Пробой Зинера *см.* Пробой электрический
Пробой магнитный I 223
в гексагональных двухвалентных металлах I 300
и спин-орбитальное взаимодействие I 223
и функции Ванье I 193
условия его отсутствия в полуклассической модели I 222, 223, 387—389
Пробой электрический I 223
в неоднородных полупроводниках II 212
и функции Ванье I 193
условия его отсутствия в полуклассической модели I 222, 223, 387—389
Промежуточное состояние в сверхпроводниках II 346 (с)
Простая гексагональная решетка Бравэ I 88
решетка, обратная к ней I 98
связь с ромбической решеткой I 127 (с)
— с ромбоэдрической (тригональной) решеткой I 133 (с)
См. также Гексагональная плотноупакованная структура
Простая кубическая решетка Бравэ I 78
координационное число I 83
примеры химических элементов I 82
решетка, обратная к ней I 97
решеточная сумма I 301
упаковочный множитель I 94
Простая моноклинная решетка Бравэ I 125, 126
Простая тетрагональная решетка Бравэ I 123, 124
Пространственные группы I 120
количество I 127, 133
симморфные и несимморфные I 134
соотношение с точечными группами и решетками Бравэ I 133, 134
эквивалентность I 122 (с)

Пространственные размеры атомных волновых функций I 182
«Простые» металлы (металлы с почти свободными электронами) I 157, 306, 307
Процесс намагничивания II 335, 336
Процессы переброса II 129, 130
вымерзание II 129
и выбор элементарной ячейки II 130
и нормальные процессы II 129
и сохранение квазиимпульса II 129
и теплопроводность II 131—133
и увлечение фононов II 153, 154
и электросопротивление II 152—154
Прочность кристаллов идеальных II 248
— — реальных II 252, 253
См. также Дислокации
Прямая решетка I 95
Прямой обмен II 296, 297
Прямой оптический переход II 190
Пьезоэлектричество II 179 (с)
Работа выхода I 354—359
для неэквивалентных поверхностей I 359
и контактная разность потенциалов I 359—361
и термоэлектронная эмиссия I 362-364
Радиус ионный *см.* Ионные радиусы
Радиус ковалентный II 19 (с)
Разложение Зоммерфельда I 59, 67
— — вывод I 374, 375
Размагничивающий фактор II 337
Размерные эффекты I 280, 281
Рамановское (комбинационное) рассеяние II 49, 109—113
классический подход II 111—113
стоксовы и антистоксовы компоненты II 109
Распределение Бозе — Эйнштейна II 81 (с)
Распределение Больцмана *см.* Распределение Максвелла — Больцмана
Распределение Максвелла — Больцмана I 41, 43, 44
и невырожденные полупроводники II 207, 208
сравнение с распределением Ферми — Дирака I 43—44
Распределение Пуассона I 40, 41
Распределение Ферми — Дирака I 43, 44, 53-55
в пространстве скоростей I 43, 63, 64
вывод I 43, 44, 53—55
классический предел I 68
при термоэлектронной эмиссии I 362, 363
сравнение с распределением Максвелла — Больцмана I 43, 44

Рассеяние
вперед (на малые углы) и температурная зависимость удельного электросопротивления II 152
и незатухающие токи II 364, 365
на магнитных примесях II 302—304
неупругое и неприменимость закона Видемана — Франца I 322, 323
упругое изотропное на примесях I 320-322
электронов, механизмы I 314, 315
электрон-фононное II 149—154
электрон-электронное I 21, 22, 345—348
См. также Ангармонические члены; Бриллюэновское рассеяние; Время релаксации; Дифракция рентгеновских лучей; Приближенно времени релаксации; Рамановское рассеяние; Рассеяние нейтронов; Столкновения
Рассеяние нейтронов II 49, 98—107, 381—385
бесфононное II 100, 384
двухфононное II 103, 104
длина рассеяния II 381
законы сохранения в однофононных процессах II 106, 107
и время жизни фононои II 103, 104
и квазиимпульс II 99, 100, 379, 380
и магнитное упорядочение II 98 (с), 312—314
и определение структуры кристаллов II 100
и поляризация фононов II 104 (с), 385
и спиновые волны II 322, 323
и фактор Дебая — Валлера II 114, 385
когерентное II 97 (с), 381 (с)
магнитные пики II 312, 313
общая теория II 381—385
однофононное II 103, 104
рассматриваемое как волновой процесс II 111—113
Рассеяние света *см.* Бриллюэновское рассеяние; Рамановское (комбинационное) рассеяние
Расширенная зона I 175
Расщепление в кристаллическом поле II 273
Расщепление между триплетным и синглетным состояниями II 290—294
Редкоземельные ионы, эффективное число магнетонов Бора II 273
Редкоземельные металлы, зонная структура I 308—310
, — — косвенный обмен II 301
Ренормализационная группа II 316 (с)
Рентгеновские лучи, энергия I 104
— — — — сравнение с энергией фононов II 108
Решетка I 74, 87 (с)
Решетки Бравэ I 76—87

группа их симметрии I 119, 121, 123
и конечные кристаллы I 78
количество I 127, 128
иетрапсляционная симметрия I 119—137
операции симметрии I 212, 128—131
— — разрешенные углы поворота I 129, 137
определения I 77, 78, 82 (с)
происхождение названия I 122
симметрия относительно инверсии I 136
средних положений в динамической системе II 52
типы I 122—127.
См. также Кристаллические системы; Типы решеток Бравэ
Решетка обратная *см.* Обратная решетка
Решетка прямая I 95
Решетка с базисом I 86, 87
— — — обратная к ней I 96 (с)
Решеточная теплоемкость *см.* Теплоемкость решеточная
Решеточная теплопроводность *см.* Теплопроводность диэлектриков
Решеточные суммы II 31
— — для кулоновского потенциала II 34—37
Ридберг I 50, 371
Род фазового перехода II 180. *См. также* Критическая температура; Критическая точка
Ромбическая кристаллическая система I 124, 125, 135
Ромбоэдрическая (тригональная) решетка Бравэ I 126, 135
решетка, обратная к ней I 103
связь с кубическими решетками Бравэ I 126 (с), 136
Рост кристаллов II 253—254
Сверхобмен II 296, 297
Сверхпроводимость II 340—369
бесщелевая II 341 (с)
вихревые линии II 347—348
длина когерентности II 352
«жесткие» сверхпроводники II 348
идеальный диамагнетизм II 341
изотопический эффект II 359 (с)
и затухание ультразвука II 350, 351
и идеальная проводимость II 345, 352
и инфракрасное поглощение II 350
и поглощение высокочастотного излучения II 349, 350
и триплетное спаривание II 356 (с)
квантование потока II 348 (с), 363, 364
концентрация сверхпроводящих электронов II 351

критическая температура II 342, 343
критический ток II 344
— — в цилиндрической проволоке II» 369
намагниченность II 347
основное состояние II 355
параметр порядка II 362
первого и второго рода II 346—348
промежуточное состояние II 346 (с)
разрушение во внешнем поле II 344. *См. также* Критическое поле
сверхпроводящие элементы II 341
сильная связь II 358, 360
скрытая теплота перехода в магнитном поле II 368
смешанное состояние II 346
теплоемкость низкотемпературная электронная II 368
— связь с величиной критического поля II 360
— скачок II 360—361
теплопроводность II 344, 345
термодинамика II 368
термоэлектрические свойства I 257, II 344, 345, 365 (с)
фазовая диаграмма II 346
эффект Мейснера II 345, 346, 353, 361, 362
эффекты Джозефсона II 365—367
См. также Критическое поле; Куперовские пары; Незатухающие токи; Теория Бардина — Купера — Шриффера; Теория Гинзбурга — Ландау; Туннелирование; Уравнение Лондонов; Энергетическая щель
Сверхтонкое (контактное, фермиевское) взаимодействие II 281 (с)
Свободная энергия (Гельмгольца) I 53, II 117
— — магнитная II 260
Свободный заряд и связанный заряд II 158 (с), I 391
Связывающие состояния II 293 (с)
Связь Рассела — Саундерса II 265
Связь химическая II 10, 11, 21
Сдвиг Найта II 282
Сдвиг (трансляция) решетки Бравэ I 82
Сдвиговая деформация II 240
Сдвиговое напряжение II 249
Сегнетоэлектричество II 179, 180
Сжимаемость адиабатическая и изотермическая II 119. *См. также* Модуль всестороннего сжатия
Сила Лоренца I 27
Силовые постоянные II 54
Сильная связь электронов *см.*. Метод сильной связи

Симметрия относительно инверсии и фурье-компоненты периодического потенциала I 144
Симморфные пространственные группы I 134
Синглетные состояния II 289
Скейлинг II 327—329. *См. также* Критическая точка
Скин-слой, глубина I 278, 282
Скольжение II 249
Скорость блоховских электронов I 147, 380
— — — согласно методу сильной связи I 189
Слэтеровский детерминант I 332
Смешанное состояние в сверхпроводниках II 346—348
— — — — сравнение с промежуточным состоянием II 346
s — d-смешивание (гибридизация) I 185
Смещающее напряжение в p — n-переходе II 219
Собственные полупроводники II 186. *См. также* Полупроводники
Скорость Ферми I 50, 51
Соотношение Бома — Ставера II 141
Соотношение Клаузиса — Моссотти II 166
Соотношение Лиддана — Сакса — Теллсра II 171
в сегнетоэлектриках II 181
и мягкие моды II 181
обобщенное II 183
Соотношение Лоренца II 165
Соотношение Моллво II 257, 258
Соотношение Эйнштейна II 222
в вырожденном случае II 231
вывод на основе кинетической теории II 231
Соотношения Крамерса — Кронига I 392
Соотношения Онсагера I 263
Состояние и уровень I 45 (с)
Сохранение импульса, сравнение с сохранением квазиимпульса II 375, 376. *См. также* Квазиимпульс
Спаривание *см.* Куперовские пары; Теория Бардина — Купера — Шриффера
Спиновая корреляционная функция II 320
вид вблизи критической точки II 329 (с)
— при высоких температурах II 324, 325
Спиновая энтропия II 275—277
Спиновые волны
в анизотропной модели Гейзенберга II 322 (с), 337, 338
в антиферромагнетиках II 322
в ферромагнетиках 318—323
— — и спонтанная намагниченность при низких температурах II 321, 322
наблюдение их II 322, 323

суперпозиция II 320, 321
Спиновые матрицы Паули, алгебраические свойства II 283
Спиновый гамильтониан II 294—296
изотропия II 295
и энергия дипольного взаимодействия II 295
См. также Магнитное взаимодействие; Модель Гейзенберга
Спин-орбитальная связь *см.* Спин-орбитальное взаимодействие
Спин-орбитальное взаимодействие
в двухвалентных гексагональных металлах I 299, 300
в металлах с гексагональной плотноупакованной структурой I 175, 299, 300
в методе сильной связи I 190, 191
в расчетах для почти свободных электронов I 175
и магнитная анизотропия II 295, 335
и магнитное взаимодействие II 288
и магнитный пробой I 223
Спин электрона I 48
— — и плотность уровней I 149 (с)
Сплавы I 310, 311
— разбавленные магнитные I 301, 302
Спонтанная намагниченность II 286, 309
вид при низких температурах в рамках модели Гейзенберга II 321, 322
— — — — в теории молекулярного поля II 330, 331
особенность в критической точке II 315
См. также Ферримагнетизм, Ферромагнетизм
Статическая модель решетки I 74, II 45—49
Стекла, их теплоемкость и теплопроводность I 133 (с)
«Стержни» I 365
Стехиометрические сплавы I 310
Стоксова компонента II 109
Столкновения
блоховских электронов I 218
вероятность I 316—318
влияние неравновесной функции распределения I 316—318
в модели Друде I 21—22
и термодинамическое равновесие I 22, 246
между фононами II 127.
См. также Ангармонические члены; Второй звук
механизмы I 219, 314, 315
с магнитными примесями II 302—304
с немагнитными примесями (упругое) I 320—322
электрон-фононные II 149, 154 *См. также* Время релаксации; Приближение времени релаксации; Рассеяние
Столкновительный член I 319

Структура алмаза I 87, 88
и преобразование инверсии I 136
структурный фактор I 115
угол между связями I 94
упаковочный множитель I 94
Структура белого олова I 135
— вурцита II 18
— графита I 305
— перовскита II 181
Структура типа пчелиных сот I 78
и гексагональиая плотноупакованная структура I 90
как решетка с базисом I 87
Структура хлорида натрия I 91, 92
структурный фактор I 118
у щелочно-галоидных кристаллов II 12
Структура хлорида цезия I 91, 93
— — — у щелочногалоидных соединений II 12
Структура цинковой обманки I 88, 93
ионных кристаллов типа $A^{II}B^{VI}$ II 18, 19
кристаллов соединений типа $A^{III}B^{V}$ II 19, 20
связь со структурой вурцита II 19
структурный фактор I 118
Структурный фактор I 113—116
в двухвалентных металлах I 299
гексагональной плотноупакованной структуры I 117, 118
динамический II 283
объемноцентрированной решетки Брава, рассматриваемой как простая кубическая решетка с базисом I 114
структуры типа алмаза I 115
Сфера Ферми I 49
в г. ц. к. моновалентном металле I 283, 288, 311
в г. ц. к. трехвалентном металле I 301, 302, 311
в г. ц. к. четырехвалентном металле I 172
в о. ц. к. моновалентном металле I 283
в щелочных металлах I 284—287
Сфера Эвальда I 109
Схема повторяющихся зон I 149, 166
— приведенных зон I 149, 166
— расширенных зон I 105, 166
Температура Дебая *см.* Дебаевская температура
Температура Кюри *см.* Критическая температура магнитного перехода; Критическая температура сегнетоэлектрического перехода
Температура Нееля II 314

Температура Ферми I 51, 52
Температура Эйнштейна II 91
Тензор деформации II 72
Тензор проводимости I 243
в гексагональных системах I 260
в кубических системах I 251
Теорема Блоха I 140
доказательства первое и второе I 140, 143
и поверхностные уровни I 366—370
Теорема Бора — ван Левен I 267, II 261 (с)
Теорема Вигнера — Эккарта II 269, 284
Теорема Грина (для периодических функций) I 386
Теорема Лиувилля I 225, 385
— — и вывод уравнения Больцмана I 319 (с)
Теорема Флоке I 140 (с)
Теорема Яна — Теллера II 275
Теория Бардина — Купера — Шриффера (БКШ) II 353—362
возбужденные состояния II 357
и куперовские пары II 354—357
и незатухающие токи II 364
и эффект Мейснера II 361, 362
критическая температура II 358
критическое поле II 359, 360
основное состояние II 355
скачок теплоемкости II 360, 361
теплоемкость (электронная) при низких температурах II 360
энергетическая щель II 357
эффективное взаимодействие II 357. *См. также* Куперовские пары; Сверхпроводимость
Теория возмущений и приближение почти свободных электронов I 159 (с), 161 (с)
— — и электронные уровни в магнитном поле II 262
Теория Гинзбурга — Ландау II 362, 363
вихри II 363 (с)
и уравнение Лондонов II 363
квантование потока II 363, 364
ток II 362
Теория Дебая — Хюккеля I 341 (с)
— — — для обедненного слоя II 231
Теория жидкостей, сравнение с теорией твердых тел I 74
Теория Кондо II 302—304
Теория локального поля II 163—166
Теория металлов Зоммерфельда I 45—69. *См. также* Приближение свободных электронов

Теория металлов Лоренца I 66, II 208 (с)
Теория молекулярного поля II 329—333 вблизи критической точки II 338
восприимчивость II 332, 338
закон Кюри — Вейсса критика ее II 329
низкотемпературная спонтанная намагниченность II 332
определение спонтанной намагниченности II 330, 331
применимость в случае сверхпроводящего перехода II 359 (с), 360 (с)
сравнение критической температуры, полученной в ее рамках, с точным значением II 331
Теория упругости II 71—75
связь с теорией колебаний решетки II 71—75
упругие постоянные II 73—75
— — и ангармонические члены II 116
— — число независимых постоянных для семи кристаллических систем II 74.
См. также Модуль всестороннего сжатия
Теория ферми-жидкости I 344—350
квазичастицы I 348—350
краткий обзор I 350
f-функция I 349, 350
электрон-электронное рассеяние I 345—348
Тепловое расширение II 117—123
и зависимость частот нормальных колебаний от объема II 118, 119
и запрещенная зона в полупроводниках II 189
и параметр Грюнайзена II 120—123
коэффициент теплового расширения II 119, 122, 123
металлов II 122, 123
температурная зависимость II 121, 122
См. также Параметр Грюнайзена
Теплоемкость магнитная
особенность в критической точке II 315, 316
сравнение с решеточной теплоемкостью II 285
Теплоемкость решеточная II 46, 47, 54—58, 81-91
вид при высоких температурах II 82, 83, 95
— при низких температурах II 79, 83—85
в случае *d* измерений II 95, 96
для нелинейного (при малых и) закона дисперсии II 96
модель Дебая II 85—89
модель Эйнштейна II 89—91
— — сравнение с моделью Дебая II 89—91
недостаточность классической теории II 57, 58
общий вид в гармоническом приближении II 81
при постоянном объеме и при постоянном давлении II 56 (с), 119

сравнение с магнитной теплоемкостью II 285
сравнение с электронной теплоемкостью II 91, 155
Теплоемкость электронная
в сверхпроводниках II 348, 349
— — низкотемпературная II 360, 361
— — при сверхпроводящем переходе II 360, 361
— — связь с критическим полем II 368
и плотность уровней I 61
кубический член I 68, 72, II 155
линейный член I 60—63, 72
— — фононная поправка II 147 (с)
несостоятельность классической теории I 39
при постоянном объеме и при постоянной давлении I 62 (с)
сравнение с решеточной II 91, 155
теория в приближении свободных электронов I 56, 59—63
Теплопроводность диэлектриков II 123—133
бесконечная в гармоническом приближении II 124
бесконечная в отсутствие процессов переброса II 131
и колебания решетки II 48
и процессы переброса II 129—133
предел Казимира II 133 (с)
при высоких температурах II 128, 129
при низких температурах II 129—133
сравнение с теплопроводностью металлов I 35, II 124 (с)
Теплопроводность металлов I 36, 45—40
в модели Зоммерфельда I 66
в полуклассической модели I 254—257
в сверхпроводниках II 344, 345
сравнение с теплопроводностью диэлектриков I 35, II 124
формула Друде I 38
См. также Закон Видемана — Франца
Термодинамический потенциал Гиббса I 373
— — — для сверхпроводника II 368
Термодинамическое (тепловое) равновесие и столкновения I 22, 246
— — — локальное I 22, 246
Термомагнитные эффекты I 259 (с), 261
Термоэлектрические эффекты I 39—41, 66, 257—260, 262
— — в сверхпроводниках I 257, II 344, 345, 365 (с)
Термоэлектрическое поле I 39
Термоэлектродвижущая сила (термо-э. д. с.)
дифференциальная I 40, 257—259
в полуклассической модели I 257—259
в сверхпроводниках I 257, II 344, 345, 365 (с)

в теории свободных электронов I 66
и колебания решетки I 259
и эффект Пельтье I 259, 260
и эффект Томсона I 262
недостаточность классической теории I 40
Термоэлектронная эмиссия I 362—364
Тетрагональная кристаллическая система I 123, 124, 135
Типы носителей I 221, 222
Типы решеток Бравэ
базоцентрированная ромбическая I 125
гранецентрированная кубическая I 81, 82
гранецентрированная ромбическая I 125
объемноцентрированная кубическая I 79—81
объемноцентрированная ромбическая I 125
простая гексагональная I 88, 126
простая кубическая I 78
простая моноклинная I 125
простая ромбическая I 125
простая тетрагональная I 123, 124
ромбоэдрическая (тригональная) I 126
триклинная I 126
центрированная моноклинная I 126
центрированная тетрагональная I 124
Ток генерации II 219
— — формулы II 225—230.
См. также p — n-переход
Ток насыщения
в p— n-переходе II 219—225
— — при термоэлектронной эмиссии I 363
Ток рекомбинации II 219
— — связь с током генерации II 219.
См. также p — n-переход
Точечные группы *см.* Кристаллографические точечные группы
Точечные дефекты II 234. *См. также* Дефекты в кристаллах
Трехвалентные металлы I 300—304
Тригональная кристаллическая система I 126, 135
связь с гексагональной системой I 133 (с)
— с кубической системой I 126
Тригональная решетка Бравэ *см.* Ромбоэдрическая решетка Бравэ
Триклинная кристаллическая система I 126
Триклинная решетка Бравэ I 126
Триплетное спаривание в жидком He^8 II 356 (с)
Триплетные состояния II 289

Трубка Ландау I 273, 274
Туннелирование
из нормального металла в сверхпроводник II 349
— — — — и энергетическая щель II 349
между сверхпроводниками нормальное II 366
эффекты Джозефеона II 365—368
электрона в решетке I 190
Увлечение фононов II 153, 154
Угловой момент, способ обозначения II 262
Угол Холла I 31
— — в веществах с открытыми орбитами I 241
Упаковочный множитель I 94
Упругое рассеяние и закон Видемана —Франца II 322, 323
Уравнение Больцмана I 318—328
вариационный принцип I 327, 328
и законы сохранения I 327
обоснование приближения времени релаксации для изотропного упругого рассеяния на примесях I 324—326
решение в приближении времени релаксации I 319, 320
См. также Приближение времени релаксации
Уравнение Лондонов II 351—353
для пластины II 368
и теория Гинзбурга — Ландау II 363
Уравнение Ричардсона — Дашмена I 363
Уравнение состояния диэлектриков II 117— 122
— — — и зависимость частоты нормальных колебаний от объема II 117—121
Уравнения Максвелла в свободном пространстве I 32
— — макроскопические в электростатическом случае II 157—162
Уравнения Хартри I 330
— — вывод из вариационного принципа II 331-351.
См. также Периодический потенциал
Уравнения Хартри — Фока I 343, 344
для свободных электронов I 333—337
и волны зарядовой плотности II 299
и восприимчивость Паули II 285
и «глубина зоны» в приближении свободных электронов I 335
и магнетизм свободных электронов I 334, 335
и теплоемкость I 336
и эффективная масса I 352
одноэлектронные уровни I 349, 350
приближение, использующее одноэлектронный потенциал I 336
Уровень Ферми в полупроводниках II 195 (с).

См. также Химический потенциал
Уровни Ландау для свободных электронов II 270, 271
Условие дифракции рентгеновских лучей
формулировка Брэгга I 105, 106
— Лауэ I 106—108
— — и обратная решетка I 107
— — эквивалентность формулировке Брэгга I 108, 109
Условная элементарная ячейка I 84, 85
— — — для гранецентрированной и объемноцентрированной решеток Бравэ I 87
«Усы» II 254
Фазовое пространство I 225
Фазовый сдвиг I 154
Фактор Дебая — Валлера II 114, 384
g-фактор Ланде II 270, 388
— электронный I 275, II 262
Ферми-газ *см.* Приближение свободных электронов
Фермиевское (контактное, сверхтонкое) взаимодействие II 281
Ферримагнетизм II 310, 311
восприимчивость II 326 (с)
критическая температура (температура Кюри) II 311, 314
отличие от ферромагнетизма II 310, 311, 326 (с)
теория молекулярного поля II 338
Ферромагнетизм II 286, 309—311
восприимчивость II 315, 325, 326, 332, 333
в газе свободных электронов Л 297—299
в зонных теориях II 299 (с)
в модели Гейзенберга II 316—323
гистерезис II 335
домены II 333—336
и дипольное взаимодействие II 288, 333— 337
коэрцитивная сила II 335, 336
критическая температура (температура Кюри) II 286 (с), 311, 314
критические показатели степени II 316 (с)
направления легкого и трудного намагничивания II 335 (с)
отличие от ферримагнетизма II 310, 311, 326 (с)
процесс намагничивания II 335, 336
спиновые волны II 318—323
спонтанная намагниченность при низких температурах II 320—322
теория молекулярного поля II 329—332
энергия анизотропии I 335, 336
См. также Магнитное взаимодействие; Магнитное упорядочение; Спонтанная намагниченность

Флуктуационно-дипольные (вандерваальсовские) силы II 21, 22
в ионных кристаллах II 33
и потенциал Ленварда-Джонса II 28, 29
происхождение II 24, 25
Флюксон II 364
Фононы
акустические II 64, 66, 70
взаимодействие с электронами II 145—154
в ионных кристаллах II 157, 170—173
в металлах II 138—156
волновые пакеты II 124
второй звук II 133—135
времена жизни II 104
дебаевская модель спектра II 85—89, 92, 93
и восприимчивость Паули II 280 (с)
и диэлектрическая проницаемость металлов II 141—144
и запрещенная зона в полупроводниках II 189
и концентрация вакансий II 235, 236, 256
и межзонные переходы I 294
и оптические свойства полупроводников II 189, 190
и плотность тепловой энергии II 81
и рассеяние нейтронов II 104 (с)
и сверхпроводимость II 353, 354
и тепловое расширение II 117—122
и теплоемкость II 81—91
и теплопроводность II 123—133
и ширина линий центров окраски II 242
и электросопротивление II 149—154
и эффективная масса электрона II 145—147, 155, 156
как квантованные нормальные моды II 80
квазиимпульс II 99, 100, 375—380
квантовомеханическое описание II 371—374
краткий обзор основных физических эффектов II 46—49
нормальные процессы II 129
операторы рождения и уничтожения
— — — — для решетки Бравэ II 372
— — — — для решетки с базисом II 373
определение спектра с помощью рассеяния нейтронов II 98—104, 383, 384
— — — — — рентгеновских лучей II 385, 386
— — — — - света II 108—111
оптические II 64, 65, 70—80
особенности ван Хова II 92, 93
особенности Кона II 14

плотность уровней II 92—94
поляризация II 68—71
процессы бесфононные II 100, 384
— 1-фононные II 101, 102
— 2-фононные II 103, 104
— n-фононные II 387
процессы переброса II 129—133
рождение, уничтожение и рассеяние II 125, 126
смещения и импульсы ионов, выраженные через операторы рождения и уничтожения II 372, 373
сравнение с классическим газом II 128 (с), 131 (с), 134, 135
сравнение с фотонами II 80, 94, 95
среднее число в термодинамическом равновесии II 81
столкновения II 126
числа заполнения II 99 (с)
эйнштейновская модель спектра II 89—91, 93
энергия, сравнение с энергией рентгеновских лучей II 108
См. также Ангармонические члены; Гармоническое приближение; Колебания решетки; Модель Дебая; Поляризация; Процессы переброса; Электрон-фононное взаимодействие
Формула Лоренца — Лоренца II 166 (с)
Форм-фактор атомный I 116, 117
Фотоны
соотношение между энергией и импульсом II 97, 98
сравнение нейтронами II 98
— с фононами II 80, 94, 95
Фотопроводимость 1,11 186
Фотоэлектрический эффект
и измерение работы выхода I 362
и поверхности твердых тел I 354
и приближение независимых электронов I 345 (с)
Функции Ванье I 192, 193
область применения I 193
соотношения ортогональности I 194
Функция Бриллюэна 41 271
Функция Ланжевена II 183
Функция распределения
Бозе—Эйнштейна II 82
Максвелла — Больцмана I 43 — 45
неравновесная электронов I 245
— —вычисление в приближении времени релаксации I 247 — 251
— —линеаризация I 250
равновесная электронов I 43—46

скорость изменения за счет столкновений I 317, 318
— — — — в приближении 'времени релаксации I 317, 318
Ферми—Дирака I 43, 45, 54—56
фононов II 81
См. также: Приближение времени релаксации; Распределение Ферми — Дирака; Уравнение Больцмана
Функция Ферми I 56. *См.. также* Распределение Ферми — Дирака
f-функция I 349
Фурье-образ
кулоновского взаимодействия I 333, 351, 352
формулы обращения I 376—378
экранированного кулоновского взаимодействия I 341 3351, 352
Химический потенциал
в собственных полупроводниках II 197, 198
и энергия Ферми I 56, 60, II 195 (с)
квазихимический потенциал II 232
локальный I 246 (с)
— в переменном электрическом поле I 261
температурная зависимость в металлах II 232
термодинамическое рассмотрение I 373
электронного газа при нулевой температуре I 56
электрохимический потенциал I 258 (с), II 213—215
Химический сдвиг II 281
Центрированная моноклинная решетка Бравэ I 125
Центрированная тетрагональная решетка Бравэ I 123, 124
Центры окраски II 239—243
F-центр II 241
— простая модель II 257, 258
F_A-центр II ;243
H-центр II 241
M-центр II 241
R-центр II 241
V_K-центр II 242
ширина линии оптического поглощения II 242
Циклотронная масса I 236, 243
в металлах I 278
в полупроводниках II 193
См. также Эффективная масса
Циклотронная частота I 31
в полупроводниках II 193
численные формулы I 31, 372
Циклотронный резонанс
в металлах I 278—280

в полупроводниках I 278 (с), II 193, 194
Четырехвалентные металлы I 304
Число Авогадро I 19, 63
Число Лоренца I 35, 36
— — теоретическое значение I 66
См. также Закон Видемана — Франца
Ширина зоны
в методе сильной связи I 187
в одномерном случав I 155
для свободных электронов в приближении Хартри — Фока I 335
сравнение s- и d-зон I 306
Щелочно-галоидные соединения II 12—17
дебаевская температура II 86
дефекты II 237, 238
диамагнитная восприимчивость II 264
диэлектрическая проницаемость II 176
зонная структура II 14
ионные радиусы II 15—17
когезионная энергия II 33, 34, 36
модуль всестороннего сжатия II 38
оптические моды II 170—174
параметры Грюнайзена I 122
поляризуемость II 168
постоянные решетки I 92, 93
проводимость II 238
распределение плотности заряда II 13
расстояние между ближайшими соседями II 38
центры окраски II 239—242
частоты оптических фононов II 176
Щелочноземельные металлы I 299
Щелочные металлы
атомные 280
параметры, отвечающие модели свободных электронов I 51
плотность и размер иона I 42—44
постоянные решетки I 82 конфигурации I 283
зонная структура и поверхность Ферми I 284—287
когезия II 40—44
концентрация электронов проводимости в модели свободных электронов I 20
коэффициенты Холла I 30, 287
модуль всестороннего сжатия I 53
оптические свойства I 33, 293—295
парамагнетизм Паули II

потенциалы ионизации II 73
прозрачность в ультрафиолетовой области I 33
сопротивление I 24
теплоемкость I 62
теплопроводность I 36
Экранирование I 337—344, II 142—145
в p — n-переходе II 231
в приближении Хартри — Фока I 343, 344, II 145—147
ион-ионного взаимодействия II 139
и ферромагнетизм электронного газа II 299
Линдхарда I 342, 343
переэкранировка II 146
— и сверхпроводимость II 353, 354
Томаса — Ферми I 340—342
экранированный кулоновский потенциал I 341
— — — осцилляции I 343
Экситоны II 244—247
Ваннье — Мотта II 247
Френкеля II 244
Экстремальные орбиты
в циклотронном резонансе I 279
в эффекте де Гааза — ван Альфена I 267—270, 273
и магнетоакустнческий эффект I 277
и плотность уровней I 273
и эффект Гантмахера I 280, 281
Электрическая индукция II 158, 165
Электрический пробой см. Пробой электрический
Электрическое поле локальное II 163—166
Электрон блоховский *см.* блоховские электроны
Электрон-ионное взаимодействие (статическое)
в модели Друде I 19, 20
и отрицательные энергии Ферми I 356 (с)
См. также Периодический потенциал
Электронная плотность I 19
в ионных кристаллах II 13
в ковалентных кристаллах II 8
в металлах I 20
и классификация твердых тел II 5—11
Электрон-нейтронное взаимодействие (магнитное) II 98 (с)
Электронное сродство II 13 (с)
Электронные уровни атомов, размывшиеся в зоны I 187
Электронный газ I 17—22, 315 (с). *См. также* Приближение свободных
электронов

Электронный g-фактор II 261, 262
Электрон-фононное взаимодействие II 145—154
и магнитная восприимчивость II 280 (с)
и одноэлектронная энергия II 145, 146
и сверхпроводимость II 353, 354
и электросопротивление II 149—154
и эффективная масса электрона II 146, 147
константа связи II 148, 149
Электрон-электронное взаимодействие I 329, 352
в модели Друде I 19—21
в приближении Хартри I 330
в приближении Хартри — Фока I 332—337
и время жизни электрона I 346, 347
и магнитная структура II 286—307
и метод сильной связи I 191
и модель Хаббарда II 300
и парамагнетизм Паули II 284, 285
и периодический потенциал I 138, 195, 330, 331
и принцип Паули I 346—348
и рассеяние I 20, 21, 315, 345—348
и сверхпроводимость II 353—355
и теория ферми-жидкости I 344—351
и энергия основного состояния газа свободных электронов I 334
через фононы II 144, 145
См. также Приближение независимых электронов; Теория ферми-жидкости; Уравнения Хартри — Фока, Экранирование
Электроны атомного (ионного) остова I 18, 115
волновые функции I 197, 198
сравнение с валентными электронами I 197, 198
Электроны валентные *см.* Валентные электроны
Электроны проводимости I 18.
См. также Блоховские электроны; Приближение независимых электронов; Приближение свободных электронов
Электропроводность высокочастотная
в модели Друде I 30, 71
в полуклассической модели I 253
и диэлектрическая проницаемость I 390—393
Электропроводность высокочастотная
и межзонные переходы I 254
квантовомеханический расчет I 253
нелокальная теория I 32
Электропроводность статическая
анизотропия I 71, 251

в неупорядоченных сплавах I 310
в однородном магнитном поле I 260— 262
в полуклассической модели I 253
в полупроводниках II 185, 190 и дырки I 252
закон Блоха T^5 II 192
идеальная, отличие от сверхпроводимости II 345, 352
идеальных кристаллов I 218
ионных кристаллов II 238, 239
и запрещенная зона в собственных полупроводниках II 190
и колебания решетки II 47, 48, 119—154
и площадь поверхности Ферми I 261
и примеси в полупроводниках II 186, 187
температурная зависимость I 71, II 48, 152, 185
Электросопротивление I 22, 23.
См. также Электропроводность
Электростатическое поле однородно поляризованной сферы II 182, 183
— — решетки диполей II 1
Электростатическое приближение II 171 (с), 172 (с), 175 (с)
Электрохимический потенциал I 258
— — в полупроводниках II 213, 214
Элементарная ячейка *см.* Примитивная ячейка; Условная элементарная ячейка
Энергетическая зона I 147. *См. также* Запрещенная зона; Плотность уровней; Ширина зоны
Энергетическая щель (в нормальных материалах) *см.* Запрещенная зона
Энергетическая щель (в сверхпроводящих материалах) II 341
и затухание звука II 350, 351
измеренные значения II 359
и магнитные примеси II 341 (с)
и поглощение электромагнитной энергии II 349, 350
и туннелирование II 349
соотношение с T_c в теории БКШ II 358, 359
Энергия анизотропии II 335, 336
Энергия ионизации атомов щелочных металлов и водорода II 23
— — меди, сравнение с калием I 290 (с)
Энергия основного состояния газа свободных электронов I 334
Энергия связи *см.* Когезионная энергия
Энергия Ферми
блоховских электронов I 148
в полупроводниках I 149 (с)
в приближении свободных электронов I 49, 51
и химический потенциал 1 56, 60, 195 (с)
отрицательные значения I 356
сравнение с дебаевской частотой II 155

См. также Химический потенциал
Энтропия
газа свободных электронов I 67
и незатухающие токи в сверхпроводниках II 345
льда II 24
поток I 254
производство II 254
спиновой системы II 276, 277
Эффект де Гааза — ван Альфена I 265—275
в благородных металлах I 290, 291
в переходных металлах I 308
в щелочных металлах I 284, 285
измерение I 265, 266
и неоднородность магнитного поля I 282
и плотность уровней I 273, 274
и рассеяние I 274, 275
квантование площади орбиты I 271—273
минимальный размер образца I 271 (с)
тепловое уширение I 274
Эффект Гантмахера I 280, 281
Эффект Зеебека I 39, 40, 257 (с)
— — отсутствие в сверхпроводниках I 251
Эффект Мейснера II 345, 346
и теория БКШ II 361, 362
и уравнение Лондонов II 353
См. также Критическое поле; Сверхпроводимость
Эффект Нернста I 259 (с)
Эффект Пельтье I 259
— — отсутствие в сверхпроводниках II 345, 365 (с)
Эффект Риги — Ледюка I 259 (с)
Эффект Силсби II 344
Эффект Томсона I 41, 259, 262
Эффект Холла I 27, 28
в алюминии I 30, 302
в двухзонной модели I 243
в компенсированных материалах I 244
в модели Друде I 27—31
в полупроводниках II 186
в сильных полях в рамках полуклассической модели I 237—241
и знак заряда носителей тока I 28, 29, 239
и концентрация носителей тока I 29, 239, 240
и трудности модели свободных электронов I 70
Эффект Шубникова — де Гааза I 265

Эффект Этингсгаузена I 259 (с)
Эффективная масса
в полуметаллах I 306 (с)
— приближении Хартри — Фока I 352
дырок I 231
и статическая электропроводность I 252
найденная по теплоемкости I 243
тензор I 232, 380, II 191 (с)
теорема I 380
фононный вклад II 145—147, 155, 156
циклотронная (в металлах) I 236, 243
— измерение I 278
Эффективное число магнетонов Бора II 272— 274
Эффекты Джозефсона II 3(15—367
Эффекты пространственного заряда в термоэлектронной эмиссии I 363, 364
Ядерный магнитный резонанс II 281, 282
и антиферромагнетизм II 313, 314
и парамагнетизм Паули II 281, 282
Ячеечная волновая функция, сравнение с атомной I 200, 201
Ячейка *см.* Условная элементарная ячейка; Примитивная ячейка
Ячейка Вигнера — Зейтца I 85, 86
алгоритм построения I 86
в обратном пространстве *см.* Зона Бриллюэна первая
для г.ц.к. и о.ц.к. решеток Бравэ I 86, 94

ГЛАВА 19

КЛАССИФИКАЦИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ
КОВАЛЕНТНЫЕ, МОЛЕКУЛЯРНЫЕ И ИОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ
ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
ИОННЫЕ РАДИУСЫ
СОЕДИНЕНИЯ ТИПА $A_{II}B_{VI}$ И ТИПА $A_{III}B_{V}$
КОВАЛЕНТНЫЕ КРИСТАЛЛЫ
МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КРИСТАЛЛЫ
МЕТАЛЛЫ
ТВЕРДЫЕ ТЕЛА С ВОДОРОДНОЙ СВЯЗЬЮ

В гл. 7 мы обсуждали схему классификации твердых тел, в основу которой положены свойства симметрии их кристаллической структуры. Подобное разбиение на классы очень важно, но в нем находит свое отражение лишь одна характеристика твердых тел — их геометрическая симметрия. Такая схема классификации не в состоянии учесть важные структурные особенности твердого тела, которые сказываются на его физических свойствах, даже если они не влияют на его чисто геометрические свойства. Именно поэтому в каждой из семи кристаллических систем можно обнаружить кристаллы с самыми разными электрическими, механическими и оптическими свойствами.

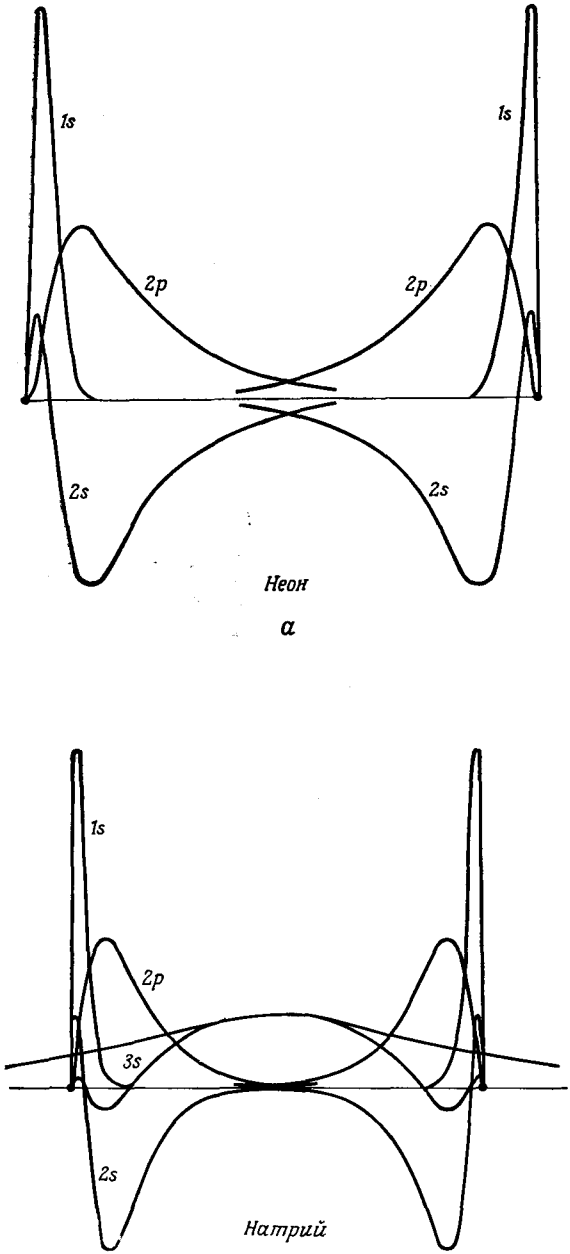
В настоящей главе мы описываем иную, менее строгую классификационную схему, базирующуюся не на симметрии твердых тел, а на их физических свойствах. В основе классификации лежит пространственное распределение валентных электронов [1]).

Валентными электронами определяется одно из самых фундаментальных различий — деление твердых тел на металлы и диэлектрики. Как мы уже видели в гл. 8, различие между металлом и диэлектриком зависит от того, имеются или нет в твердом теле частично заполненные энергетические зоны. В первом случае вещество представляет собой металл, во втором — диэлектрик [2]). В совер-

---

[1]) Как и всюду в книге, мы считаем, что твердое тело состоит из ионных остовов (т. е. ядер и тех электронов, которые столь сильно связаны с ними, что другие ионы и валентные электроны твердого тела не могут существенно изменить их конфигурацию по сравнению с атомной) и валентных электронов (т. е. электронов, распределение которых в твердом теле может существенно отличаться от конфигурации, существующей в изолированном атоме). Как подчеркивалось ранее, деление на электроны остова и валентные электроны носит условный характер. В металлах (и особенно в простых металлах) в качестве валентных обычно достаточно рассматривать лишь электроны проводимости, относя все остальные электроны к жесткому ионному остову. В переходных металлах, однако, иногда весьма существенно рассматривать электроны верхних d-оболочек как валентные электроны, а не как электроны ионного остова. Утверждая, что в основе схемы классификации лежит распределение валентных электронов, мы хотим лишь сказать, что в ней используются те особенности атомной конфигурации электронов, которые претерпевают существенное изменение, когда отдельные атомы соединяются, образуя твердое тело.

[2]) Различие между металлом и диэлектриком зависит также от применимости приближения независимых электронов (или менее строго — от справедливости представления о квазичастицах, излагавшегося в гл. 17).



Фиг. 19.1. Рассчитанные радиальные волновые функции $r\psi$ (r) для неона $[1s^2 2s^2 2p^6]$ $(а)$ и для натрия $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^1]$ $(б)$. (Кривые построены по расчетам Д. Хартри и У. Хартри [1]). Волновые функции изображены для двух центров, расстояние между которыми взято равным наблюдаемому расстоянию между ближайшими соседями в твердом теле (3,1 Å в неоне, 3,7 Å в натрии). В неоне имеется очень слабое перекрытие $2s$- и $2p$-орбиталей. В натрии $2s$- и $2p$-орбитали перекрываются значительно меньше, но перекрытие $3s$-волновых функций оказывается чрезвычайно сильным.

шенных кристаллах при нуле температуры в случае справедливости приближения независимых электронов это совершенно строгий критерий, позволяющий четко различать два типа твердых тел [1]).

Основой выделения двух названных типов твердых тел служит распределение электронов — не в реальном пространстве, а в пространстве волновых векторов. Исходя из распределения электронов в реальном пространстве, нельзя получить никакого достаточно четкого критерия того, будет ли твердое тело металлом или диэлектриком. Можно лишь качественно заметить, что в металлах электроны обычно не столь сосредоточены вблизи ионов, как в диэлектриках. Иллюстрацией может служить фиг. 19.1, где на одной схеме совмещены изображения волновых функций занятых электронных уровней в атомарном натрии и атомарном неоне. Волновые функции отнесены к двум центрам, расстояние между которыми равно расстоянию между ближайшими соседями в кристаллах этих веществ. В натрии плотность электронов остается значительной даже посередине между атомами, тогда как в неоне она оказывается там очень малой. Если попытаться, основываясь на этом, доказать, что неон в твердом состоянии должен быть диэлектриком, а натрий — проводником, то последовательность рассуждений могла бы быть следующей. Значительное перекрытие атомных волновых функций означает (с точки зрения теории сильной связи, см. гл. 10), что зоны должны быть широкими. Это в свою очередь увеличивает вероятность существенного перекрытия зон, что приводит в результате к появлению металлических свойств. Подобные рассуждения, естественно, заставили бы нас вернуться к k-пространству, в рамках которого можно указать единственный вполне удовлетворительный критерий.

КЛАССИФИКАЦИЯ ДИЭЛЕКТРИКОВ

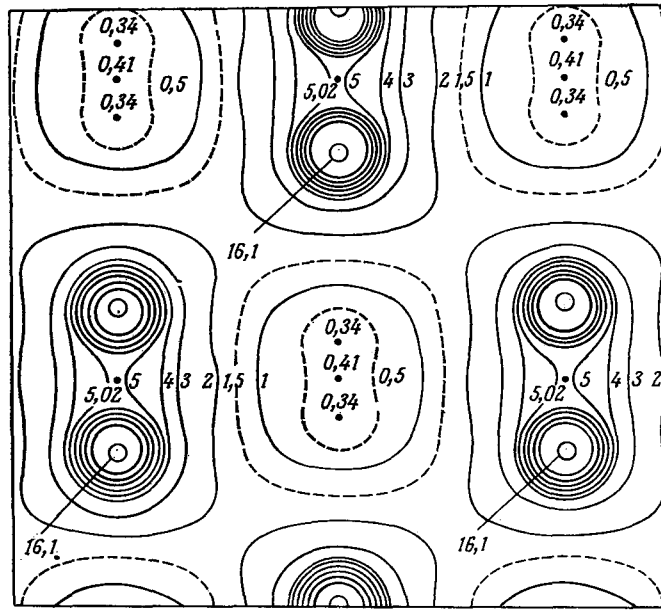
Деление на металлы и диэлектрики основано на распределении электронов в k-пространстве, показывающем, какие из возможных $\mathbf{k}$-уровней заняты, а какие свободны. Однако чрезвычайно полезно провести дальнейшую классификацию самих диэлектриков на основе пространственного распределения электронов. Обычно диэлектрики подразделяют на три вида, отвечающие трем сильно различающимся типам пространственного распределения электронов [2]). Перечисленные ниже типы не допускают строгого определения, и нам встретятся промежуточные случаи, но характерные черты каждого класса легко обрисовать

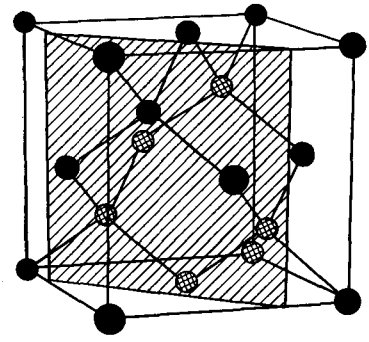
1. ***Ковалентные кристаллы.*** Можно сказать, что пространственное распределение электронов в ковалентных кристаллах принципиально не отличается от имеющегося в металлах, но в k-пространстве отсутствуют частично заполненные зоны. Таким образом, электроны в ковалентных кристаллах не могут быть строго локализованными в окрестностях ионов. С другой стороны, мало ве-

---

[1]) Если температура не равна нулю, то для диэлектриков с очень малой энергетической щелью подобное деление становится менее четким, поскольку тогда в зоне проводимости в результате теплового возбуждения появляются электроны. Такие твердые тела называются собственными полупроводниками. Если в диэлектрике имеются примеси, они также могут поставлять электроны, легко переходящие при тепловом возбуждении в зону проводимости. В результате такое твердое тело оказывается несобственным полупроводником. Типичные свойства полупроводников обсуждаются в гл. 28. В настоящей главе (которая посвящена только идеальным кристаллам при $T = 0$) мы считаем, что все полупроводники представляют собой диэлектрики.

[2]) Поскольку водород занимает во многих отношениях особое положение среди химических элементов, часто в отдельную группу относят твердые тела с водородной связью. Такие твердые тела будут кратко описаны в конце настоящей главы.





Фиг. 19.2. Распределение электронного заряда в плоском сечении условной кубической ячейки в алмазе, согласно данным по дифракции рентгеновских лучей. (Основано на графике, приведенном в книге [2].)

а — кривые постоянной плотности электронов. Числа у кривых указывают значение электронной плотности — количество электронов в 1 Å^3.

б — расположение плоского сечения, изображенного на схеме *а*. Обратите внимание, что в точках, где плоскость сечения пересекает связи между ближайшими соседями, плотность электронов оказывается довольно большой (5,02 электрона на 1 Å^3 по сравнению с 0,34 в областях с наинизшей плотностью). Это характерно для ковалентных кристаллов.

роятно, чтобы ковалентные кристаллы обладали почти однородным распределением электронной плотности в областях между ионами, как это характерно для простых металлов, у которых одноэлектронные волновые функции в этих областях представляют собой почти точно плоские волны. Более вероятно, что в областях между ионами распределение электронов локализуется вдоль ряда предпочтительных направлений, приводя к тому, что химики называют «связями». Примером ковалентного кристалла (называемого также валентным кри-

сталлом) может служить алмаз — диэлектрик, у которого ширина запрещенной зоны составляет 5,5 эВ. В алмазе довольно высока плотность электронов в междоузлиях, причем электроны сосредоточены главным образом вблизи линий, соединяющих каждый ион углерода с четырьмя его ближайшими соседями (фиг. 19.2) [1]). Подобное поведение плотности заряда в областях между ионами представляет собой характерную особенность, отличающую ковалентные кристаллы от двух других типов диэлектриков.

2. ***Молекулярные кристаллы.*** Наиболее известными примерами молекулярных кристаллов [2]) служат твердые инертные газы — неон, аргон, криптон и ксенон [3]). В атомарном состоянии они обладают целиком заполненными электронными оболочками, причем эта чрезвычайно устойчивая конфигурация претерпевает лишь незначительные искажения при формировании твердого тела. С точки зрения зонной структуры инертные газы служат превосходным примером твердого тела с предельно сильной связью: плотность электронов между ионами очень низка и все электроны остаются хорошо локализованными вблизи своих «родительских» ионов. Во многих отношениях теория зонной структуры оказывается совершенно излишней для подобных твердых тел, поскольку в них все электроны можно считать электронами ионного остова [4]). Рассмотрение молекулярных кристаллов должно начинаться с анализа тех малых искажений, которые все же происходят в атомах, когда они объединяются, образуя кристалл.

3. ***Ионные кристаллы.*** Ионные кристаллы, такие, как хлорид натрия, представляют собой химические соединения, образованные металлическим и неметаллическим элементами. Подобно молекулярным кристаллам, ионные кристаллы характеризуются распределением электронного заряда, хорошо локализованным вблизи ионов. Однако в молекулярных кристаллах все электроны остаются вблизи своих «родительских» атомов, тогда как в ионных кристаллах некоторые электроны настолько «отбиваются от своих родителей», что становятся связанными с атомами другого типа. Действительно, ионный кристалл

---

[1]) Химики сказали бы о таком распределении заряда, что здесь имеются четыре углеродные связи. Однако с точки зрения теории Блоха это есть просто некоторое свойство заполненных электронных уровней, приводящее к тому, что плотность заряда

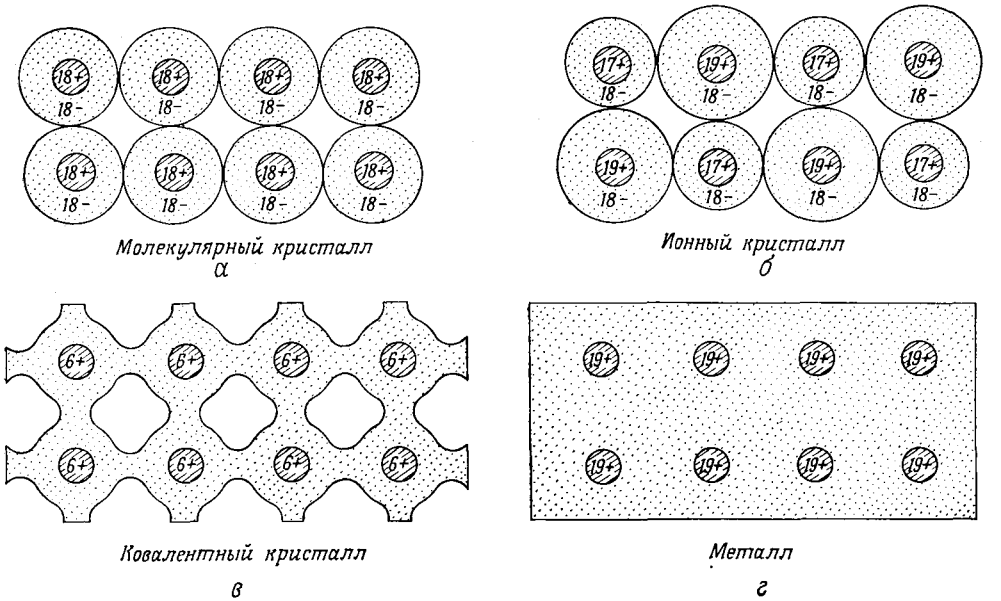
$$\rho(\mathbf{r}) = -e \sum_{\substack{\text{по всем уровням} \\ \text{валентной зоны}}} |\psi(\mathbf{r})|^2$$

достигает существенных значений вдоль определенных направлений вдали от ионов, несмотря на наличие относительно широкой энергетической щели, из-за которой кристалл является диэлектриком.

[2]) Термин «молекулярные кристаллы» указывает на то, что объекты, из которых составлены подобные вещества, мало отличаются от отдельных изолированных молекул. В случае инертных газов такими «молекулами» оказываются в действительности атомы. Однако данную структуру называют все же молекулярным, а не атомным кристаллом, чтобы термин охватывал также такие вещества, как твердые водород, азот и т. д. В этих материалах «строительными элементами» служат молекулы H_2 или N_2, которые в твердом теле сохраняют почти без искажений свою свободную форму. Хотя твердые водород и азот, возможно, в большей степени заслуживают наименование «молекулярных кристаллов», чем твердые инертные газы, их следует считать менее удачными примерами, поскольку в каждой отдельной молекуле распределение электронов не локализовано около двух ионных сердцевин. Поэтому если бы в качестве строительных элементов кристалла мы взяли ионные сердцевины, то твердые водород и азот следовало бы считать частично молекулярными и частично ковалентными кристаллами.

[3]) Твердый гелий представляет собой несколько патологический пример молекулярного кристалла из-за очень малой массы атома гелия. Даже при $T = 0$ у него более устойчива жидкая фаза, если только не приложено достаточно большое внешнее давление.

[4]) Расчет уровней в зоне проводимости показал, что, как и следовало ожидать, они лежат на несколько электрон-вольт выше заполненной зоны, в которой размещены восемь валентных электронов.



Фиг. 19.3. Схематическое двумерное изображение распределения электронного заряда в основных типах твердых тел.

Малые кружки изображают положительно заряженные ядра, их окружают области, где плотность электронов достигает существенных значений (но, разумеется, не постоянна).
а — молекулярный кристалл (представленный двумерным «аргоном»);
б — ионный кристалл («хлорид калия»);
в — ковалентный кристалл («углерод»);
г — металл («калий»).

можно рассматривать как молекулярный кристалл, в котором образующими его «молекулами» (их две разновидности) служат не атомы натрия и хлора, а ионы Na^+ и Cl^-. При этом распределение заряда в ионах внутри твердого тела лишь незначительно отличается от того, каким бы оно было в изолированных свободных ионах. Поскольку, однако, локализованные объекты, образующие ионный кристалл, представляют собой не нейтральные атомы, а заряженные ионы, решающую роль здесь играют действующие между ионами огромные электростатические силы, которыми и определяются свойства ионных кристаллов, существенно отличающиеся от свойств молекулярных кристаллов.

На фиг. 19.3 схематически изображено распределение электронного заряда, характерное для трех основных типов диэлектриков.

Очень часто при классификации основное внимание уделяют не пространственному распределению электронов, а так называемым «связям». Эта точка зрения особенно по душе химикам, для которых главное значение при классификации твердых тел имеет вопрос о том, *что* скрепляет их в единое целое. Обе точки зрения тесно соприкасаются между собой, поскольку именно кулоновское притяжение между электронами и атомными ядрами оказывается в конечном счете тем «клеем», который соединяет любое твердое тело воедино. Поэтому характер «связи» критическим образом зависит от вида пространственного расположения электронов. Однако с точки зрения современной физики, и особенно при изучении макроскопических твердых тел, энергия, необходимая для создания данного объекта, отнюдь не является столь фундаментальной характеристикой, какой ее считают химики. Поэтому при описании различных типов диэлектри-

ков мы решили уделить основное внимание не характеру «связей» (что стало традиционным), а пространственному распределению электронов. Для физика «связь» есть лишь одно из многих свойств, на которые сильно влияет вид пространственного распределения электронов.

Следует, однако, иметь представление о терминологии, отвечающей точке зрения химиков. Характеризуя различные способы, с помощью которых электростатическим силам удается скреплять в единое целое твердые тела соответствующего типа, принято говорить о металлической, ионной, ковалентной и водородной связи. Подробнее об энергии связи (называемой также «когезионной энергией») в твердых телах различного типа будет рассказано в гл. 20.

В остающейся части главы мы постараемся более подробно рассмотреть различия между основными классами твердых тел, подчеркивая как полную несхожесть моделей, используемых для описания кристаллов того или иного четко выраженного типа, так и наличие непрерывного перехода от одного класса кристаллов к другому. Мы будем обсуждать весьма упрощенные случаи. Фактически мы опишем ряд моделей, аналогичных по сложности модели Друде для металла. С этих моделей начинается анализ различных типов твердых тел. Некоторые количественные результаты для таких моделей мы получим в гл. 20.

ИОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ

В наиболее простой модели ионного кристалла принимается, что все ионы представляют собой непроницаемые заряженные сферы. Кристалл как целое существует благодаря электростатическому притяжению между положительно и отрицательно заряженными сферами, а их непроницаемость предотвращает возможность коллапса.

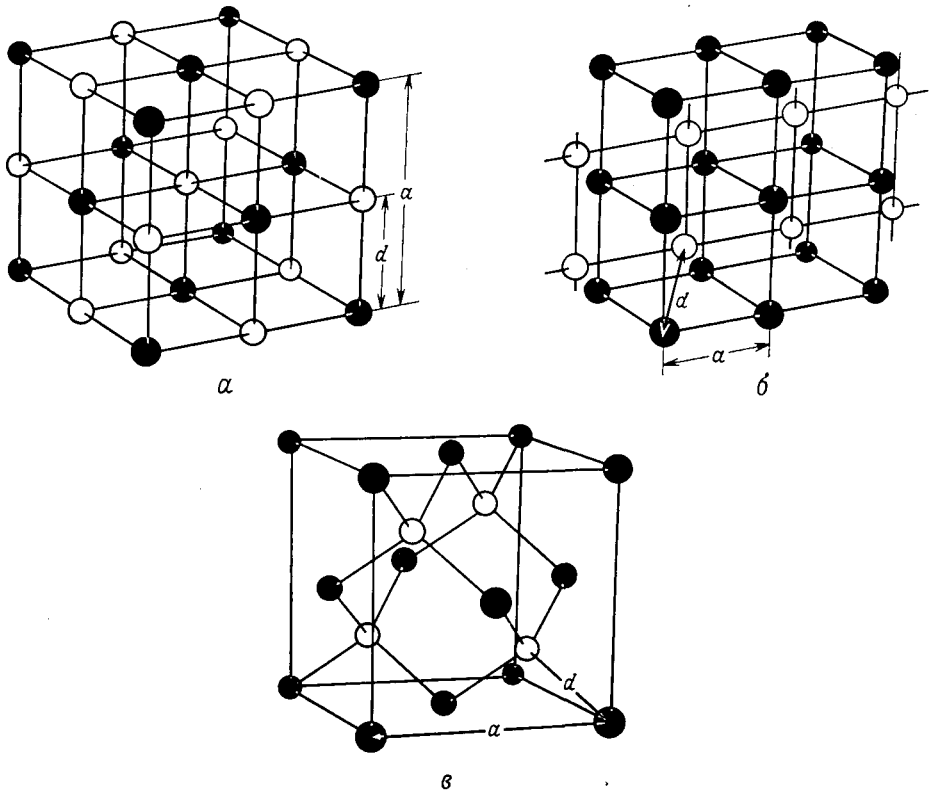
Непроницаемость ионов вытекает из принципа Паули и из того, что ионы в этом случае обладают устойчивыми электронными конфигурациями с заполненными оболочками. Предположим, что два иона приблизились друг к другу настолько, что их распределения электронного заряда начали перекрываться. Тогда, согласно принципу Паули, избыточный заряд, оказавшийся в окрестности иона с приходом другого иона, должен быть размещен на незанятых уровнях. Однако как положительный, так и отрицательный ионы обладают устойчивой электронной конфигурацией типа ns^2np^6 с заполненными оболочками. Это означает, что существует большая энергетическая щель между нижними незанятыми и занятыми уровнями. В результате, чтобы добиться перекрытия распределений заряда, необходимо приложить значительную энергию. Следовательно, когда ионы находятся столь близко друг к другу, что распределения их электронного заряда становятся взаимопроникающими, между ними действуют большие силы отталкивания.

Поскольку в настоящей главе мы хотим получить лишь качественные выводы, нам пока достаточно рассматривать ионы как непроницаемые сферы. Иными словами, мы полагаем потенциал отталкивающей силы равным бесконечности вплоть до некоторого удаления от центра иона и равным нулю при бо́льших удалениях. Подчеркнем, однако, что ионы не являются строго непроницаемыми. При детальных расчетах для ионных кристаллов необходимо использовать менее упрощенный вид зависимости отталкивательного потенциала от расстояния между ионами. (Элементарный пример этого будет приведен в гл. 20.) Помимо того, в более реалистической картине необходимо учитывать, что под влиянием соседей в кристалле нарушается строго сферическая симметрия формы, характерная для ионов в свободном пространстве.

ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ (ИОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА A_IB_{VII})

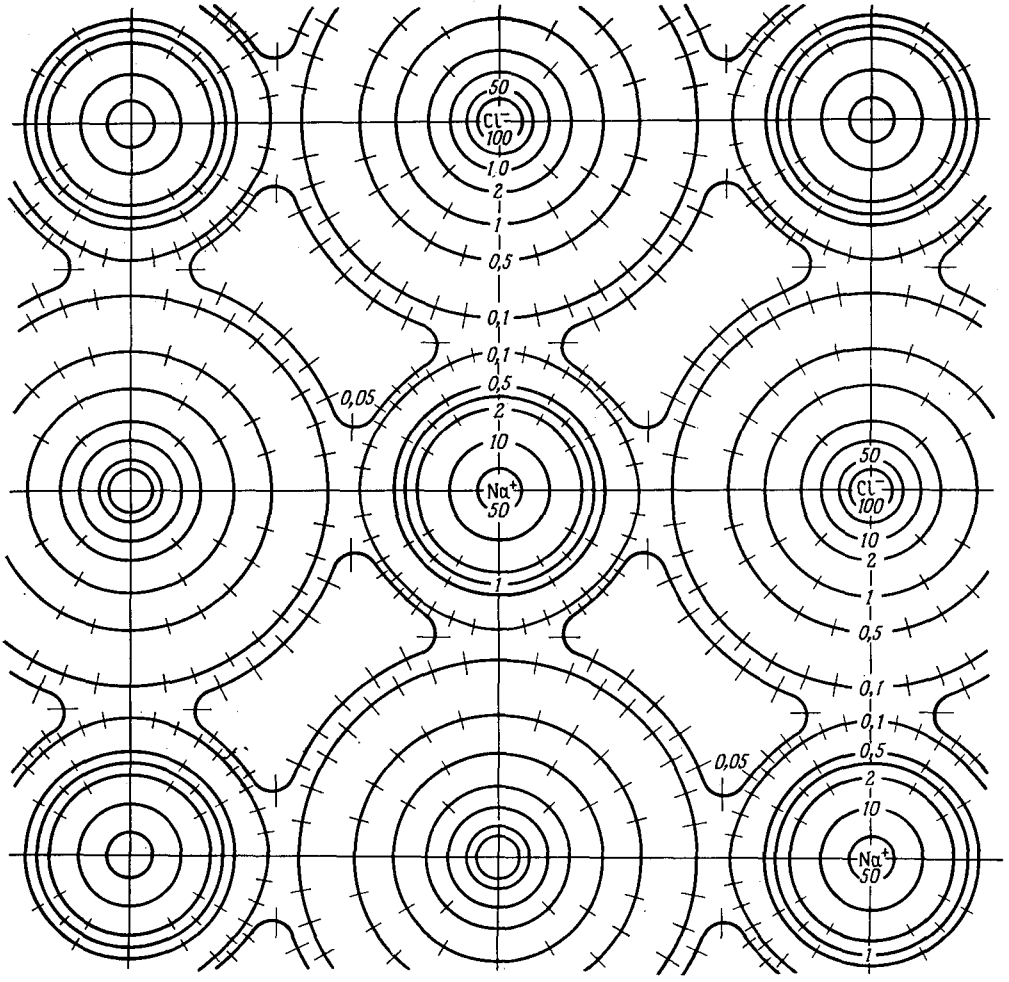
Представлению об идеальном ионном кристалле, образованном сферическими заряженными «бильярдными шарами», лучше всего отвечают кристаллы щелочно-галоидных соединений. При нормальных давлениях все такие кристаллы являются кубическими. Положительный ион (катион) принадлежит одному из щелочных металлов (Li^+, Na^+, K^+, Rb^+ или Cs^+), а отрицательный ион (анион) относится к галоидам (F^-, Cl^-, Br^- или I^-). Все подобные кристаллы в нормальных условиях имеют структуру хлорида натрия (фиг. 19.4,*а*), исключая лишь CsCl, CsBr и CsI, наиболее устойчивой формой которых является структура хлорида цезия (фиг. 19.4,*б*).

Чтобы понять, почему при описании подобных структур основной единицей следует считать не атомы, а ионы, рассмотрим, например, соединение RbBr. Изолированный атом брома действительно может притянуть к себе добавочный электрон и образовать устойчивый анион Br^-, обладающий электронной конфигурацией криптона с заполненными оболочками. Этот добавочный электрон



Фиг. 19.4. Структура хлорида натрия (*а*), хлорида цезия (*б*) и цинковой обманки (сфалерита) (*в*).

В каждом случае указаны сторона a условной кубической ячейки и расстояние между ближайшими соседями. Внимательное рассмотрение структур показывает, что эти величины связаны следующими соотношениями: в хлориде натрия $d = a/2$; в хлориде цезия $d = \sqrt{3}\,a/2$; в цинковой обманке $d = \sqrt{3}\,a/4$. Детально эти структуры были описаны в гл. 4.

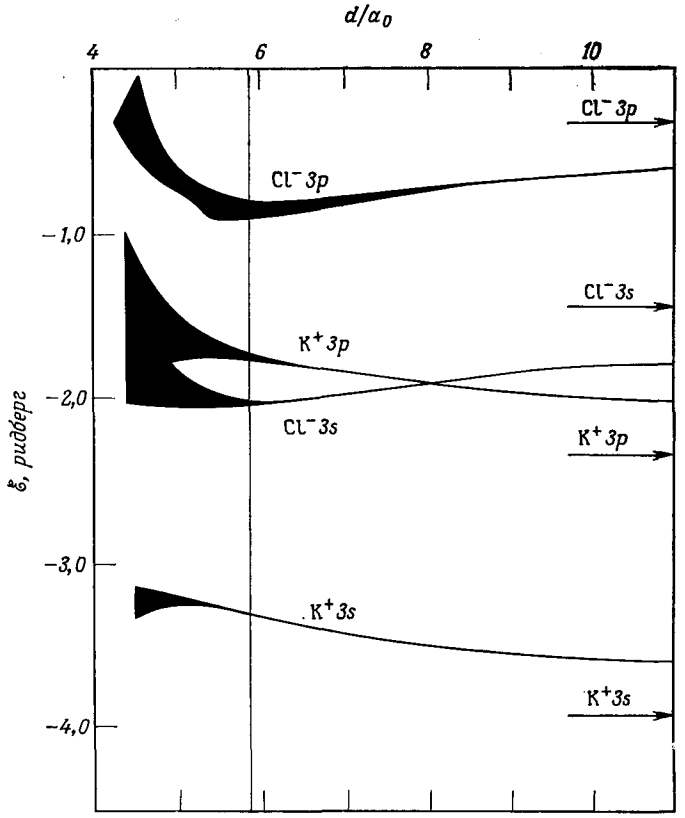


Фиг. 19.5. Распределение электронного заряда в содержащей ионы плоскости (100) кристалла NaCl согласно данным по дифракции рентгеновских лучей. (По работе [3]).

Числа указывают значения плотности (в электронах на 1 Å³) на линиях постоянной плотности. Отрезки, перпендикулярные кривым постоянной плотности, указывают величину ошибки измерения.

имеет энергию связи [1]), равную примерно 3,4 эВ. Однако для получения катиона Rb^+ (также имеющего конфигурацию криптона с заполненными оболочками) необходимо удалить лишний электрон, затратив на это энергию 4,2 эВ. Поэтому может показаться, что энергия атома рубидия и атома брома вместе будет на 0,8 эВ ниже энергии соответствующих ионов. Так и обстоит дело, пока ионы удалены друг от друга. Если, однако, сблизить ионы друг с другом, то энергия пары понижается за счет притягивающего электростатического взаимодействия.

[1]) В этом случае обычно говорят, что бром имеет «электронное сродство», равное 3,4 эВ. На первый взгляд может показаться странным, что нейтральный атом способен захватить добавочный электрон. Захват возможен потому, что облако атомных электронов, окружающих ядро, не вполне экранирует от воздействия его поля шестую и последнюю p-орбиталь (содержащую добавочный электрон), которая проникает довольно глубоко внутрь облака.



Фиг. 19.6. Четыре высшие заполненные энергетические зоны кристалла KCl, рассчитанные в зависимости от расстояния d между ионами (выраженного в единицах боровского радиуса). (Из работы [4].)

Вертикальная прямая соответствует наблюдаемому значению d. Энергии свободных ионов показаны стрелками справа. Заметим, что, хотя энергии в кристаллическом состоянии испытывают существенное смещение, зоны остаются очень узкими.

В кристаллическом RbBr межионное расстояние r составляет около 3,4 Å. Пара ионов на таком расстоянии обладает дополнительной кулоновской энергией $-e^2/r = -4{,}2$ эВ, что с избытком перекрывает энергию 0,8 эВ, из-за которой на больших удалениях существование атомов оказывается более выгодным, чем ионов.

Представление о щелочно-галоидных кристаллах как о совокупности сферических ионов, «упакованных» в кристалл, подтверждается данными о распределении электронного заряда, получаемыми из экспериментов по дифракции рентгеновских лучей. На фиг. 19.5 показано найденное в таких экспериментах распределение заряда в хлориде натрия.

Предположение о том, что щелочно-галоидные кристаллы состоят из слегка искаженных локализованных ионов, подтверждается также расчетами зонной структуры. На фиг. 19.6 показаны энергетические зоны, рассчитанные для KCl при различных (произвольно задаваемых) значениях постоянной решетки, а также соответствующие уровни свободных ионов. Кулоновское взаимодействие между ионами приводит к тому, что даже при больших расстояниях между

ними значения энергии для зон могут отличаться почти на половину ридберга от энергий уровней изолированных ионов. Однако *ширина* зон при реально наблюдаемом значении постоянной решетки чрезвычайно мала, что указывает на слабое перекрытие распределений заряда ионов.

ИОННЫЕ РАДИУСЫ

Значения стороны a условной кубической решетки для 20 щелочно-галоидных кристаллов, полученные из экспериментов по дифракции рентгеновских лучей, находятся в хорошем согласии с элементарной моделью, в рамках которой ионы рассматриваются как непроницаемые сферы с определенным радиусом r, называемым *ионным радиусом*. Пусть d — расстояние между центрами соседних положительного и отрицательного ионов, равное $a/2$ в структуре хлорида натрия и $a\sqrt{3}/2$ в структуре хлорида цезия (см. фиг. 19.4). В табл. 19.1 приведены значения d для ряда щелочно-галоидных кристаллов [1]). Считая каждый из девяти ионов сферой со своим определенным радиусом, расстояние d_{XY} между ближайшими соседями в щелочно-галоидном соединении XY с точностью примерно до 2% можно представить в виде $d_{XY} = r_X + r_Y$. Исключения составляют LiCl, LiBr и LiI, где сумма радиусов меньше расстояния d соответственно на 6, 7 и 8%, а также NaBr и NaI, где сумма радиусов меньше величины d на 3 и 4%.

Оставляя пока в стороне эти особые случаи, мы видим, что наблюдаемые значения постоянной решетки можно вычислить с точностью до нескольких процентов, если считать ионы просто жесткими сферами определенного радиуса и предположить, что они «плотно упакованы» в структуру хлорида натрия (или хлорида цезия). Однако выбор ионных радиусов неоднозначен [2]), поскольку величина $r_X + r_Y$ не меняется, если увеличить все радиусы ионов щелочного металла на какую-либо постоянную величину Δr и одновременно вычесть Δr из всех радиусов галоидных ионов ($r_X \to r + \Delta r$, $r_Y \to r - \Delta r$). Следующее замечание позволяет, однако, устранить эту неопределенность и объяснить аномальное поведение галоидных соединений лития.

Утверждая, что расстояние d между ближайшими соседями равно сумме радиусов ионов, центры которых отстоят один от другого на расстояние d, мы фактически предполагали, что ионы соприкасаются друг с другом (фиг. 19.7). Это будет иметь место, если радиус $r^>$ большего иона лишь немного превышает радиус $r^<$ меньшего из них. Если же расхождение слишком велико, то меньшие ионы могут вообще не касаться бо́льших (фиг. 19.8). В этом случае величина d не зависит от размера меньшего иона, а определяется исключительно размером большего из них. Формулу $r^+ + r^- = d$, отвечающую структуре хлорида натрия, следует тогда заменить формулой $\sqrt{2}\, r^> = d$ (фиг. 19.7 и 19.8). Критическому отношению радиусов, при котором меньший ион теряет контакт с большими ионами, отвечает ситуация, когда каждый большой ион касается сразу и малого иона — своего ближайшего соседа,— и большего иона, который расположен в следующем ближайшем узле (фиг. 19.9). Обращаясь к фиг. 19.9,

---

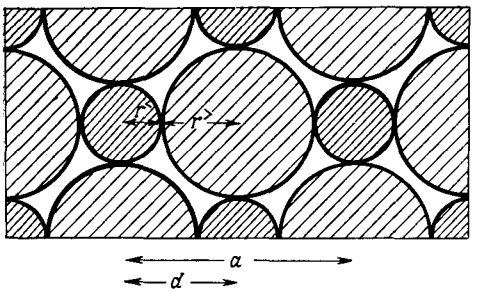
[1]) Под «расстоянием между ближайшими соседями» мы всегда понимаем минимальное расстояние между *центрами* ионов. Поэтому, например, на фиг. 19.8 расстояние между ближайшими соседями равно d, несмотря на то что большие кружки касаются друг друга и не касаются малых кружков. Расстояние между центрами большого и малого кружков меньше расстояния между центрами соседних больших кружков.

[2]) Поэтому существует несколько конкурирующих систем ионных радиусов; обычно, однако, пользуются значениями, приведенными в табл. 19.1.

найдем это критическое отношение:

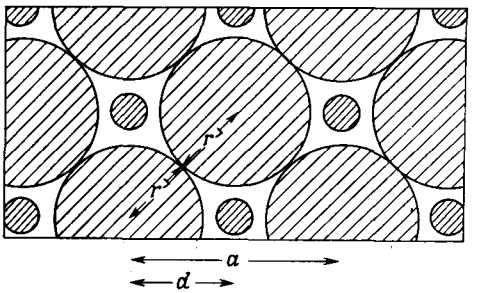
$$\frac{r^>}{r^<} = \frac{1}{\sqrt{2}-1} = \sqrt{2}+1 = 2{,}41 \quad \text{(структура хлорида натрия).} \qquad (19.1)$$

Как видно из значений $r^>/r^<$, приведенных в табл. 19.1, лишь в LiCl, LiBr и LiI это отношение превышает критическую величину 2,41. Следует по-



Фиг. 19.7. Плоскость (100) в структуре хлорида натрия, содержащая центры ионов.

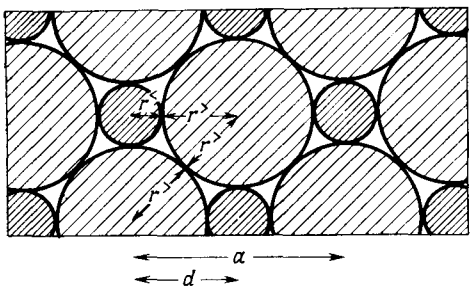
Каждый большой ион соприкасается лишь с соседними малыми ионами. Поэтому расстояние d между ближайшими соседями равно сумме ионных радиусов $r^> + r^<$. Это нормальная ситуация.



Фиг. 19.8. Та же плоскость, что и на фиг. 19.7, но теперь различие ионных радиусов очень велико и поэтому каждый большой ион касается лишь ближайшего большого иона.

В этом случае расстояние d между ближайшими соседями (определяемое как кратчайшее расстояние между центрами ионов) связано только с радиусом $r^>$ большого иона и равно $d = \sqrt{2}\,r^>$.

этому ожидать, что в галоидных соединениях лития наблюдаемое значение d должно быть больше суммы радиусов, поскольку в этом случае значение d нужно сравнивать не с $r^+ + r^-$, а с величиной $\sqrt{2}\,r^>$. Последняя указана в квадратных скобках после значения $r^>/r^<$ для трех галоидных соединений лития. Она согласуется с наблюдаемыми значениями d с той же самой точностью до 2%, как и величина $r^+ + r^-$ в случаях ее применимости. Не столь важно, что такого согласия удается добиться для *одного* из трех галоидов лития, ибо этого всегда можно достигнуть, выбрав определенным образом добавку Δr. Однако тот факт, что при выборе подобной поправки для одного из соединений одновременно мы получаем согласие и для двух остальных, внушает глубокое доверие к представлению об ионах как о непроницаемых сферах с радиусами, указанными в табл. 19.1.



Фиг. 19.9. Ситуация в случае, когда отношение радиусов равно критическому значению: $r^>/r^< = \sqrt{2}+1$.

Для меньших отношений справедлива фиг. 19.7, а для бо́льших — фиг. 19.8. Величину критического отношения можно получить, заметив, что при критическом отношении одновременно должны выполняться равенства $d = \sqrt{2}\,r^>$ и $d = r^+ + r^- = r^> + r^<$.

Аналогичный расчет для структуры хлорида цезия дает несколько меньшее критическое значение:

$$\frac{r^>}{r^<} = \frac{1}{2}(\sqrt{3}+1) = 1{,}37 \quad \text{(хлорид цезия).} \qquad (19.2)$$

Таблица 19.1

Предполагаемые ионные радиусы для щелочно-галоидных соединений [a])

	Li^+ (0,60)	Na^+ (0,95)	K^+ (1,33)	Rb^+ (1,48)	Cs^+ (1,69)
F^- (1,36)					
d	2,01	2,31	2,67	2,82	3,00
$r^- + r^+$	1,96	2,31	2,69	2,84	3,05
$r^>/r^<$	2,27	1,43	1,02	1,09	1,24
Cl^- (1,81)					
d	2,57	2,82	3,15	3,29	3,57
$r^- + r^+$	2,41	2,76	3,14	3,29	3,50
$r^>/r^<$	3,02 [2,56]	1,91	1,36	1,22	1,07
Br^- (1,95)					
d	2,75	2,99	3,30	3,43	3,71
$r^- + r^+$	2,55	2,90	3,28	3,43	3,64
$r^>/r^<$	3,25 [2,76]	2,05	1,47	1,32	1,15
I^- (2,16)					
d	3,00	3,24	3,53	3,67	3,95
$r^- + r^+$	2,76	3,11	3,49	3,64	3,85
$r^>/r^<$	3,60 [3,05]	2,27	1,62	1,46	1,28

[a]) Ионные радиусы (в ангстремах) даны в круглых скобках сразу за наименованием каждого иона. В каждой колонке, соответствующей определенному щелочно-галоидному соединению, приведена следующая дополнительная информация (все значения — в ангстремах):

1. Расстояние d между ближайшими соседями (см. примечание 1 на стр. 15). Для структуры хлорида натрия $d = a/2$, где a — сторона условной кубической ячейки; для структуры хлорида цезия (CsCl, CsBr и CsI) $d = \sqrt{3}\,a/2$. (См. фиг. 19.4.)

2. Сумма ионных радиусов $r^- + r^+$.

3. Отношение ионных радиусов $r^>/r^<$. В трех случаях, когда это отношение столь велико, что расстояние d не равно сумме радиусов, в квадратных скобках после отношения радиусов указано новое теоретическое значение ($\sqrt{2}r^>$) для d.

Данные взяты из книги Полинга [5].

Во всех трех щелочно-галоидных кристаллах с такой структурой отношение радиусов не превышает критической величины и суммы радиусов хорошо согласуются с наблюдаемыми значениями постоянной решетки [1]).

ИОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА $A_{II}\ _{IV}$

Дважды ионизованные элементы из II и VI групп периодической таблицы элементов также могут образовывать ионные кристаллы. За исключением соединений бериллия и соединения MgTe, все они обладают структурой хлорида натрия. Из табл. 19.2 можно видеть, что для солей кальция, стронция и бария, а также для MgO значение $d = a/2$ вновь совпадает с величиной суммы $r^+ + r^-$ с точностью до нескольких процентов. В MgS и MgSe критическое отноше-

[1]) Согласие можно несколько улучшить, увеличивая ионные радиусы в структуре хлорида цезия, чтобы учесть тот факт, что теперь каждый ион имеет восемь ближайших соседей, а не шесть, как в структуре хлорида натрия. Следовательно, обусловленное принципом Паули отталкивание оказывается более сильным и ионы уже не подходят так близко друг к другу.

Таблица 19.2

Предполагаемые ионные радиусы для дважды ионизованных элементов из II и VI групп периодической таблицы [a])

	Be^{++} (0,31)	Mg^{++} (0,65)	Ca^{++} (0,99)	Sr^{++} (1,13)	Ba^{++} (1,35)
O^{--} (1,40)					
d	1,64	2,10	2,40	2,54	2,76
$r^- + r^+$	1,71	2,05	2,39	2,53	2,75
$r^>/r^<$	4,52	2,15	1,41	1,24	1,04
S^{--} (1,84)					
d	2,10	2,60	2,85	3,01	3,19
$r^- + r^+$	2,15	2,49	2,83	2,97	3,19
$r^>/r^<$	5,94 [2,25]	2,83 [2,60]	1,86	1,63	1,36
Se^{--} (1,98)					
d	2,20	2,72	2,96	3,11	3,30
$r^- + r^+$	2,29	2,63	2,97	3,11	3,33
$r^>/r^<$	6,39 [2,42]	3,05 [2,80]	2,00	1,75	1,47
Te (2,21)					
d	2,41	2,75	3,17	3,33	3,50
$r^- + r^+$	2,52	2,86	3,20	3,34	3,56
$r^>/r^<$	7,13 [2,71]	3,40	2,23	1,96	1,64

[a]) Ионные радиусы (в ангстремах) указаны в круглых скобках сразу после наименования каждого иона. В колонке, соответствующей каждому соединению, приведена следующая дополнительная информация:

1. Расстояние d между ближайшими соседями.
2. Сумма $r^+ + r^-$ ионных радиусов.
3. Отношение $r^>/r^<$ ионных радиусов.

Все соединения имеют структуру хлорида цезия. Исключение составляет лишь BeS, BeSe, BeTe (структура цинковой обманки), а также BeO и MgTe (структура вурцита). В двух соединениях магния, в которых отношение радиусов превышает критическое значение для структуры хлорида натрия (2,42), в квадратных скобках указана исправленная теоретическая величина $d = \sqrt{2}\, r^>$. В соединениях со структурой цинковой обманки критическое отношение 4,45 оказывается превзойденным во всех случаях, поэтому в квадратных скобках приведены исправленные значения $d = \sqrt{6}\, r^>/2$. Подобные соединения (а также кристаллы со структурой вурцита) лучше рассматривать как ковалентные.

Данные взяты из книги Полинга [5].

ние $r^>/r^< = 2{,}42$ оказывается превзойденным; здесь значение $d = a/2$ с точностью примерно до 3% согласуется с величиной $\sqrt{2}\, r^>$.

Однако для MgTe и соединений бериллия согласие с ионными радиусами не столь удовлетворительное. Соединения BeS, BeSe и BeTe кристаллизуются в структуру типа цинковой обманки (сфалерита) (см. гл. 4 и фиг. 19.4); два других соединения имеют структуру вурцита [1]). Критическое отношение [2]) $r^>/r^<$

[1]) В структуре цинковой обманки в направлении [111] атомы одного типа уложены в последовательности ...ABCABC.. и имеют по четыре связи с атомами другого типа. Лежащая в основе этой структуры решетка Бравэ является кубической. Существует другое расположение атомов, в котором каждый атом по-прежнему имеет по четыре связи, но атомы одного типа уложены в последовательности ...ABABAB... . Это структура вурцита, в основе которой лежит гексагональная решетка Бравэ.

[2]) Мы предлагаем читателю проверить эти численные результаты.

равно $2 + \sqrt{6} = 4{,}45$ и превышено во всех трех соединениях бериллия со структурой цинковой обманки [1]). Приведенное значение d (равное произведению $\sqrt{3}/4$ на измеренную сторону a условной кубической ячейки) нужно тогда сравнивать не с суммой $r^+ + r^-$, а с величиной $\sqrt{6}\,r_>/2$, которая указана в табл. 19.2 в квадратных скобках за значениями $r_>/r_<$. Согласие довольно плохое по сравнению с тем впечатляющим совпадением, которое было обнаружено нами для кристаллов со структурой хлорида натрия.

Одна из причин этого состоит в том, что бериллий (и в какой-то степени магний) гораздо труднее ионизовать, чем другие элементы из II группы: первый ионизационный потенциал (в электрон-вольтах) составляет 9,32 для Be, 7,64 для Mg, 6,11 для Ca, 5,69 для Sr, 5,21 для Ba. Поэтому в соединениях бериллия образование вместо атома удаленных друг от друга ионов сопряжено с довольно большим проигрышем в энергии. Кроме того, поскольку размеры иона бериллия очень малы, этот проигрыш не может быть компенсирован за счет увеличения межионного кулоновского притяжения, как это имеет место в кристаллических структурах с высокими координационными числами. Действительно, анионы стали бы отталкиваться за счет перекрытия их собственных распределений заряда, еще не подойдя достаточно близко к ионам бериллия (как, например, на фиг. 19.8). Эти соображения показывают, что соединения бериллия уже нельзя считать чисто ионными кристаллами.

Оказывается, что в тетраэдрально координированных [2]) структурах (таких, как структура цинковой обманки или вурцита) чаще всего преобладает ковалентная связь. По своему типу тетраэдрально координированные кристаллы соединений типа $A_{II}B_{VI}$ являются скорее ковалентными, чем ионными [3]).

КРИСТАЛЛЫ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА $A_{III}B_V$ (ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ МЕЖДУ ИОННЫМИ И КОВАЛЕНТНЫМИ)

Кристаллы, образуемые парами элементов из III и V групп периодической таблицы, имеют еще менее «ионный» характер. Почти все они обладают струк-

Таблица 19.3

Некоторые ковалентные соединения типа $A_{III}B_V$ [a])

	Al	Ga	In
P	5,45	5,45	5,87
As	5,62	5,65	6,04
Sb	6,13	6,12	6,48

[a]) Все они имеют структуру цинковой обманки. Указана сторона условной кубической ячейки (в ангстремах).

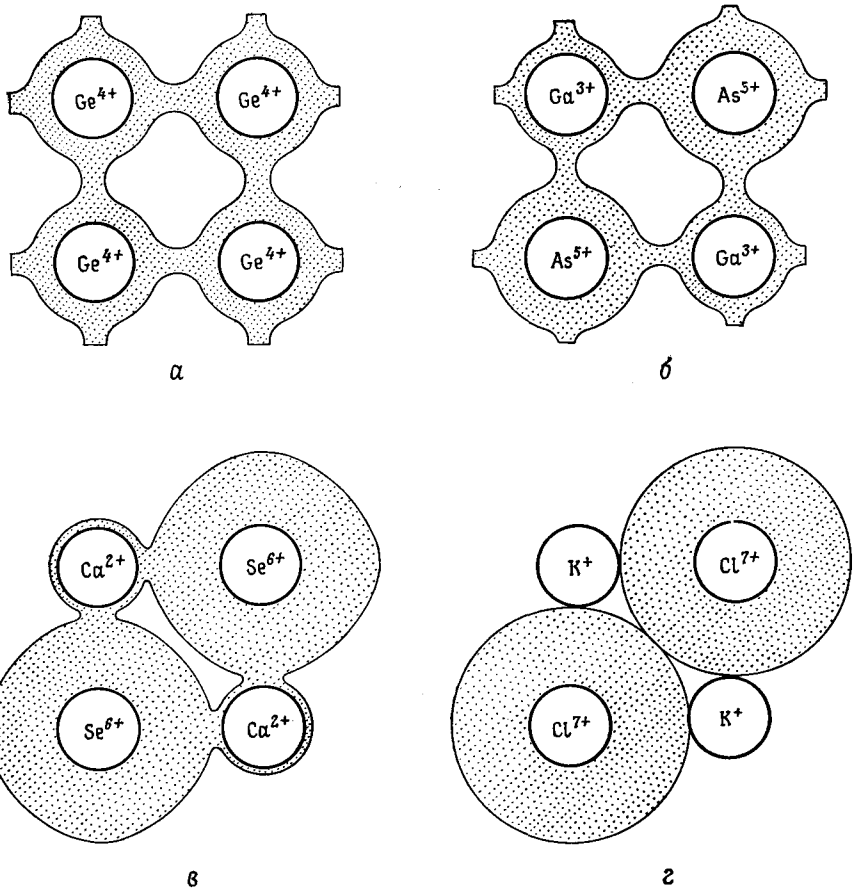
турой цинковой обманки, типичной для ковалентных кристаллов. Некоторые примеры приведены в табл. 19.3. Большинство соединений ведут себя не как

[1]) Такую же величину имеет и критическое отношение для структуры вурцита, когда отношение c/a в лежащей в ее основе г.п.у. структуре близко к идеальному, что почти всегда имеет место.

[2]) То есть структурах с координационным числом, равным четырем.— *Прим. перев.*

[3]) Для тетраэдрально координированных структур можно определить *ковалентные радиусы*, с помощью которых можно столь же хорошо рассчитать их постоянные решетки, как и с помощью ионных радиусов в ионных кристаллах. (См. книгу Полинга [5]).

диэлектрики, а как полупроводники — ширина запрещенной зоны у них относительно мала. Это еще раз указывает на то, что их ионный характер проявляется очень слабо и электроны не сильно локализованы. Таким образом, соединения типа $A_{III}B_V$ могут служить хорошим примером веществ, которые являются отчасти ионными и отчасти ковалентными. Обычно их описывают как ковалентные кристаллы, у которых сохранилась некоторая концентрация избыточного заряда вокруг ионных остатков.



Фиг. 19.10. Сильно упрощенная картина непрерывного перехода от чисто ковалентных к чисто ионным кристаллам.

а — чисто ковалентный кристалл (германий). Четыре электрона на ячейку одинаково распределены вокруг ионных остатков Ge^{4+}. Электронная плотность в области между узлами велика вдоль определенных направлений.

б — чисто ковалентный кристалл (арсенид галлия). Плотность электронов в междоузлиях несколько уменьшилась и появилась слабая тенденция к тому, чтобы электронное облако вокруг каждого из ионных остатков As^{3+} было немного больше, а электронное облако вокруг каждого из ионных остатков Ga^{3+} немного меньше, чем это необходимо для компенсации положительного заряда.

в — ионный кристалл (селенид кальция). Ион Ca^{2+} почти полностью освободился от валентных электронов, а в электронном облаке вокруг ионного остатка Se^{6+} содержится почти восемь электронов, требующихся для получения иона Se^{--}. (Удобнее представить себе, что мы имеем ион Se^{--}, которому недостает малой доли электрона.) Кристалл слабо ковалентен, поскольку ион Ca^{2+} слегка экранирован электронами, находящимися непосредственно вблизи него, а электронов у ионного остатка Se^{6+} недостаточно, чтобы целиком заполнить все восемь внешних оболочек и образовать ион Se^{--}. Ковалентный характер проявляется также в наличии в распределении заряда слабых «перемычек» вдоль линий между ближайшими соседями.

г — чисто ионный кристалл (хлорид калия). Ион K^+ свободен от избыточных электронов, и все восемь электронов группируются вокруг ионного остатка Cl^{7+}, образуя ион Cl^-. (Обычно вообще не изображают электронов, а рисуют сразу ион хлора Cl^-.)

КОВАЛЕНТНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

Сравнение фиг. 19.2 и 19.5 позволяет обнаружить серьезное различие распределений заряда в ионных и ковалентных кристаллах: в NaCl плотность электронов вдоль линии, соединяющей ближайших соседей, падает ниже 0,1 электрона на 1 Å^3, тогда как в алмазе, самом ярком представителе ковалентных кристаллов, она не ниже 5 электронов на 1 Å^3.

Алмаз может служить типичным примером кристаллической структуры, образуемой элементами IV группы периодической системы: углеродом, кремнием, германием и (серым) оловом (см табл. 4.3). Все эти элементы в кристаллическом состоянии имеют тетраэдрально координированную структуру алмаза. По терминологии химиков, каждый атом участвует в четырех ковалентных связях, деля свой электрон с четырьмя соседними атомами. Хотя происхождение связей в конечном счете остается электростатическим, причины, по которым кристалл оказывается связанным в одно целое, теперь значительно более сложны — мы не можем уже пользоваться простой моделью противоположно заряженных «бильярдных шаров», которая так хорошо описывает ионные кристаллы. Этого вопроса мы еще коснемся в гл. 20.

Характер распределения заряда претерпевает непрерывное изменение по мере перехода от ионных соединений типа A_IB_{VII} через менее четко выраженные ионные соединения типов $A_{II}B_{VI}$ и $A_{III}B_V$ к ковалентным элементам IV группы. Это поясняется схематически на фиг. 19.10.

Ковалентные кристаллы не столь хорошие диэлектрики, как ионные кристаллы,— это согласуется с тем, что в ковалентной связи заряд оказывается делокализованным. К ковалентным кристаллам относятся все полупроводники; лишь иногда, как в соединениях типа $A_{III}B_V$, у них обнаруживаются некоторые признаки ионной связи.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

Если двигаться по периодической таблице вправо от элементов, расположенных в верхней части IV группы, то диэлектрические свойства становятся все более резко выраженными [1]), а силы связи убывают (температура плавления понижается). Крайнее правое положение в таблице занимают элементы VIII группы, которые представляют собой наилучший пример молекулярных твердых тел. Все твердые инертные газы (кроме гелия) образуют кристаллы с моноатомной г. ц. к. решеткой Бравэ. Электронная конфигурация каждого атома относится к устойчивому типу с заполненными оболочками; в твердом теле она испытывает лишь незначительное искажение. Твердое тело скрепляется воедино очень слабыми (так называемыми *вандерваальсовскими* или *флуктуационно-дипольными*) силами. Физическое происхождение этих сил допускает простое качественное объяснение [2]).

Рассмотрим два атома (1 и 2), находящихся на расстоянии r. Хотя в среднем распределение заряда в атоме инертного газа сферически-симметрично, в каждый отдельный момент времени атом может обладать отличным от нуля полным дипольным моментом (временно́е среднее от которого должно обра-

---

[1]) Если начать движение из нижней части IV группы, то наблюдается ухудшение металлических свойств.

[2]) Заметим, что и здесь в конечном счете связь должна иметь электростатическую природу. Однако сам способ, посредством которого проявляется электростатическое притяжение, оказывается теперь настолько отличным (например, от случая ионных кристаллов), что подобный тип связи получил особое наименование. Более строгий квантовомеханический вывод вандерваальсовского взаимодействия дан в задаче 1.

щаться в нуль). Если $\mathbf{p}_1$ — мгновенное значение дипольного момента атома 1, то на расстоянии r от атома будет существовать электрическое поле [1]), пропорциональное p_1/r^3. Оно будет наводить в атоме 2 дипольный момент, пропорциональный этому полю:

$$p_2 = \alpha E \sim \frac{\alpha p_1}{r^3}, \tag{19.3}$$

где α — поляризуемость атома (см. гл. 27). Поскольку энергия взаимодействия двух диполей пропорциональна произведению их моментов, деленному на куб расстояния между ними, с каждым наведенным моментом связано понижение энергии на величину порядка

$$\frac{2p_1}{r^3} \sim \frac{\alpha p_1^2}{r^6}. \tag{19.4}$$

Так как эта величина зависит от p_1^2, ее временно́е среднее не обращается в нуль, даже если среднее значение $\mathbf{p}_1$ равно нулю. Из-за того что найденная сила очень быстро спадает с расстоянием, она оказывается чрезвычайно слабой — отсюда низкие температуры плавления и кипения конденсированных инертных газов.

Для более точного рассмотрения молекулярных твердых тел необходимо также учесть флуктуационно-дипольное взаимодействие между группами из трех и более атомов, которое нельзя представить в виде суммы парных взаимодействий. Хотя такие взаимодействия спадают быстрее $1/r^6$, они важны при построении точной теории твердого состояния [6, 7].

Элементы V, VI и VII групп (за исключением металлического полония, а также полуметаллов висмута и сурьмы) обладают частично молекулярным и частично ковалентным характером. Как уже упоминалось, твердые кислород и азот — это молекулярные кристаллы, в которых слабо искаженными структурными единицами служат не свободные атомы, а молекулы O_2 и N_2. Внутри этих молекул связь ковалентна, поэтому в целом распределение электронов в кристалле обладает смешанной молекулярно-ковалентной структурой. Имеются также вещества (примерами их являются фосфор и селен), у которых кристаллическая структура чрезвычайно сложна, а поэтому по характеру связи их не удается отнести ни к одной определенной категории.

МЕТАЛЛЫ

Двигаясь влево по периодической таблице от IV группы, мы встречаемся с семейством металлов. Иными словами, ковалентная связь усиливается настолько, что плотность электронов в области между узлами достигает значительной величины и возникает заметное перекрытие зон в k-пространстве. Лучшими примерами металлических кристаллов могут служить щелочные металлы I группы, во многих отношениях точно описываемые моделью свободных электронов Зоммерфельда, согласно которой валентные электроны совершенно отделены от ионного остова и образуют газ почти однородной плотности.

Вообще говоря, некоторые черты ковалентной и молекулярной связи можно обнаружить даже в металлах — особенно в благородных, где заполненные

---

[1]) Мы считаем, что это расстояние велико по сравнению с линейными размерами атома. Если подойти слишком близко к атому, то дипольное приближение уже не будет справедливо. В этом случае над притягивающим флуктуационно-дипольным взаимодействием начинает преобладать сильное отталкивание между сердцевинами ионов, которое и играет определяющую роль.

атомные d-оболочки не очень сильно связаны с ядром и вследствие этого испытывают в металле значительные искажения.

Полезно сравнить ионные радиусы металлических элементов (вычисленные по структуре ионных кристаллов, в образовании которых они принимают участие) и расстояния между ближайшими соседями в металле (табл. 19.4). Хорошо

Таблица 19.4

Сравнение ионных радиусов с половиной расстояний между ближайшими соседями в металлах

Металл	Радиус однократно ионизованного иона r_{ion}, Å	Половина расстояния между ближайшими соседями в металле r_{met}, Å	r_{met}/r_{ion}
Li	0,60	1,51	2,52
Na	0,95	1,83	1,93
K	1,33	2,26	1,70
Rb	1,48	2,42	1,64
Cs	1,69	2,62	1,55
Cu	0,96	1,28	1,33
Ag	1,26	1,45	1,15
Au	1,37	1,44	1,05

видно, что представление об ионном радиусе совершенно непригодно для определения постоянной решетки щелочных металлов. Это согласуется с тем фактом, что для щелочных металлов такие величины, как сжимаемость, совпадают по своему порядку со значениями для электронного газа: маленькие ионы фактически как бы тонут в «море» электронов. С другой стороны, в благородных металлах, как отмечалось в гл. 15, замкнутые d-оболочки играют гораздо более важную роль при определении металлических свойств, чем ионный остов в щелочных металлах. Это отражается в том, что в Cu, Ag и Au расстояния между ближайшими соседями в металле ненамного превышают ионные радиусы в ионных кристаллах. Как в ионных кристаллах, так и в металлах (хотя и несколько меньшей степени) эти размеры определяются d-оболочками.

КРИСТАЛЛЫ С ВОДОРОДНОЙ СВЯЗЬЮ

Иногда при классификации кристаллы с водородной связью выделяют в особый, четвертый класс диэлектриков. Этим подчеркивается, что водород уникален в следующих трех отношениях.

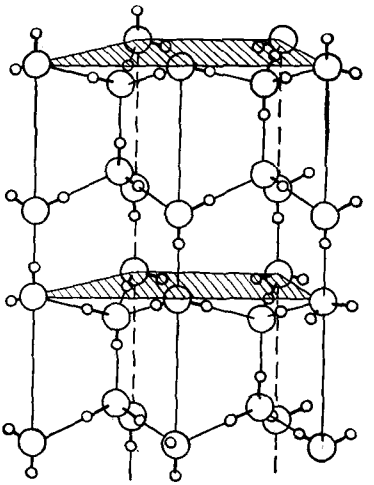
1. Ионный остаток атома водорода представляет собой голый протон размером порядка 10^{-13} см, что в 10^5 раз меньше размера любого другого ионного остатка.

2. Водороду не хватает всего одного электрона до устойчивой конфигурации гелия, которая, будучи уникальной среди устойчивых конфигураций, имеет не восемь, а только два электрона во внешней оболочке.

3. Первый ионизационный потенциал атомарного водорода необычайно высок (13,59 эВ для H, 5,39 эВ для Li, 5,14 эВ для Na, 4,34 эВ для K, 4,18 эВ для Rb, 3,89 эВ для Cs).

Благодаря этим свойствам при образовании кристаллических структур водород может играть иную роль, чем другие элементы. Вследствие высокого

потенциала ионизации атома водорода его электрон гораздо труднее полностью удалить, поэтому при образовании ионных кристаллов он ведет себя иначе, чем ион щелочного металла (с очень малым радиусом). С другой стороны, атом водорода не может вести себя так же, как атомы в типично ковалентных кристаллах. Действительно, поскольку в атоме водорода не хватает лишь одного электрона до конфигурации с заполненной оболочкой, он может, как сказали бы химики, образовать лишь одну ковалентную связь, поделившись с другим атомом одним электроном[1]). Наконец, поскольку практически размер протона просто равен нулю, он в действительности «сидит» на поверхности больших отрицательных ионов, благодаря чему возникают структуры, которые не могут быть образованы никакими другими положительными ионами.



Фиг. 19.11. Кристаллическая структура одной из многих фаз льда. (По книге [5]).

Большие кружки — ионы кислорода, малые — протоны. Лед служит примером вещества, в котором водородная связь играет решающую роль.

Одним из примеров проявления всех этих любопытных свойств служит представленная на фиг. 19.11 структура льда. Электрон атома водорода, подобно протону, довольно хорошо локализован вблизи иона кислорода. Положительный протон размещается вблизи отдельного иона кислорода на линии, соединяющей его с одним из соседей; таким образом он помогает связать два иона кислорода друг с другом. (Обратите внимание на нерегулярность положений протонов. Это проявляется термодинамически в большой «остаточной энтропии», которой обладает лед при низких температурах. Она возникает благодаря существованию большого числа разных способов размещения протонов на концах каждой из связей, если учесть при этом, что вблизи каждого атома кислорода имеются два протона.)

На этом мы заканчиваем описание различных типов твердых тел и переходим к получению простых количественных результатов для их объемных свойств; в частности, мы вычислим энергию связи, или когезионную энергию, для различных кристаллических структур.

ЗАДАЧИ

1. *Происхождение вандерваальсовской силы*

Рассмотрим два атома инертного газа на расстоянии R друг от друга, т. е. два неподвижных ядра с зарядом Ze в точках **0** и **R**, каждое из которых окружено Z электронами. Электроны, которые связаны с ядром, расположенным в точке **0**, имеют координаты $\mathbf{r}_i^{(1)}$, а связанные с ядром в точке **R** — координаты $\mathbf{r}_i^{(2)}$, $i = 1, \ldots, Z$. Будем считать, что расстояние R достаточно велико и перекрытием электронных распределений заряда, относящихся к двум ядрам, можно пренебречь [2]). Пусть H_1 и H_2 — гамильтонианы атомов 1 и 2 по отдельности. Гамильтониан двухатомной системы есть тогда $H = H_1 + H_2 + U$, где

---

[1]) В противоположность четырем связям, возникающим в тетраэдрально координированных ковалентных кристаллах в результате образования двух замкнутых оболочек из восьми электронов.

[2]) Ввиду этого можно забыть про принцип Паули, который влияет лишь на обмен электронами между атомами, и считать, что электроны атома 1 отличаются от электронов атома 2. В частности, нет необходимости симметризовать состояния в формуле (19.6).

U описывает кулоновское взаимодействие между всеми парами заряженных частиц, одна из которых принадлежит атому 1, а вторая — атому 2:

$$U=e^2\left[\frac{Z^2}{R}-\sum_{i=1}^{Z}\left(\frac{Z}{|\mathbf{R}-\mathbf{r}_i^{(1)}|}+\frac{Z}{r_i^{(2)}}\right)+\sum_{i,\,j=1}^{Z}\frac{1}{|\mathbf{r}_i^{(1)}-\mathbf{r}_j^{(2)}|}\right]. \tag{19.5}$$

В первых двух порядках теории возмущений энергия взаимодействия между двумя атомами дается выражением

$$\Delta E=\langle 0\,|\,U\,|\,0\rangle+\sum_{n}\frac{|\langle 0\,|\,U\,|\,n\rangle|^2}{E_0-E_n}, \tag{19.6}$$

где $|\,0\,\rangle$ — основное состояние невозмущенной двухатомной системы, а $|\,n\,\rangle$ — ее возбужденные состояния.

а) Покажите, что член первого порядка в (19.6) есть просто электростатическое взаимодействие между двумя распределениями плотности заряда $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ и $\rho^{(2)}(\mathbf{r})$, где $\rho^{(1)}$ и $\rho^{(2)}$ — распределение заряда в основных состояниях атомов 1 и 2.

б) Докажите, что если распределения заряда не перекрываются и сферически-симметричны, то энергия этого взаимодействия тождественно равна нулю [1]).

в) Предположение о возможности пренебречь перекрытием электронных состояний двух атомов означает также, что волновые функции, появляющиеся в члене второго порядка в (19.6), пренебрежимо малы, когда $|\,\mathbf{r}_i^{(1)}\,|$ и $|\,\mathbf{r}_i^{(2)}-\mathbf{R}\,|$ малы по сравнению с R. Покажите, что если выражение (19.5) разложить по этим величинам, то первый неисчезающий член разложения будет иметь вид

$$-\frac{e^2}{R^3}\sum_{i,\,j}[3\,(\mathbf{r}_i^{(1)}\cdot\hat{\mathbf{R}})\,([\mathbf{r}_j^{(2)}-\mathbf{R}]\cdot\hat{\mathbf{R}})-\mathbf{r}_i^{(1)}\cdot(\mathbf{r}_j^{(2)}-\mathbf{R})]. \tag{19.7}$$

г) Покажите, что в результате ведущий член в (19.6) пропорционален $1/R^6$ и отрицателен.

2. ***Геометрические соотношения в двухатомных кристаллах***

Проверьте, что критическое отношение $r^{>}/r^{<}$ равно $(\sqrt{3}+1)/2$ для структуры хлорида цезия и $2+\sqrt{6}$ для структуры цинковой обманки, как это утверждается в тексте.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Hartree D. R., Hartree W.*, Proc. Roy. Soc., A193, 299 (1948).
2. *Сыркин Я. К., Дяткина М. Е.*, Химическая связь и строение молекул.— М.: Госхимиздат, 1946.
3. *Schoknecht G.*, Zs. Naturforchung, **12**, 983 (1957).
4. *Howard L. P.*, Phys. Rev., **109**, 1927 (1958).
5. *Pauling L.*, The Nature of the Chemical Bond, 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, New York, 1960. (Имеется перевод 1-го изд.: *Паулинг Л.* Природа химической связи.— М.: Госхимиздат, 1947.)
6. *Axilrod B. M., Teller E.*, J. Chem. Phys., **22**, 1619 (1943).
7. *Axilrod B. M.*, J. Chem. Phys., **29**, 719, 724 (1951).

[1]) Если два атома находятся слишком близко друг к другу, перекрытием уже нельзя пренебречь; оно приводит тогда к сильному (короткодействующему) отталкиванию. Чрезвычайно слабое перекрытие, все же существующее при больших расстояниях между атомами, дает поправки к взаимодействию, которые спадают экспоненциально с увеличением расстояния.

ГЛАВА 20

КОГЕЗИОННАЯ ЭНЕРГИЯ

ИНЕРТНЫЕ ГАЗЫ. ПОТЕНЦИАЛ ЛЕННАРДА-ДЖОНСА
ПЛОТНОСТЬ, КОГЕЗИОННАЯ ЭНЕРГИЯ
И МОДУЛЬ ВСЕСТОРОННЕГО СЖАТИЯ ТВЕРДЫХ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ
ИОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ. ПОСТОЯННАЯ МАДЕЛУНГА
ПЛОТНОСТЬ, КОГЕЗИОННАЯ ЭНЕРГИЯ
И МОДУЛЬ ВСЕСТОРОННЕГО СЖАТИЯ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
КОГЕЗИЯ В КОВАЛЕНТНЫХ КРИСТАЛЛАХ
КОГЕЗИЯ В МЕТАЛЛАХ

Когезионная энергия твердого тела представляет собой энергию, которая необходима для разделения тела на составные части, т. е. его энергию связи [1]). Подобная энергия, конечно, зависит от того, что именно мы считаем составными частями. Обычно полагают, что это отдельные атомы тех химических элементов, из которых образовано твердое тело, но иногда применяются и другие определения. Например, когезионную энергию твердого азота удобно определить как энергию, необходимую для разделения тела не на отдельные атомы, а на совокупность молекул азота. Зная энергию связи отдельной молекулы азота, легко перейти от одного определения к другому. Аналогично в щелочно-галоидных кристаллах нас будет интересовать энергия, необходимая для разделения твердого тела не на атомы, а на отдельные ионы. Эти две энергии связаны соотношением, в которое входят первый ионизационный потенциала атома щелочного металла и электронное сродство атома галогена.

На первых порах развития физики твердого тела расчетам когезионных энергий уделялось много внимания и этот вопрос занимал гораздо большее место в теории, чем сегодня. В более старых работах классификация твердых тел, например, основывалась главным образом на характере когезии (связи), а не на (тесно с ним связанном) пространственном распределении электронов (как в гл. 19). Когезионная энергия играет столь важную роль потому, что она представляет собой энергию основного состояния твердого тела — ее знак, например, определяет, будет ли твердое тело вообще устойчивым. Фактически если нам известна как функция от объема и температуры свободная энергия Гельмгольца, представляющая собой обобщение когезионной энергии для ненулевых температур, то мы можем найти все равновесные термодинамические характеристики твердого тела. С течением времени интересы физики твердого тела все более смещались к рассмотрению неравновесных (например, кинетических и оптических) свойств, и сегодня изучение когезии уже не играет той доминирующей роли, какую играло раньше.

В этой главе будут получены некоторые элементарные результаты, касающиеся когезионных энергий при нулевой температуре. Мы рассчитаем эти энер-

[1]) Когезионную энергию часто выражают в килокалориях на моль. Полезно знать переводной коэффициент: 1 эВ/молекула = 23,05 ккал/моль.

гии при произвольно заданной величине постоянной решетки, т. е. для случая, когда к твердому телу приложено внешнее давление. Вычислив изменение когезионной энергии при изменении постоянной решетки, мы сможем найти давление, необходимое для поддержания заданного объема, и таким образом определить равновесное значение постоянной решетки, для поддержания которого требуется нулевое давление [1]). Аналогично можно вычислить сжимаемость твердого тела, т. е. изменение объема, вызываемое заданным изменением давления. Подобная величина более доступна для физического измерения, чем когезионная энергия, ибо для определения сжимаемости не требуется расщеплять твердое тело на его составные части.

Всюду в данной главе мы считаем ионы классическими частицами, которые обладают нулевой кинетической энергией и могут быть точно локализованы в узлах решетки. Это предположение некорректно, так как оно нарушает принцип неопределенности. Если ион заключен в области с линейными размерами Δx, неопределенность его импульса составляет около $\hbar/\Delta x$. Поэтому он будет обладать кинетической энергией порядка $\hbar^2/M\,(\Delta x)^2$, которая называется кинетической энергией нулевых колебаний и которую необходимо учитывать при нахождении энергии твердого тела. Кроме того, поскольку ионы не строго локализованы (это приводило бы к бесконечной кинетической энергии нулевых колебаний), следует учитывать также отклонения их потенциальной энергии от ее значения для классических частиц, закрепленных в узлах решетки. Пока мы можем учесть их лишь самым грубым образом (задача 1), поскольку познакомимся с теорией колебаний решетки лишь в гл. 23. Здесь мы только отметим, что чем меньше масса иона, тем больше его кинетическая энергия нулевых колебаний и тем большие сомнения вызывает приближение строго локализованных ионов. Как мы увидим ниже, в наиболее легких инертных газах нулевые колебания могут играть заметную роль [2]). В большинстве остальных случаев ошибки, возникающие за счет того, что мы пренебрегаем нулевыми колебаниями, составляют около 1% и меньше.

Отметив это упрощение, обратимся к другим, обычно более важным факторам, влияющим на энергию связи различных типов твердых тел [3]). Мы начнем с молекулярных кристаллов (поскольку их грубая теория особенно проста) и будем рассматривать их как совокупность атомов, которые удерживаются короткодействующим флуктуационно-дипольным взаимодействием, но не могут подойти слишком близко друг к другу из-за еще более короткодействующего отталкивания между сердцевинами атомов [4]). С этой точки зрения ионные кристаллы более сложны, поскольку основными «строительными элементами» теперь являются электрически заряженные ионы, так что возникают проблемы, связанные с большим радиусом действия межионных сил. С другой стороны, энергия электростатического взаимодействия ионов столь велика, что оно преобла-

---

[1]) Строго говоря, атмосферное давление. Однако наш анализ не столь точен, чтобы учитывать различие в размерах твердого тела при атмосферном давлении и в вакууме.

[2]) Лишь для твердого гелия учет нулевых колебаний приобретает подлинно решающее значение. Масса гелия столь мала, что квантовые эффекты вообще препятствуют его затвердеванию, если не приложено достаточно большого внешнего давления. [Дело не только в малости массы, но и в слабости взаимодействия между атомами He. Молекулы водорода H_2 легче, но их взаимодействие друг с другом сильнее.— *Прим. ред.*]

[3]) Вновь подчеркнем, что единственными «работающими» здесь силами притяжения являются силы электростатические — все дело лишь в том, что форма их проявления очень резко меняется при переходе от одного типа твердых тел к другому, поэтому в каждом случае требуется отдельное рассмотрение и даже своя особая терминология.

[4]) Напомним (см. стр. 11), что таким образом мы просто грубым способом учитываем в классическом описании принцип Паули в применении к заполненным атомным оболочкам.

дает над всеми другими механизмами притяжения [1]). В этом отношении грубая теория ионных кристаллов оказывается наиболее простой.

Если, однако, обратиться к ковалентным кристаллам и металлам, то оказывается, что построить для них даже грубую теорию очень трудно. Основная проблема состоит в том, что расположение валентных электронов как в хорошо локализованных «связях» чисто ковалентных диэлектриков, так и в электронном газе щелочных металлов резко отличается от их расположения в изолированных атомах или ионах. В этих случаях наше рассмотрение будет носить лишь качественный характер.

Для простоты будем рассматривать в этой главе лишь кубические кристаллы и исследуем для них зависимость энергии кристалла от размера стороны a кубической ячейки. Таким образом, мы исключаем из рассмотрения кристаллы, энергия которых может зависеть от нескольких геометрических параметров (например, от c и a в г. п. у. структуре). Не будут обсуждаться также произвольные деформации кубических кристаллов, сопровождающиеся изменением их равновесных размеров и формы,— рассматривается лишь простое всестороннее сжатие (сохраняющее кубическую симметрию кристалла). При более сложных деформациях в физической картине не появляется ничего нового, но геометрический анализ усложняется. При обсуждении подобных деформаций мы ограничимся менее фундаментальным описанием, которое проводится в связи с рассмотрением упругих постоянных в гл. 22.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КРИСТАЛЛЫ. ИНЕРТНЫЕ ГАЗЫ

Будем рассматривать лишь простейшие молекулярные кристаллы, образованные атомами инертных газов. Мы не затрагиваем случая твердого гелия, поскольку в этом кристалле критическую роль играют квантовые эффекты [2]). Как уже говорилось в гл. 19, в твердом инертном газе атомы обладают почти такой же устойчивой конфигурацией с заполненными оболочками, как и в свободном состоянии. Возникающее все же малое искажение можно описать как флуктуационно-дипольное взаимодействие и представить в виде слабого притягивающего потенциала, который обратно пропорционален шестой степени расстояния между атомами. Именно это слабое притяжение скрепляет твердое тело.

Когда атомы подходят друг к другу достаточно близко, в игру вступает отталкивание между ионными остатками, которое имеет решающее значение при определении равновесного размера твердого тела. На коротких расстояниях отталкивание должно быть сильнее притяжения; его также принято представлять в форме некоторого степенного закона. Показатель степени обычно принимают равным 12, так что получающийся потенциал имеет вид

$$\phi(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}}, \tag{20.1}$$

где A и B — положительные коэффициенты, а r — расстояние между атомами. Часто этот потенциал записывают в более привлекательной, безразмерной форме:

$$\phi(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right], \qquad \begin{matrix}\sigma = (B/A)^{1/6},\\ \varepsilon = A^2/4B\end{matrix} \tag{20.2}$$

[1]) Например, над флуктуационно-дипольным взаимодействием между ионами.

[2]) А также потому, что при нулевом давлении ни один из изотопов гелия не может существовать в твердом состоянии: для кристаллизации He^4 требуется 25 атм, а для He^3 — 33 атм.

и называют потенциалом Леннарда-Джонса или потенциалом «6 — 12». Показатель степени в отталкивательном члене выбран равным 12 только из соображений удобства вычислений и требования, чтобы это число было больше 6. Потенциал (20.2) позволяет, однако, хорошо воспроизводить термодинамические свойства газообразных неона, аргона, криптона и ксенона при низких плотностях, подбирая в каждом случае соответствующие численные значения параметров ε и σ. Получаемые таким путем значения этих параметров [1]) приведены в табл. 20.1.

Таблица 20.1

Значение параметров Леннарда-Джонса для инертных газов [a])

	Ne	Ar	K.	Xe
ε, 10^{-13} эрг	0,050	0,167	0,225	0,320
ε, эВ	0,0031	0,0104	0,0140	0,0200
σ, Å	2,74	3,40	3,65	3,98

[a]) Приведенные значения определены по свойствам газов при низкой плотности (по второму вириальному коэффициенту).
Данные взяты из статьи Бернардеса [1].

Подчеркнем, что не стоит слишком серьезно относиться к точной форме потенциала (20.2). Это всего лишь простой способ учета следующих факторов:

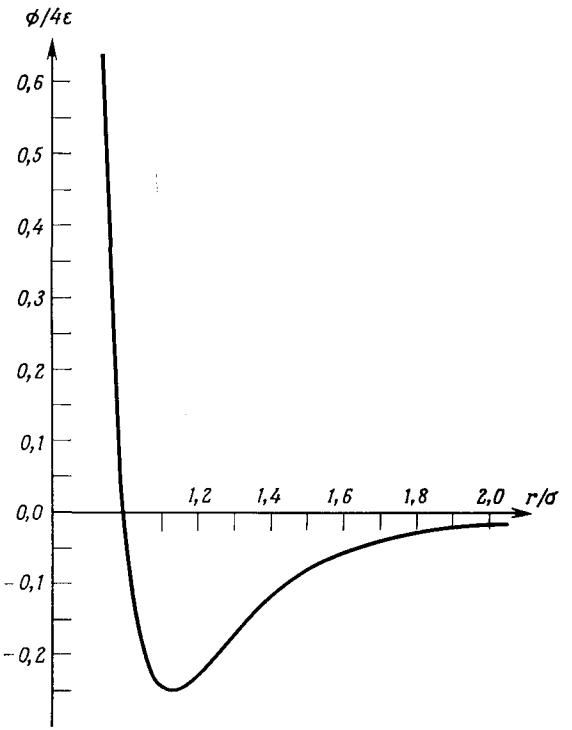
1. На больших расстояниях потенциал является притягивающим и меняется как $1/r^6$.
2. На малых расстояниях потенциал является сильно отталкивательным.
3. Параметры ε и σ характеризуют силу притяжения и радиус отталкивательной сердцевины и определяются путем согласования с данными для газообразного состояния.

Обратите внимание, что значение ε составляет лишь около 0,01 эВ; это согласуется с очень слабой связью в твердых инертных газах. Потенциал Леннарда-Джонса изображен на фиг. 20.1.

Попытаемся вывести некоторые наблюдаемые свойства твердых инертных газов, используя лишь данные для газообразного состояния, содержащиеся в табл. 20.1, и потенциал (20.2). Мы рассматриваем твердый инертный газ как совокупность классических частиц, локализованных в точках наблюдаемой на опыте г. ц. к. решетки. Кинетическую энергию частиц будем считать пренебрежимо малой. Чтобы вычислить полную потенциальную энергию твердого тела, заметим прежде всего, что энергия взаимодействия атома, расположенного в начале координат, со всеми остальными атомами равна

$$\sum_{\mathbf{R}\neq 0} \phi(\mathbf{R}). \tag{20.3}$$

[1]) Для твердого состояния этими значениями следует пользоваться с осторожностью, поскольку при больших плотностях взаимодействие не может быть представлено в виде суммы парных потенциалов (см. стр. 22). Если, несмотря на это, попытаться подогнать данные для твердого тела к сумме парных потенциалов вида (20.2), то наилучший выбор значений ε и σ может и не совпадать со значениями, определяемыми по свойствам газообразного вещества.



Фиг. 20.1. Потенциал «6—12» Леннарда-Джонса [**формула** (20.2)].

Если умножить ее на N — полное число атомов в кристалле, то получится удвоенная полная потенциальная энергия кристалла, поскольку мы учли дважды энергию взаимодействия каждой пары атомов. Поэтому энергия на одну частицу есть

$$u = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \phi(\mathbf{R}), \tag{20.4}$$

где сумма берется по всем отличным от нуля векторам в г. ц. к. решетке Бравэ.

Удобно записать длину вектора $\mathbf{R}$ решетки Бравэ в виде безразмерного числа $\alpha(\mathbf{R})$, умноженного на расстояние r между ближайшими соседями. Формулы (20.2) и (20.4) тогда дают

$$u = 2\varepsilon \left[A_{12} \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - A_6 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \tag{20.5}$$

где

$$A_n = \sum_{\mathbf{R} \neq 0} \frac{1}{\alpha^n(\mathbf{R})} \tag{20.6}$$

Постоянные A_n зависят лишь от типа кристаллической структуры (в нашем случае — г. ц. к.) и от числа n. Очевидно, когда число n очень велико, вклад в сумму (20.6) будут давать только ближайшие соседи начала координат. Поскольку по определению $\alpha(\mathbf{R}) = 1$, когда $\mathbf{R}$ — вектор, соединяющий ближайших соседей, при $n \to \infty$ величина A_n стремится к числу ближайших соседей,

которое для г. ц. к. решетки Бравэ равно 12. При уменьшении n величина A_n возрастает, поскольку начинают давать вклад соседи, следующие за ближайшими. При $n = 12$ с точностью до десятой доли процента величина A_n слагается из вкладов от ближайших, следующих за ближайшими и третьих ближайших соседей начала координат. Значения A_n при различных n рассчитаны для большинства распространенных кристаллических структур. Для распространенных кубических структур значения A_n приведены в табл. 20.2.

Таблица 20.2

Решеточные суммы A_n для трех кубических решеток Бравэ [а])

n	Простая кубическая	О. ц. к.	Г. ц. к.
$\leqslant 3$	∞	∞	∞
4	16,53	22,64	25,34
5	10,38	14,76	16,97
6	8,40	12,25	14,45
7	7,47	11,05	13,36
8	6,95	10,36	12,80
9	6,63	9,89	12,49
10	6,43	9,56	12,31
11	6,29	9,31	12,20
12	6,20	9,11	12,13
13	6,14	8,95	12,09
14	6,10	8,82	12,06
15	6,07	8,70	12,04
16	6,05	8,61	12,03
$n \geqslant 17$	$6+12\ (1/2)^{n/2}$	$8+6\ (3/4)^{n/2}$	$12+6\ (1/2)^{n/2}$

[а]) Величина A_n есть сумма обратных n-х степеней расстояний от данной точки решетки Бравэ до всех ее остальных точек, если за единицу расстояния принять расстояние между ближайшими соседями [формула (20.6)]. При $n \geqslant 17$ сумму A_n можно вычислить с точностью, принятой в таблице, взяв лишь вклады от ближайших и следующих за ближайшими соседями, для чего можно воспользоваться приведенными формулами.
Данные взяты из статьи Джонса и Ингхама [2].

РАВНОВЕСНАЯ ПЛОТНОСТЬ ТВЕРДЫХ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

Чтобы найти равновесное расстояние r_0 между ближайшими соседями, а следовательно, плотность твердого тела, необходимо лишь минимизировать выражение (20.5) по r. Условие $\partial u/\partial r = 0$ дает

$$r_0^{\text{th}} = \left(\frac{2A_{12}}{A_6}\right)^{1/6}\sigma = 1{,}09\sigma. \qquad (20.7)$$

В табл. 20.3 теоретические значения $r_0^{\text{th}} = 1{,}09\sigma$ сравниваются с измеренными значениями. Согласие довольно хорошее, хотя и можно отметить, что с уменьшением массы атома экспериментальное значение все сильнее превышает теоретическое. Это можно объяснить влиянием кинетической энергии нулевых колебаний, не учтенной при расчете. Такая энергия тем больше, чем меньше объем, приходящийся на атом. Поэтому она должна действовать как эффективная отталкивательная сила, увеличивающая постоянную решетки по сравнению со значением (20.7). Поскольку энергия нулевых колебаний становится более

Таблица 20.3

Расстояние r_0 между ближайшими соседями, когезионная энергия u_0 и модуль всестороннего сжатия B_0 для твердых инертных газов при нулевом давлении [а])

		Ne	Ar	Kr	Xe
r_0, Å	Эксперимент	3,13	3,75	3,99	4,33
$r_0 = 1{,}09\ \sigma$	Теория	2,99	3,71	3,98	4,34
u_0, эВ/атом	Эксперимент	−0,02	−0,08	−0,11	−0,17
$u_0 = -8{,}6\ \varepsilon$	Теория	−0,027	−0,089	−0,120	−0,172
B_0, 10^{10} дин/см^2 [б])	Эксперимент	1,1	2,7	3,5	3,6
$B_0 = 75\ \varepsilon/\sigma^3$	Теория	1,81	3,18	3,46	3,81

[а]) Теоретические значения рассчитаны с помощью элементарной классической теории.

[б]) 1 атм = $1{,}01 \cdot 10^6$ дин/см^2; 1 бар = 10^6 дин/см^2.

Данные взяты из работ Клейна, Хортона и Фелдмана [3], Батчелдера и др. [4], Доббса и Джонса [5].

существенной при уменьшении массы атома, следует ожидать, что значение (20.7) будет сильнее всего отличаться от экспериментального значения r_0 для самых малых масс.

РАВНОВЕСНАЯ КОГЕЗИОННАЯ ЭНЕРГИЯ ТВЕРДЫХ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

Подставляя расстояние (20.7) между ближайшими соседями в выражение (20.5) для энергии на одну частицу, находим равновесную когезионную энергию:

$$u_0^{\text{th}} = -\frac{\varepsilon A_6^2}{2A_{12}} = -8{,}6\varepsilon. \tag{20.8}$$

Сравнивая теоретическое значение u_0^{th} с измеренной величиной u_0^{exp} (см. табл. 20.3), вновь обнаруживаем хорошее согласие, хотя с уменьшением массы атома $|u_0^{\text{th}}|$ все сильнее превышает величину $|u_0^{\text{exp}}|$. Опять это можно истолковать как эффект не учтенного нами нулевого движения. Мы пренебрегли положительным вкладом в энергию (кинетическая энергия всегда положительна), который ослабляет связь и становится более важным при уменьшении массы атома.

РАВНОВЕСНЫЙ МОДУЛЬ ВСЕСТОРОННЕГО СЖАТИЯ ТВЕРДЫХ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ

Модуль всестороннего сжатия $B = -V(\partial P/\partial V)_T$ также можно вычислить зная ε и σ. Поскольку давление при $T = 0$ дается формулой $P = -dU/dV$, где U — полная энергия, мы можем выразить B через энергию на одну частицу $u = U/N$ и объем на одну частицу $v = V/N$:

$$B = v\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right). \tag{20.9}$$

Объем на одну частицу v в г. ц. к. решетке равен $v = a^3/4$, где сторона a условной кубической ячейки связана с расстоянием r между ближайшими соседями соотношением $a = \sqrt{2}r$. Можно поэтому написать

$$v = \frac{r^3}{\sqrt{2}}, \quad \frac{\partial}{\partial v} = \frac{\sqrt{2}}{3r^2}\frac{\partial}{\partial r}, \tag{20.10}$$

и представить модуль всестороннего сжатия в виде

$$B = \frac{\sqrt{2}}{9} r \frac{\partial}{\partial r}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r} u. \tag{20.11}$$

Равновесное расстояние r_0 должно соответствовать минимальной энергии на одну частицу. Поэтому при равновесии $\partial u/\partial r$ обращается в нуль и (20.11) сводится к выражению

$$B_0^{\text{th}} = \frac{\sqrt{2}}{9r_0}\frac{\partial^2 u}{\partial r^2}\Big|_{r=r_0} = \frac{4\varepsilon}{\sigma^3} A_{12}\left(\frac{A_6}{A_{12}}\right)^{5/2} = \frac{75\varepsilon}{\sigma^3}. \tag{20.12}$$

Сравнивая B_0^{th} с измеренными значениями B_0^{exp} (см. табл. 20.3), мы обнаруживаем хорошее согласие для ксенона и криптона, но для аргона экспериментальный модуль всестороннего сжатия больше теоретического примерно на 20%, а для неона — на 60%. Зависимость от массы вновь указывает на то, что подобные расхождения связаны с неучтенным нулевым движением.

ИОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ

В простейшей теории когезии в ионных кристаллах делаются такие же физические упрощения, как и в теории когезии в молекулярных кристаллах: принимается, что когезионная энергия полностью определяется потенциальной энергией классических частиц, локализованных в положениях равновесия [1]). Поскольку частицы в ионных кристаллах представляют собой электрически заряженные ионы, главный вклад в энергию взаимодействия дает межионное кулоновское взаимодействие. Оно обратно пропорционально первой степени межионного расстояния, поэтому гораздо сильнее флуктуационно-дипольного взаимодействия [2]), которое обратно пропорционально шестой степени расстояния; следовательно, при грубых расчетах можно считать, что только оно обусловливает связь в ионных кристаллах.

При определении равновесных значений параметров решетки нам попрежнему необходимо учитывать сильное короткодействующее отталкивание между сердцевинами ионов, обусловленное принципом Паули, так как в отсутствие такого отталкивания происходил бы коллапс кристалла. Поэтому мы представим полную когезионную энергию в расчете на пару ионов [3]) в виде

$$u(r) = u^{\text{core}}(r) + u^{\text{coul}}(r), \tag{20.13}$$

где r — расстояние между ближайшими соседями [4]).

[1]) Мы определяем когезионную энергию ионного кристалла как энергию, необходимую для его разъединения на изолированные ионы, а не атомы. Если нужно знать когезионную энергию по отношению к изолированным атомам, приводимый анализ следует дополнить расчетами или измерениями потенциалов ионизации и электронного сродства.

[2]) Это взаимодействие, однако, также существует в ионных кристаллах, и его необходимо учитывать при более точных расчетах.

[3]) Обычно когезионную энергию рассчитывают на одну пару ионов, а не на один ион. Если число ионов равно N, то число ионных пар равно $N/2$.

[4]) В гл. 19, чтобы не путать его с ионными радиусами, мы обозначали расстояние между ближайшими соседями буквой d. Здесь мы обозначаем его как r, поскольку производные по d выглядят неэстетично. А в глубине души мы эстеты.

Вычисление кулоновского члена $u^{\text{coul}}(r)$ не столь просто, как вычисление энергии притяжения в молекулярных кристаллах, из-за очень большого радиуса действия кулоновского потенциала. Рассмотрим, например, структуру хлорида натрия (фиг. 19.4, *а*); ее можно представить как одну г. ц. к. решетку Бравэ с отрицательными анионами в узлах $\mathbf{R}$, вложенную во вторую решетку Бравэ с положительными катионами, которая смещена на вектор $\mathbf{d}$ по отношению к первой, где $\mathbf{d}$ — вектор трансляции на $a/2$ вдоль стороны куба. Мы опять будем выражать все межионные расстояния в единицах расстояния $r = a/2$ между ближайшими соседями:

$$\begin{aligned} |\mathbf{R}| &= \alpha(\mathbf{R})\, r, \\ |\mathbf{R}+\mathbf{d}| &= \alpha(\mathbf{R}+\mathbf{d})\, r. \end{aligned} \tag{20.14}$$

Соблазнительно попытаться теперь поступить так же, как и раньше, записав полную потенциальную энергию одного катиона (или одного аниона) в виде

$$-\frac{e^2}{r}\left\{\frac{1}{\alpha(\mathbf{d})}+\sum_{\mathbf{R}\neq 0}\left(\frac{1}{\alpha(\mathbf{R}+\mathbf{d})}-\frac{1}{\alpha(\mathbf{R})}\right)\right\}. \tag{20.15}$$

Если кристалл состоит из N ионов, полная потенциальная энергия будет в $N/2$ раз больше величины (20.15):

$$U=-\frac{N}{2}\frac{e^2}{r}\left\{\frac{1}{\alpha(\mathbf{d})}+\sum_{\mathbf{R}\neq 0}\left(\frac{1}{\alpha(\mathbf{R}+\mathbf{d})}-\frac{1}{\alpha(\mathbf{R})}\right)\right\}. \tag{20.16}$$

Энергия на одну ионную пару равна этой величине, деленной на число $N/2$ ионных пар:

$$u^{\text{coul}}(r)=-\frac{e^2}{r}\left\{\frac{1}{\alpha(\mathbf{d})}+\sum_{\mathbf{R}\neq 0}\left(\frac{1}{\alpha(\mathbf{R}+\mathbf{d})}-\frac{1}{\alpha(\mathbf{R})}\right)\right\}. \tag{20.17}$$

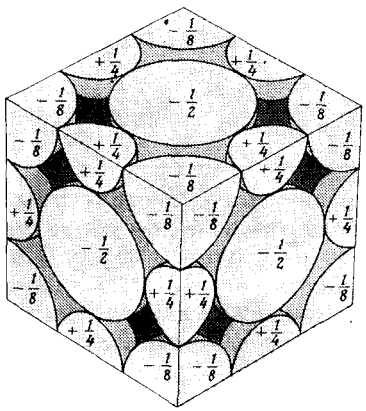
Однако $1/r$ столь медленно спадает с расстоянием, что (20.17) не представляет собой хорошо определенную сумму. С математической точки зрения это условно сходящийся ряд, и его величина может быть любой в зависимости от порядка суммирования!

Это не просто математическая тонкость. Она отражает определенный физический факт: радиус кулоновского взаимодействия столь велик, что энергия совокупности заряженных частиц может существенно зависеть от конфигурации пренебрежимо малого числа частиц на поверхности кристалла. Мы уже сталкивались с подобной задачей в гл. 18. В настоящем случае можно рассуждать следующим образом.

Если проводить суммирование по конечному числу ионов, то неоднозначности не возникает и сумма дает электростатическую энергию конечного кристалла. Когда мы суммируем в определенном порядке бесконечный ряд, это соответствует построению бесконечного кристалла как предела определенной последовательности все бо́льших кристаллов конечных размеров. При достаточно малом радиусе межионного взаимодействия можно было бы доказать, что в пределе энергия на одну ионную пару не зависит от способа построения бесконечного кристалла (если только поверхность последовательных конечных конструкций не слишком нерегулярна). Однако в случае дальнодействующего кулоновского взаимодействия всегда можно строить бесконечный кристалл таким образом, что на каждой стадии будут иметься любые распределения поверхностного заряда и (или) дипольные слои. Выбирая разумным образом форму поверхност-

ного распределения заряда, можно добиться того, чтобы в пределе бесконечного кристалла энергия u, приходящаяся на одну ионную пару, стремилась к любому наперед заданному значению. В этом заключается физическая причина математической неоднозначности выражения (20.17).

Установив диагноз, нетрудно назначить лечение. Ряд следует суммировать так, чтобы на каждом этапе суммирования заряды на поверхности не давали существенного вклада в энергию. Этого можно достигнуть различными способами. Например, можно разбить кристалл на электрически нейтральные ячейки с кубически-симметричным распределением заряда в каждой из них (фиг. 20.2). Энергия конечного субкристалла, составленного из n ячеек, равна умноженной на n энергии одной такой ячейки плюс энергия взаимодействия между ними. Внутреннюю энергию ячейки можно легко вычислить, поскольку в ячейке содержится лишь небольшое число зарядов. Энергия же взаимодействия между ячейками будет спадать пропорционально *пятой* степени расстояния между ними [1]), а поэтому она описывается быстро сходящейся суммой, которая в пределе бесконечного кристалла не зависит от порядка суммирования.



Фиг. 20.2. Один из возможных способов разбиения структуры хлорида натрия на кубические ячейки, электростатическое взаимодействие между которыми быстро (пропорционально минус пятой степени r) спадает с увеличением расстояния между ячейками.

Каждая ячейка содержит четыре единицы положительного заряда, складывающиеся из целой единицы в центре и двенадцати четвертей единицы на ребрах, и четыре единицы отрицательного заряда, складывающиеся из шести половин единицы на гранях и восьми восьмых долей по углам. При расчетах каждую сферу можно заменять точечным зарядом, расположенным в ее центре. (Энергию взаимодействия поверхностных точечных зарядов двух прилегающих кубов учитывать не следует.)

Есть и другие, численно более эффективные, но более сложные способы расчета кулоновских сумм по решетке, в основе которых, однако, лежат те же физические соображения. Наиболее известен способ, предложенный Эвальдом [2]).

Все такие расчеты показывают, что электростатическое взаимодействие на одну ионную пару имеет вид

$$u^{\mathrm{coul}}(r) = -\alpha \frac{e^2}{r}, \tag{20.18}$$

где постоянная Маделунга α зависит лишь от типа кристаллической структуры. Значения α для наиболее важных кубических структур приведены в табл. 20.4. Обратите внимание, что α растет с увеличением координационного числа, т. е. чем больше число ближайших соседей (имеющих противоположный заряд), тем ниже электростатическая энергия. Из-за большого дальнодействия кулоновских сил это не столь очевидный результат. Действительно, электростати-

[1]) Это связано с тем, что распределение заряда в каждой ячейке обладает полной кубической симметрией. См. т. 1, стр. 355. Отметим также незначительную трудность, возникающую, когда некоторые ионы попадают на границу между ячейками. Тогда их заряд нужно поровну разделить между этими ячейками, так чтобы сохранялась полная симметрия каждой ячейки. Проделав такую операцию, нужно тщательно следить за тем, чтобы не включить случайно собственную энергию поделенного иона в энергию взаимодействия между ячейками, по которым он распределен.

[2]) См. работу [6]. Особенно хорошее обсуждение можно найти в книге Слэтера [7].

Таблица 20.4

Постоянная Маделунга α для некоторых кубических кристаллических структур

Кристаллическая структура	Постоянная Маделунга α
Хлорид цезия	1,7627
Хлорид натрия	1,7476
Цинковая обманка	1,6381

ческая энергия для структуры хлорида цезия (координационное число 8) отличается от таковой для структуры хлорида натрия (координационное число 6) с тем же расстоянием между ближайшими соседями менее чем на 1%, хотя вклад ближайших соседей в последнем случае меньше на 33%.

Кулоновская энергия дает главный вклад в когезионную энергию щелочно-галоидных соединений. Это хорошо видно из табл. 20.5, где значения $u^{\text{coul}}(r)$,

Таблица 20.5

Измеренные когезионные энергии и электростатические энергии для щелочно-галоидных соединений со структурой хлорида натрия

	Li	Na	K	Rb	Cs
F	−1,68 а)	−1,49	−1,32	−1,26	−1,20
	−2,01 б)	−1,75	−1,51	−1,43	−1,34
Cl	−1,38	−1,27	−1,15	−1,11	
	−1,57	−1,43	−1,28	−1,23	
Br	−1,32	−1,21	−1,10	−1,06	
	−1,47	−1,35	−1,22	−1,18	
I	−1,23	−1,13	−1,04	−1,01	
	−1,34	−1,24	−1,14	−1,10	

а) Верхнее число в каждой графе, соответствующей данному соединению, есть измеренная когезионная энергия в единицах 10^{-11} эрг на ионную пару, отсчитываемая от энергии свободных удаленных друг от друга ионов.
Данные взяты из работы [8].

б) Нижнее число в каждой клетке есть электростатическая энергия, которая определяется выражением (20.18) и вычислена при наблюдаемом расстоянии r между ближайшими соседями.

вычисленные для экспериментально наблюдаемых расстояний между ближайшими соседями, сравниваются с экспериментально определенными когезионными энергиями. Мы видим, что кулоновская энергия u^{coul} дает основной вклад в наблюдаемую энергию связи — во всех случаях она лишь примерно на 10% ниже измеренной когезионной энергии.

Следует ожидать, что при учете одной только электростатической энергии мы получим завышенную оценку силы связи, поскольку выражение в (20.18) не содержит вклада положительного потенциала, описывающего короткодействующее отталкивание между сердцевинами ионов. Оно ослабляет связь. Возникающая поправка довольно мала — это можно показать, замечая, что потенциал, описывающий отталкивание между сердцевинами, представляет собой очень быстро спадающую функцию межионного расстояния. Если бы мы рас-

сматривали сердцевину иона как абсолютно твердую сферу, т. е. считали показатель степени отталкивательного потенциала равным бесконечности, то нашли бы, что когезионная энергия точно равна значению электростатической энергии при минимальном расстоянии между центрами ионов (фиг. 20.3). Ясно, что это слишком жесткое предположение. Мы можем сохранить бо́льшую свободу, если предположим, что отталкивание происходит по обратному степенному закону, написав полную энергию в расчете на одну ионную пару в виде

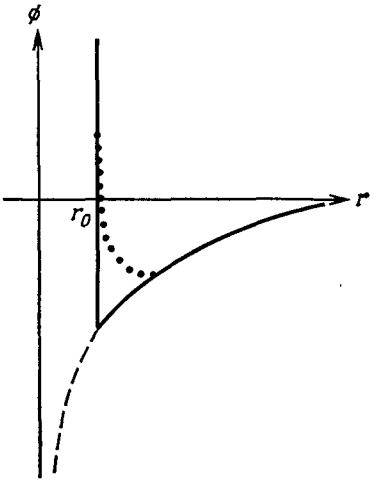
$$u(r) = -\frac{\alpha e^2}{r} + \frac{C}{r^m}. \qquad (20.19)$$

Равновесное расстояние r_0 определяется тогда минимизацией u. Полагая производную $u'(r_0)$ равной нулю, получаем

$$r_0^{m-1} = \frac{mC}{e^2\alpha}. \qquad (20.20)$$

При рассмотрении инертных газов мы имели аналогичное выражение для нахождения r_0 [см. формулу (20.7)]; теперь же, не располагая независимыми измерениями C, можно воспользоваться этим выражением для определения C через измеренное значение r_0:

$$C = \frac{\alpha e^2 r_0^{m-1}}{m}. \qquad (20.21)$$



Фиг. 20.3. Пример парного потенциала.
При $r < r_0$ потенциал является отталкивательным и имеет бесконечно большую величину, а при $r > r_0$ потенциал является кулоновским. Штриховая кривая — продолжение кулоновского потенциала. Точками показано, как изменился бы потенциал, если бы отталкивание подчинялось степенному закону, а не было бы бесконечно сильным.

Подставляя это значение опять в (20.19), найдем теоретическое значение когезионной энергии в расчете на одну пару ионов:

$$u_0^{\text{th}} = u(r_0) = -\frac{\alpha e^2}{r_0}\frac{m-1}{m}. \qquad (20.22)$$

Как и ожидалось, при больших m она лишь немного меньше значения (20.18).

Для инертных газов мы брали $m = 12$, исходя из удобства вычислений, и обнаружили, что это приводит к разумному согласию с экспериментальными данными. В случае щелочно-галоидных соединений нельзя привести никаких особых доводов в пользу значения $m = 12$ [1]), и если уж пытаться описать отталкивание степенным законом, то и сам показатель степени можно определить из условия максимального соответствия экспериментальным данным. Нежелательно задавать m, приравнивая величину (20.22) наблюдаемой когезионной энергии, ибо эта величина столь плавно зависит от m, что малые ошибки при измерении будут приводить к большим изменениям m. Лучше пытаться подобрать независимое измерение, позволяющее найти m. Тогда можно подставить полученное значение m в (20.22) и посмотреть, станет ли лучше согласие с найденными из эксперимента когезионными энергиями по сравнению с расхождением на 10%, имеющимся в табл. 20.5.

---

[1]) Можно предполагать, что m меньше 12 просто потому, что у ионов галогена из-за их избыточного отрицательного заряда плотность электронов на поверхности ниже, чем у соответствующих атомов инертных газов.

Такое независимое определение m можно провести, пользуясь экспериментальными значениями модулей всестороннего сжатия. Если B_0 и r_0 представляют собой соответственно равновесные модуль всестороннего сжатия ир асстояние между ближайшими соседями, то (см. задачу 2) m определяется следующим образом:

$$m = 1 + \frac{18 B_0 r_0^3}{| u^{\text{coul}}(r_0) |}. \qquad (20.23)$$

Значения m, найденные по измеренным значениям B_0 и r_0, приведены в табл. 20.6. Они изменяются в пределах примерно от 6 до 10. Если скорректи-

Таблица 20.6

Измеренные [а]) и рассчитанные [б]) значения ряда величин для щелочно-галоидных соединений со структурой хлорида натрия

Соединение	r, Å	B, 10^{11} дин/см^2	u, 10^{-11} эрг	$u^{\text{coul}} = -\frac{Ae^2}{r}$	$m = 1 + \frac{18\,Br^3}{\lvert u^{\text{coul}} \rvert}$	$u^{\text{th}} = \frac{m-1}{m} u^{\text{coul}}$
LiF	2,01	6,71	—1,68	—2,01	5,88	—1,67
LiCl	2,56	2,98	—1,38	—1,57	6,73	—1,34
LiBr	2,75	2,38	—1,32	—1,47	7,06	—1,26
LiI	3,00	1,72	—1,23	—1,34	7,24	—1,15
NaF	2,31	4,65	—1,49	—1,75	6,90	—1,50
NaCl	2,82	2,40	—1,27	—1,43	7,77	—1,25
NaBr	2,99	1,99	—1,21	—1,35	8,09	—1,18
NaI	3,24	1,51	—1,13	—1,24	8,46	—1,09
KF	2,67	3,05	—1,32	—1,51	7,92	—1,32
KCl	3,15	1,75	—1,15	—1,28	8,69	—1,13
KBr	3,30	1,48	—1,10	—1,22	8,85	—1,08
KI	3,53	1,17	—1,04	—1,14	9,13	—1,02
RbF	2,82	2,62	—1,26	—1,43	8,40	—1,26
RbCl	3,29	1,56	—1,11	—1,23	9,13	—1,10
RbBr	3,43	1,30	—1,06	—1,18	9,00	—1,05
RbI	3,67	1,05	—1,01	—1,10	9,40	—0,98
CsF	3,00	2,35	—1,20	—1,34	9,52	—1,20

[а]) В столбцах 2—4 приведены измеренные значения расстояния r между ближайшими соседями [9], модуля всестороннего сжатия B [8] и когезионной энергии u (в расчете на ионную пару [8]).

[б]) В столбцах 5—7 приведены рассчитанные значения кулоновского вклада (20.18) в когезионную энергию (в расчете на ионную пару) $u^{\text{coul}} = 4{,}03/r\,(\text{Å}) \cdot 10^{-11}$ эрг, показателя степени m в законе отталкивания, определенного по формуле (20.23) по измеренным значениям модуля всестороннего сжатия и расстояния между ближайшими соседями, и уточненная теоретическая величина когезионной энергии, получаемая умножением величины u^{coul} на $(m-1)/m$; ее следует сравнивать с измеренной величиной когезионной энергии (столбец 4).

ровать чисто электростатический вклад в когезионную энергию, введя множитель $(m-1)/m$, то согласие с наблюдаемыми значениями когезионной энергии существенно улучшается и расхождение не превышает теперь 3%. Исключение составляют лишь требующие особого рассмотрения [1]) галоидные соединения лития и соединение NaI.

[1]) См. стр. 15.

Это максимум того (если не больше), что можно было бы ожидать от столь грубой теории. Более строгий анализ должен содержать несколько уточнений

1. Отталкивание между сердцевинами ионов, по-видимому, лучше описывать не степенным, а экспоненциальным законом (часто используется так называемый потенциал Борна — Майера).

2. Необходимо учитывать действующую между ионами флуктуационно-дипольную силу, обратно пропорциональную шестой степени расстояния.

3. Следует принимать во внимание нулевые колебания решетки.

Однако эти уточнения не сказываются на нашем основном выводе, заключающемся в том, что подавляющая часть (90%) когезионной энергии в ионных кристаллах обусловлена электростатическим кулоновским взаимодействием между ионами, которые рассматриваются как неподвижные точечные заряды.

КОГЕЗИЯ В КОВАЛЕНТНЫХ КРИСТАЛЛАХ И МЕТАЛЛАХ

Изложенные выше грубые теории когезионной энергии в молекулярных и ионных кристаллах дают столь хорошие результаты главным образом потому, что конфигурация валентных электронов в этих твердых телах не испытывает существенных искажений по сравнению с их конфигурацией в изолированных атомах (молекулярные кристаллы) или ионах (ионные кристаллы). Это не справедливо в случае ковалентных кристаллов и металлов, распределение валентных электронов в которых значительно отличается от существующего как в изолированных атомах, так и в изолированных ионах этих веществ. Следовательно, для расчета когезионной энергии подобных твердых тел нельзя ограничиться вычислением классической потенциальной энергии системы слабо или почти не деформированных атомов или ионов, образующих определенную кристаллическую структуру. Даже простейшие расчеты должны теперь включать в себя вычисление уровней энергии валентных электронов в присутствии периодического потенциала ионных остовов.

Таким образом, теория когезионной энергии ковалентных кристаллов и металлов должна содержать расчет их зонной структуры [1]. По этой причине для таких тел не существует никакой модели когезии, которая хотя бы отдаленно была сравнима по своей простоте с описанными выше моделями молекулярных и ионных кристаллов. При проведении вычислений с аналогичной точностью здесь следует использовать методы, изложенные в гл. 10, 11 и 17. Мы ограничимся лишь несколькими качественными замечаниями о ковалентных кристаллах и приведем ряд грубых и весьма приблизительных оценок для металлов, основываясь на модели свободных электронов.

КОГЕЗИЯ В КОВАЛЕНТНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Теория когезии в хороших ковалентных диэлектриках совершенно аналогична теории химической связи в молекулах [2] и выходит за рамки настоящей книги [3]. Способ, посредством которого электростатическим силам удается скрепить воедино ковалентные кристаллы, оказывается значительно более тонким, чем простое электростатическое притяжение между точечными ионами, столь

---

[1]) Именно расчеты когезионной энергии стимулировали первые точные расчеты зонной структуры. Лишь позднее стало общепринятым мнение, что зонная структура представляет фундаментальный интерес сама по себе, независимо от задачи о когезии.

[2]) Эти вопросы хорошо изложены в учебнике Полинга [10].

[3]) В гл. 32, однако, дано элементарное рассмотрение молекулы водорода.

хорошо работающее при описании ионных кристаллов, или же флуктуационно-дипольное взаимодействие, используемое при описании твердых инертных газов. Рассмотрим для конкретности случай алмаза (углерода). Предположим, что группа атомов углерода размещена в узлах решетки алмаза, но постоянная этой решетки столь велика, что энергия системы равна просто сумме энергий изолированных атомов (т. е. когезионная энергия равна нулю). Когезия появляется, когда энергия системы может быть понижена за счет уменьшения постоянной решетки до ее наблюдаемой величины. Если уменьшать постоянную решетки, то в какой-то момент возникает перекрытие волновых функций с центрами в различных узлах (ср. обсуждение в гл. 10). Если бы внешние атомные оболочки были заполнены (как в атомах инертного газа или в ионах, из которых состоит ионный кристалл), то подобное перекрытие привело бы к короткодействующему отталкиванию между сердцевинами атомов и увеличило бы энергию по сравнению с ее значением для изолированных атомов. Однако отталкивание сердцевин при перекрытии заполненных атомных оболочек обусловлено принципом Паули, а также тем, что при заполненных внешних оболочках свободные электронные уровни лежат гораздо выше по энергии. Если же внешние электронные оболочки заполнены лишь частично (как в углероде), то при перекрытии волновых функций соседних атомов электроны внешних оболочек могут с большей свободой менять свое расположение, поскольку они могут переходить на другие уровни с близкой энергией, относящиеся к той же оболочке.

Оказывается, что в этих условиях перекрытие внешних оболочек обычно приводит к понижению полной электронной энергии, причем электроны формируют уровни, которые не локализованы вблизи отдельного ионного остатка. Простое объяснение этого отсутствует. Чем менее локализована электронная волновая функция, тем меньше может быть максимальный импульс электрона в соответствии с принципом неопределенности и поэтому тем ниже кинетическая энергия электронов. Наряду с этим следует учесть изменение потенциальной энергии для менее локализованных уровней. В итоге обычно происходит понижение энергии [1]).

КОГЕЗИЯ В МЕТАЛЛАХ СО СВОБОДНЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

В другом предельном случае мы можем сравнивать твердое тело не с системой атомов, а со свободным электронным газом. В гл. 2 отмечалось, что давление свободного электронного газа при плотности, равной ее значению в щелочных металлах, определяет наблюдаемые сжимаемости с ошибкой не более чем в 2 раза. Чтобы получить теперь грубую теорию когезии в щелочных металлах, мы должны добавить к кинетической энергии электронного газа полную электростатическую потенциальную энергию. Она содержит, в частности, энергию притяжения между положительно заряженными ионами и отрицательно заряженным электронным газом, без которой металл вообще не мог бы существовать в связанном состоянии.

Будем рассматривать ионы в щелочных металлах как точечные заряды, локализованные в узлах о. ц. к. решетки Бравэ, а электроны — как постоянный компенсирующий фон отрицательного заряда. Полная электростатическая энергия на один атом для такого распределения может быть рассчитана с помощью методов, аналогичных использовавшимся нами при построении элементарной теории ионных кристаллов. Результат для о. ц. к. решетки имеет

[1]) Простой иллюстрацией сказанного может служить рассмотрение молекулы водорода в гл. 32.

вид [1])

$$u^{\text{coul}} = -\frac{24{,}35}{(r_s/a_0)} \text{ эВ/атом}, \tag{20.24}$$

где r_s — радиус сферы Вигнера — Зейтца (объем, приходящийся на один электрон, равен $4\pi r_s^3/3$), а a_0 — боровский радиус. Как и можно было ожидать, этот вклад благоприятствует повышению плотности (т. е. малым r_s).

Электростатическая энергия притяжения (20.24) должна уравновешивать электронную кинетическую энергию в расчете на один атом. Поскольку в щелочных металлах имеется по одному свободному электрону на атом, получаем (см. т. 1, гл. 2, стр. 50)

$$u^{\text{kin}} = \frac{3}{5}\mathscr{E}_F = \frac{30{,}1}{(r_s/a_0)^2} \text{ эВ/атом}. \tag{20.25}$$

Чтобы добиться большей точности, выражение (20.25) следовало бы заменить полной энергией основного состояния в расчете на один электрон для однородного электронного газа [2]) с плотностью $3/4\pi r_s^3$. Вычисление этой величины сопряжено с довольно значительными трудностями (см. гл. 17) и ввиду грубого характера модели электронного газа вряд ли окажется полезным при нахождении реальных когезионных энергий. Здесь мы учтем лишь поправку к (20.25) за счет обменных эффектов [см. формулу (17.25)]:

$$u^{\text{ex}} = -\frac{0{,}916}{(r_s/a_0)} \text{ ридберг/атом} = -\frac{12{,}5}{(r_s/a_0)} \text{ эВ/атом}. \tag{20.26}$$

Заметим, что обменная поправка к энергии электронного газа характеризуется такой же зависимостью от плотности, как и средняя электростатическая энергия (20.24), а по величине составляет примерно половину последней. Это показывает, что электрон-электронное взаимодействие играет важную роль в когезии в металлах и объясняет трудности, с которыми приходится сталкиваться любой последовательной теории когезии.

Суммируя три вклада, находим

$$u = \frac{30{,}1}{(r_s/a_0)^2} - \frac{36{,}8}{(r_s/a_0)} \text{ эВ/атом}. \tag{20.27}$$

Минимизируя по отношению к r_s, получаем

$$\frac{r_s}{a_0} = 1{,}6. \tag{20.28}$$

В щелочных металлах наблюдаемые значения r_s/a_0 лежат в пределах от 2 до 6 (см. табл. 1.1). Величина (20.28) даже приблизительно не согласуется с наблюдаемыми значениями параметра r_s/a_0. Таким образом, здесь мы имеем ситуацию, в корне отличную от наших прежних успехов (что, возможно, и неплохо), и наглядно убеждаемся в трудности описания когезии в металлах с помощью сколько-нибудь простой модели. Наиболее явный качественный недостаток выражения (20.28) состоит в том, что оно предсказывает одинаковое значение r_s для всех щелочных металлов. Такой же результат получился бы и при более точном вычислении полной энергии электронного газа. Действительно, при этом

---

[1]) См., например, работу Шолла [11].

[2]) Исключая среднюю электростатическую энергию электронов и ионов, которая уже учтена в (20.24). Эта средняя электростатическая энергия есть просто энергия Хартри (гл. 17), которая обращается в нуль, когда ионы рассматриваются как *однородный* положительный фон компенсирующего заряда, а не как локализованные точечные заряды, на чем основан расчет величины (20.24).

энергия все равно описывалась бы функцией $E(r_s)$ и при минимизации выражения $E(r_s) - 24{,}35\,(a_0/r_s)$ мы вновь получили бы одно-единственное равновесное значение r_s для всех щелочных металлов.

Очевидно, чтобы учесть различие между щелочными металлами, необходимо ввести какой-то другой масштаб длины. Нетрудно увидеть, каким он должен быть. В своих расчетах мы считали ионы точками, хотя реальные ионы имеют отличный от нуля радиус. В металлах приближение точечных ионов не столь абсурдно, как в молекулярных или ионных кристаллах, поскольку в металлах ионы занимают значительно меньшую долю полного объема. Однако, делая такое приближение, мы пренебрегаем по крайней мере двумя важными эффектами. Если ион имеет отличный от нуля радиус, газ электронов проводимости практически не способен проникнуть в ту часть объема металла, которую занимает ионный остов. Даже в очень грубой теории это означает, что плотность электронного газа будет выше, чем мы считали, поэтому его кинетическая энергия также оказывается более высокой. Кроме того, поскольку электронам проводимости недоступны области, занятые ионами, они не могут подходить так близко к положительно заряженным ионам, как предполагалось в модели, на основе которой получено выражение (20.24). Следует поэтому ожидать, что электростатическая энергия будет «менее отрицательной», чем это было найдено.

Оба эффекта должны приводить к росту равновесного значения r_s/a_0 с увеличением радиуса иона (задача 4). Это согласуется с наблюдаемым поведением плотностей щелочных металлов. Очевидно, даже не слишком строгий расчет такого существенного эффекта должен быть весьма тонким и требует хорошей оценки как волновых функций электронов проводимости, так и кристаллического потенциала, входящего в одноэлектронное уравнение Шредингера.

ЗАДАЧИ

1. Мерой важности квантовых эффектов в инертных газах служит параметр де Бура. Мы рассчитывали энергию $u(r)$ на один атом инертного газа [формула (20.5)] в предположении, что она представляет собой только потенциальную энергию. В квантовой теории, однако, даже при $T = 0$ имеются нулевые колебания, дающие поправку к (20.5), которая пропорциональна $\hbar$.

а) Покажите, пользуясь лишь соображениями размерности, что если эта поправка строго линейна по $\hbar$, то она должна иметь вид

$$\Delta u = \varepsilon \Lambda f(r/\sigma), \tag{20.29}$$

где f зависит от конкретного выбора инертного газа лишь через отношение r/σ и

$$\Lambda = \frac{h}{\sigma\sqrt{M\varepsilon}}. \tag{20.30}$$

Значения *параметра де Бура* Λ приведены в табл. 20.7. Поскольку h/σ есть неопределенность импульса частицы, локализованной в пределах интервала σ, величина Λ^2 примерно

Таблица 20.7

Параметр де Бура для инертных газов (включая два изотопа гелия)

He^3	He^4	Ne	Ar	Kr	Xe
3,1	2,6	0,59	0,19	0,10	0,064

равна отношению кинетической энергии нулевого движения атома к величине притягивающего взаимодействия. Значение параметра Λ служит поэтому показателем важности кван-

товых эффектов (и данные, приведенные в табл. 20.7, сразу же показывают, почему наше чисто классическое рассмотрение непригодно для твердого гелия).

б) Пусть r_c — равновесное расстояние между частицами, рассчитанное путем минимизации классической энергии (20.5), а $r_c + \Delta r$ — величина, получаемая путем минимизации суммы классической энергии и квантовой поправки (20.29). Считая $\Delta r \ll r_c$, покажите, что отношение значений $\Delta r/r_c$ для двух инертных газов равно отношению их параметров де Бура.

в) Покажите, что результат п. «б» справедлив также для относительных изменений внутренней энергии и модулей всестороннего сжатия за счет квантовых поправок.

В табл. 20.8 эти результаты сравниваются с экспериментальными данными для неона и аргона. (Для криптона и ксенона отклонения от классических величин столь малы, что

Таблица 20.8

Сравнительная величина квантовых поправок к равновесным характеристикам неона и аргона

X	X_{Ne}	X_{Ar}	X_{Ne}/X_{Ar}
Λ	0,59	0,19	3,1
$\Delta r/r^c$	0,047	0,011	4,3
$\Delta u/u^c$	0,26	0,10	2,6
$\Delta B/B^c$	0,39	0,15	2,6

их не удается *надежно определить по экспериментальным данным; для изотопов гелия* параметр де Бура слишком велик, поэтому результаты такого анализа не могут быть надежными.) В гл. 25 будет описано, каким образом можно более точно учесть эффекты нулевых колебаний.

2. Покажите, что модуль всестороннего сжатия для ионного кристалла со структурой NaCl описывается выражением

$$B_0 = \frac{1}{18 r_0} \frac{d^2 u}{dr^2}\bigg|_{r=r_0}, \tag{20.31}$$

где r_0 — равновесное расстояние между ближайшими соседями. Покажите, что из формулы (20.19) для полной энергии на одну ионную пару следует выражение

$$B_0 = \frac{(m-1)}{18} \frac{\alpha e^2}{r_0^4} \tag{20.32}$$

и поэтому

$$m = 1 + \frac{18 B_0 r_0^3}{| u^{\text{coul}}(r_0) |}, \tag{20.33}$$

где $u^{\text{coul}}(r)$ — энергия на одну ионную пару в кристалле, образованном точечными зарядами (r — расстояние между ближайшими соседями).

3. Формулой (20.19) для когезионной энергии на одну ионную пару можно воспользоваться для исследования устойчивости возможных кристаллических структур, которыми мог бы обладать ионный кристалл. Предполагая, что константа связи C, характеризующая вклад короткодействующего отталкивания, пропорциональна координационному числу Z, покажите, что равновесная когезионная энергия для разных типов решетки пропорциональна $(\alpha^m/Z)^{1/(m-1)}$. Воспользовавшись значениями α, приведенными в табл. 20.4, постройте таблицу относительной устойчивости в зависимости от величины m. (*Указание.* Вначале рассмотрите случай больших и малых m.)

4. а) В качестве очень грубой модели щелочного металла предположим, что заряд каждого валентного электрона равномерно распределен по сфере радиусом r_s вокруг каждого иона. Покажите, что электростатическая энергия на один электрон тогда равна

$$u^{\text{coul}} = -\frac{9 a_0}{5 r_s} \text{ ридберг/электрон} = -\frac{24{,}49}{(r_s/a_0)} \text{ эВ/электрон}. \tag{20.34}$$

[Этот результат удивительно близок к результату (20.24) для о. ц. к. решетки ионов, погруженной в полностью однородное распределение компенсирующего отрицательного заряда.]

б) В реальном металле валентные электроны практически не проникают в область, занимаемую ионами. Учтем это, считая, что заряд каждого электрона однородно распределен в области между сферами с радиусами r_c и r_s вокруг каждого иона, и заменим затем потенциал каждого иона псевдопотенциалом:

$$V_{\text{ps}}(r) = -\frac{e^2}{r}, \qquad r > r_c, \qquad (20.35)$$
$$= 0, \qquad r < r_c.$$

Покажите, что тогда вместо выражения (20.34) в главном порядке по r_c/r_s справедливо выражение

$$-\frac{9a_0}{5r_s} + \frac{3(r_c/a_0)^2}{(r_s/a_0)^3} \text{ ридберг/электрон}. \qquad (20.36)$$

в) Считая энергию на одну частицу равной сумме кинетической (20.25), обменной (20.26) и потенциальной (20.36) энергий, покажите, что для равновесного значения r_s/a_0 справедливо выражение

$$r_s/a_0 = 0{,}82 + 1{,}82\,(r_c/a_0)\,[1 + O\,(a_0/r_c)^2]. \qquad (20.37)$$

Сравните это со значениями, приведенными в табл. 1.1 и 19.4.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Bernardes N.*, Phys. Rev., **112**, 1534 (1958).
2. *Jones J. E., Ingham A. E.*, Proc. Roy. Soc., **A107**, 636 (1925).
3. *Klein M. L., Horton G. K., Feldman J. L.*, Phys. Rev., **184**, 968 (1969).
4. *Batchelder D. N. et al.*, Phys. Rev., **162**, 767 (1967).
5. *Dobbs E. R., Jones G. O.*, Rep. Prog. Phys., **20**, 516 (1957).
6. *Ewald P. P.*, Ann. Phys., **64**, 253 (1921).
7. *Slater J. C.*, Insulators, Semiconductors and Metals, McGraw-Hill, New York, 1967. (Имеется перевод: *Слэтер Дж.* Диэлектрики, полупроводники, металлы.— М.: Мир, 1969.)
8. *Tosi M. P.*, в кн. Solid State Physics, vol. 16, eds. Seitz F., Turnbull D., Academic Press, New York, 1964.
9. *Wyckoff R. W. G.*, Crystal Structures, 2nd ed., Interscience, New York, 1963.
10. *Pauling L.*, The Nature of the Chemical Bond, 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, New York, 1960. (Имеется перевод 1-го изд.: *Паулинг Л.*, Природа химической связи.— М.: Госхимиздат, 1947.)
11. *Sholl C. A.*, Proc. Phys. Soc., **92**, 434 (1967).

ГЛАВА 21

НЕДОСТАТКИ МОДЕЛИ СТАТИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ

В гл. 3 мы дали обзор недостатков теории свободных электронов в металлах, перечислив различные явления, которые могут быть объяснены лишь при учете периодического потенциала, обусловленного ионной решеткой [1]). В последующих главах периодическая ионная решетка играла важную роль при рассмотрении металлов и диэлектриков. Повсюду мы предполагали, что ионы образуют фиксированную, жесткую и неподвижную решетку [2]). Это предположение, однако, лишь приближенно характеризует действительное расположение ионов в пространстве [3]), поскольку масса ионов и силы, которые удерживают их на местах, имеют конечную, а не бесконечно большую величину. Поэтому в классической теории статическая модель может быть справедливой лишь при нулевой температуре. При отличных от нуля температурах каждый ион должен иметь некоторую тепловую энергию, а следовательно, совершать какие-то движения в окрестности своего положения равновесия. В квантовой теории модель статической решетки неверна даже при нулевой температуре, поскольку, согласно принципу неопределенности ($\Delta x\, \Delta p \geqslant h$), локализованные ионы должны обладать некоторым не равным нулю средним квадратом импульса [4]).

Пользуясь упрощенной моделью неподвижных ионов, мы достигли значительных успехов в объяснении целого ряда равновесных и кинетических свойств металлов, главную роль в которых играют электроны проводимости, хотя и не смогли ответить на вопрос, что является причиной столкновений электронов. Модель статической решетки позволяет также довольно успешно объяснить некоторые равновесные свойства ионных и молекулярных диэлектриков.

---

[1]) Напомним, что при таком общем употреблении термин «ион» означает ионы в ионных кристаллах, в металлах и ковалентных кристаллах, а также атомы в твердых инертных газах.

[2]) Кроме гл. 20, где мы рассматривали однородное расширение решетки и кратко коснулись вопроса о нулевом движении атомов в твердых инертных газах.

[3]) Мы не имеем здесь в виду несовершенства реальных кристаллов, т. е. имеющиеся в них отклонения от идеальной периодичности (см. гл. 30). Подобные эффекты можно еще описать в модели статической решетки. Нас интересуют динамические отклонения от периодичности, связанные с колебаниями ионов относительно своих положений равновесия. Эти колебания происходят всегда, даже в идеальном во всех остальных отношениях кристалле.

[4]) Мы уже обсуждали следствия из принципа неопределенности на стр. 27 и получили некоторые подтверждения его роли при вычислении когезионной энергии твердых инертных газов. (См. задачу 1 в гл. 20.)

Однако чтобы заполнить многие пробелы в нашем понимании металлов (иногда существенные, как в задаче о зависимости статической электропроводности от температуры) и построить хотя бы элементарную теорию диэлектриков, нам придется выйти за рамки модели статической решетки. Особенно сильно недостатки теории статической решетки проявляются в теории диэлектриков, поскольку в них электронная система сравнительно пассивна — все электроны находятся в заполненных зонах. Электроны диэлектрика принимают участие лишь в таких явлениях, в которых кристаллу сообщается энергия, достаточная для того, чтобы вызвать переброс электрона с потолка наивысшей заполненной зоны на самые нижние пустые уровни через энергетическую щель E_g. Если для диэлектриков пользоваться приближением статической решетки, то не остается степеней свободы, с помощью которых можно было бы объяснить их сложные и разнообразные свойства.

В этой главе перечислены расхождения между моделью статической решетки и экспериментальными фактами. В последующих главах мы перейдем к динамической теории колебаний решетки, которая в той или иной форме рассматривается в гл. 22—27.

Главные недостатки модели статической решетки делятся на три большие группы.

1. Неудачи при объяснении равновесных свойств.
2. Неудачи при объяснении кинетических свойств.
3. Неудачи при объяснении взаимодействия различных типов излучения с твердым телом.

РАВНОВЕСНЫЕ СВОЙСТВА

В той или иной мере колебания решетки сказываются на всех равновесных свойствах кристалла. Важнейшие примеры перечислены ниже.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Согласно модели статической решетки, теплоемкость металла обусловливается его электронными степенями свободы. Эта модель предсказывает линейную температурную зависимость теплоемкости при температурах гораздо ниже фермиевской, т. е. вплоть до точки плавления. Подобная линейная зависимость действительно наблюдается, но лишь до температур порядка 10 К (гл. 2). При более высоких температурах теплоемкость возрастает гораздо быстрее (как T^3), а при еще более высоких (обычно от 10^2 до 10^3 К) становится примерно постоянной. Наличие добавочного (и преобладающего выше 10 К) вклада в теплоемкость связано исключительно с существованием степеней свободы ионной решетки, которым мы до сих пор пренебрегали.

Дальнейшим подтверждением существования ионного вклада в теплоемкость служат свойства диэлектриков. Если бы теория статической решетки была совершенно точной, то тепловая энергия диэлектрика отличалась бы от ее значения при $T = 0$ лишь за счет того, что часть электронов в результате теплового возбуждения преодолевала бы энергетическую щель E_g. Можно показать (гл. 28), что при температурах ниже E_g/k_B (т. е. при всех интересующих нас температурах, если E_g достигает 1 эВ) число возбужденных электронов изменяется с температурой пропорционально $e^{-E_g/2k_BT}$. Той же экспонентой определяется зависимость теплоемкости $c_v = du/dT$ от температуры. Однако наблюдаемые теплоемкости диэлектриков при низких температурах изменяются с температурой не по экспоненциальному закону, а как T^3. И в диэлектриках, и в

металлах для объяснения такого (пропорционального T^3) поведения теплоемкости необходимо учесть колебания решетки с помощью квантового рассмотрения.

РАВНОВЕСНАЯ ПЛОТНОСТЬ И КОГЕЗИОННЫЕ ЭНЕРГИИ

В гл. 20 уже упоминалось, что нулевые колебания следует учитывать при вычислении энергии основного состояния твердого тела и, следовательно, при расчетах его равновесной плотности и когезионной энергии. Вклад нулевых колебаний ионов в большинстве кристаллов значительно меньше членов, отвечающих потенциальной энергии, но, как мы уже видели, в неоне и аргоне он приводит к легко наблюдаемым эффектам [1]).

ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ

Равновесная плотность твердого тела зависит от температуры. В модели статической решетки температура обусловливает только один эффект — тепловое возбуждение электронов. При температурах ниже E_g/k_B в диэлектриках эффект пренебрежимо мал. Критическую роль в тепловом расширении диэлектриков (как и металлов) играют ионные степени свободы. В некотором смысле это то же самое замечание, которое было сделано нами в предыдущем разделе, но теперь оно относится к случаю $T \neq 0$. Обычно, однако, колебания решетки приводят лишь к малым поправкам к равновесным размерам твердого тела при $T = 0$, но оказывают определяющее влияние на его тепловое расширение.

ПЛАВЛЕНИЕ

При достаточно высоких температурах твердые тела плавятся, т. е. ионы покидают свои положения равновесия и, блуждая, проходят большие расстояния в возникающей жидкости. Здесь нарушение гипотезы статической решетки совершенно очевидно; однако даже ниже точки плавления, когда ионы остаются поблизости от своих положений равновесия, любая адекватная теория процесса плавления (а существуют лишь самые грубые теории) должна учитывать нарастание амплитуды колебаний решетки с повышением температуры.

КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В гл. 1, 2, 12 и 13 мы рассматривали такие кинетические характеристики металла, которые почти полностью определяются его электронной структурой. Однако многие особенности эффектов переноса в металлах и все явления переноса в диэлектриках могут быть объяснены лишь при учете колебаний решетки.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ВРЕМЕНИ РЕЛАКСАЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ

В идеальном периодическом потенциале электрон не испытывает столкновений, а поэтому электро- и теплопроводность такого металла должны иметь бесконечно большую величину. Мы уже упоминали однажды, что главной причиной рассеяния электронов в металле являются отклонения от идеальной периодичности, возникающие в решетке из-за тепловых колебаний ионов отно-

[1]) В твердом гелии нулевые колебания столь значительны, что ими нельзя пренебрегать даже в первом приближении. По этой причине твердые формы двух изотопов гелия (с массовыми числами 3 и 4) часто называют *квантовыми кристаллами*.

сительно их положений равновесия. С этим связан характерный член, пропорциональный T^5, в выражении для электросопротивления при низких температурах, а также линейный рост этой величины с температурой при высоких T (гл. 26). Модель статической решетки не может объяснить указанные факты.

НАРУШЕНИЕ ЗАКОНА ВИДЕМАНА — ФРАНЦА

Нарушение закона Видемана — Франца при промежуточных температурах (см. т. 1, стр. 71) находит простое объяснение в теории рассеяния электронов на колебаниях решетки.

СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

Ниже определенной температуры (20 К или значительно меньше) сопротивление части металлов (называемых сверхпроводниками) внезапно падает до нуля. Полное объяснение этого эффекта отсутствовало до 1957 г. Сегодня теория сверхпроводимости существует — оказалось, что критическую роль в данном случае играет влияние колебаний решетки на эффективное взаимодействие между двумя электронами в металле (гл. 34). Если бы решетка была совершенно жесткой, то не существовало бы сверхпроводников [1]).

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ДИЭЛЕКТРИКОВ

Большинство кинетических свойств металлов не имеет аналогов у диэлектриков. Однако диэлектрики, будучи электрическими изоляторами, все же проводят тепло. Конечно, они проводят его не так хорошо, как металлы: верхний конец серебряной ложки, опущенной в кофе, становится горячим гораздо быстрее, чем ручка керамической чашки. Тем не менее с точки зрения модели статической решетки в диэлектриках вообще не существует механизма, который обеспечивал бы даже небольшой перенос тепла. Действительно, в частично заполненных зонах диэлектриков содержится столь малое число электронов, что их попросту недостаточно для выполнения этой задачи. Теплопроводность диэлектриков обусловлена в первую очередь решеточными степенями свободы.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ ЗВУКА

Диэлектрики проводят не только тепло, они передают также звук в форме вибраций ионной решетки. В модели статической решетки диэлектрики были бы акустическими изоляторами.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ИЗЛУЧЕНИЕМ

Мы уже обсуждали взаимодействие излучения с твердым телом в гл. 6 (рентгеновское излучение) и частично в гл. 1 и 15 (оптические свойства металлов). Существует много иных экспериментальных данных, касающихся отклика твердого тела на падающее извне излучение, которые не удается объяснить, рассматривая лишь отклик электронов на фоне неподвижной решетки ионов. Приведем наиболее важные примеры.

[1]) Точнее, сверхпроводники все же могли бы существовать, но они были бы совершенно отличны от тех, которые нам известны сегодня. Предложены альтернативные механизмы сверхпроводимости, которые не связаны с влиянием колебаний решетки на взаимодействие между электронами. Однако примеры сверхпроводимости, основанной на подобных механизмах, все еще не обнаружены.

КОЭФФИЦИЕНТ ОТРАЖЕНИЯ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

В коэффициенте отражения ионных кристаллов наблюдается резкий максимум при инфракрасных частотах, соответствующих значениям $\hbar\omega$, которые гораздо меньше ширины запрещенной зоны в этих телах. Следовательно, эффект не может быть связан с возбуждением электронов. Он обусловлен тем, что силы, с которыми электрическое поле излучения действует на положительно и отрицательно заряженные ионы, имеют противоположное направление и поэтому смещают их по отношению друг к другу. Объяснение такого эффекта невозможно без использования теории колебаний решетки.

НЕУПРУГОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА

При рассеянии кристаллами лазерного света рассеянное излучение наряду с основной частотой содержит компоненты, несколько сдвинутые по частоте (бриллюэновское и рамановское рассеяние). Для объяснения этого явления необходимо привлекать квантовую теорию колебаний решетки.

РАССЕЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

Модель статической решетки приводит к неправильным значениям интенсивности рассеянного рентгеновского излучения в брэгговских максимумах. Тепловые колебания ионов относительно положений равновесия (и даже нулевые колебания при $T = 0$) уменьшают амплитуду брэгговских максимумов. Кроме того, поскольку решетка не неподвижна, существует фон рассеянного рентгеновского излучения в направлениях, не удовлетворяющих условию Брэгга.

РАССЕЯНИЕ НЕЙТРОНОВ

Исследуя нейтроны [1]), испытавшие рассеяние в кристалле, можно видеть, что потерянная ими энергия кратна некоторым дискретным порциям, величина которых зависит от изменения импульса при рассеянии. Квантовая теория колебаний решетки дает очень простое объяснение этого эффекта, благодаря чему нейтроны оказываются одним из наиболее ценных «инструментов» изучения твердых тел.

Выше приведен далеко не полный перечень различных проявлений колебаний решетки. Тем не менее он показывает, в каких случаях колебания решетки наиболее важны.

1. Способность ионов совершать колебания относительно своих равновесных положений определяет все равновесные свойства твердого тела, в которые не вносят преобладающий вклад электроны.
2. С колебаниями решетки связан один из механизмов переноса энергии в твердом теле.
3. Колебания решетки в основном обусловливают рассеяние электронов в металлах и могут существенно влиять на взаимодействие между электронами.
4. Колебания решетки играют определенную роль в отклике твердого тела на любое зондирующее излучение, влияющее на ионы,— видимый свет, рентгеновские лучи и нейтроны.

Мы рассмотрим эти и другие вопросы теории колебаний решетки в гл. 22—27.

[1]) С квантовомеханической точки зрения пучок нейтронов с энергией E и импульсом $\mathbf{p}$ можно рассматривать также как поток излучения с частотой $\omega = E/\hbar$ и волновым вектором $\mathbf{k} = \mathbf{p}/\hbar$.

ГЛАВА 22

КЛАССИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАРМОНИЧЕСКОГО КРИСТАЛЛА

ГАРМОНИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ
АДИАБАТИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ
УДЕЛЬНАЯ ТЕМПЛОЕМКОСТЬ КЛАССИЧЕСКОГО КРИСТАЛЛА
ОДНОМЕРНАЯ МОНОАТОМНАЯ РЕШЕТКА БРАВЭ
ОДНОМЕРНАЯ РЕШЕТКА С БАЗИСОМ
ТРЕХМЕРНАЯ МОНОАТОМНАЯ РЕШЕТКА БРАВЭ
ТРЕХМЕРНАЯ РЕШЕТКА С БАЗИСОМ
СВЯЗЬ С ТЕОРИЕЙ УПРУГОСТИ

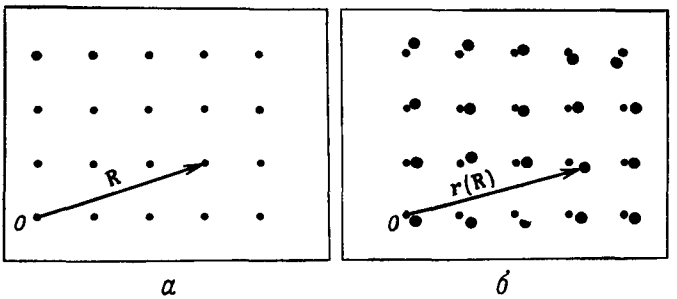
Отказавшись от искусственного предположения об ионах, сидящих неподвижно в узлах **R** решетки Бравэ, мы будем широко пользоваться двумя более слабыми предположениями.

1. Будем считать, что среднее равновесное положение каждого иона совпадает с узлом решетки Бравэ. Мы можем тогда по-прежнему связывать с каждым ионом определенный узел **R** решетки Бравэ, относительно которого он совершает колебания, но теперь узел **R** есть лишь среднее положение иона, а не его фиксированное мгновенное положение.

2. Примем, что типичные отклонения каждого иона от его положения равновесия малы по сравнению с расстоянием между ионами (в более точной форме это условие будет дано ниже).

Предположение 1 позволяет объяснить наблюдаемую кристаллическую структуру твердых тел, ибо оно означает, что, несмотря на движение ионов, в твердом теле сохраняется решетка Бравэ, которая описывает, однако, не мгновенные, а усредненные положения ионов. Заметим, что, хотя это предположение допускает самые различные движения ионов, оно не разрешает их *диффузии*, поскольку мы считаем, что каждый ион совершает колебания относительно одного определенного узла **R** решетки Бравэ. Подобное предположение не вносит сколько-нибудь серьезных ограничений, за исключением случаев, когда сильно возрастает вероятность взаимного обмена равновесными положениями ионов (например, вблизи точки плавления).

Что касается предположения 2, то мы прибегаем к нему не потому, что глубоко убеждены в его справедливости, а из-за того, что оно ведет к простой теории — *гармоническому приближению*, позволяющему получить точные количественные результаты. Часто эти результаты прекрасно согласуются с наблюдаемыми свойствами твердого тела. Тем не менее ряд свойств не удается объяснить в гармоническом приближении, и для объяснения их необходимо обратиться к *ангармонической* теории (гл. 25). Однако даже в этих случаях расчет фактически по-прежнему основывается на предположении 2, хотя и сформулированном в более тонком виде. Когда предположение 2 действительно нарушается (что, по-видимому, имеет место в твердом гелии), приходится с самого

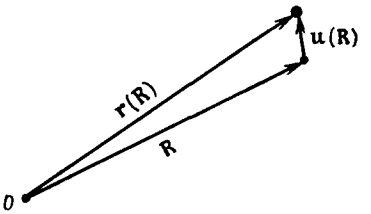


Фиг. 22.1. *а* — решетка Бравэ, точки которой задаются векторами **R**. *б* — одно из мгновенных расположений ионов [ион, среднее положение которого есть **R**, находится в точке **r** (**R**)].

начала строить чрезвычайно сложную теорию; лишь совсем недавно в этом направлении был достигнут некоторый прогресс [1]).

Благодаря предположению 1 мы можем однозначно определить каждый ион, указав узел **R** решетки Бравэ, относительно которого этот ион совершает колебания [2]). Обозначим через **r** (**R**) мгновенное положение иона, среднее положение которого есть **R** (фиг. 22.1). Если бы приближение статической решетки было справедливым, т. е. если бы каждый ион покоился в своем узле решетки Бравэ, то мы имели бы **r** (**R**) = = **R**. В действительности, однако, **r** (**R**) отклоняется от своего среднего значения **R**, так что в любой момент времени можно записать [3])

$$\mathbf{r}(\mathbf{R}) = \mathbf{R} + \mathbf{u}(\mathbf{R}), \qquad (22.1)$$



Фиг. 22.2. Соотношения между вектором **R** решетки Бравэ, мгновенной координатой **r** (**R**) иона, совершающего колебания вокруг точки **R**, и смещением этого иона **u** (**R**) = **r** (**R**) − **R**.

где **u** (**R**) — отклонение от равновесия для иона, равновесное положение которого есть **R** (фиг. 22.2).

Чтобы сделать наше рассмотрение конкретным, заново обсудим вывод когезионной энергии инертных газов (гл. 20), придерживаясь теперь более

[1]) В рамках теории, романтически названной «теорией квантовых кристаллов». Происхождение такого названия связано с тем, что в классической теории предположение 2 должно выполняться во всяком твердом теле при достаточно низкой температуре. Лишь в силу *принципа неопределенности отклонения ионов от положений равновесия сохраняются* при любых, сколь угодно низких температурах. [Нулевые колебания есть во всех кристаллах. Это, конечно, *квантовое* свойство. Однако квантовыми кристаллами называют только кристаллы гелия, которые занимают промежуточное положение между квантовыми жидкостями и обычными кристаллами. В квантовых кристаллах дефекты (в частности, вакансии) не локализованы, а в виде своеобразных квазичастиц распространяются по кристаллу. Это приводит к тому, что коэффициент диффузии и самодиффузии в квантовых кристаллах не обращается в нуль при $T \to 0$. — *Прим. ред.*]

[2]) В *настоящей главе мы в основном будем иметь дело лишь с моноатомными* решетками Бравэ, т. е. с твердыми телами, в кристаллической структуре которых в каждом элементарной ячейке содержится по одному иону, находящемуся в узле $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$ решетки Бравэ. Обобщение на случай решеток с базисом из n атомов в каждой элементарной ячейке, находящихся в точках $\mathbf{R} + \mathbf{d}_1$, $\mathbf{R} + \mathbf{d}_2$, ..., $\mathbf{R} + \mathbf{d}_n$, в принципе производится довольно просто, но может потребовать сложных обозначений.

[3]) В более общем случае при описании решетки с базисом мы могли бы обозначить через $\mathbf{r}_j(\mathbf{R})$ положение j-го атома базиса в элементарной ячейке с центром в **R** и записать $\mathbf{r}_j(\mathbf{R}) = \mathbf{R} + \mathbf{d}_j + \mathbf{u}_j(\mathbf{R})$.

широкой точки зрения. Будем по-прежнему считать, что пара атомов, отстоящих на расстояние $\mathbf{r}$, дает вклад $\phi(\mathbf{r})$ в потенциальную энергию кристалла, где ϕ представляет собой, например, потенциал Леннарда-Джонса (20.2). Если бы модель статической решетки была правильной и каждый атом покоился в своем узле решетки Бравэ, то полная потенциальная энергия кристалла была бы равна сумме вкладов от всех различных пар:

$$U=\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{RR}'}\phi(\mathbf{R}-\mathbf{R}')=\frac{N}{2}\sum_{\mathbf{R}\neq 0}\phi(\mathbf{R}). \tag{22.2}$$

Если, однако, учесть, что атом, среднее положение которого есть $\mathbf{R}$, вообще говоря, находится в положении $\mathbf{r}(\mathbf{R})\neq\mathbf{R}$, то мы должны заменить (22.2) выражением

$$U=\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{RR}'}\phi(\mathbf{r}(\mathbf{R})-\mathbf{r}(\mathbf{R}'))=\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{RR}'}\phi(\mathbf{R}-\mathbf{R}'+\mathbf{u}(\mathbf{R})-\mathbf{u}(\mathbf{R}')). \tag{22.3}$$

Таким образом, потенциальная энергия теперь зависит от динамических переменных $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ и нам требуется решить динамическую (или статистико-механическую) задачу, определяемую гамильтонианом [1])

$$H=\sum_{\mathbf{R}}\frac{\mathbf{P}^2(\mathbf{R})}{2M}+U; \tag{22.4}$$

здесь $\mathbf{P}(\mathbf{R})$ — импульс атома с равновесным положением $\mathbf{R}$, а M — масса атома.

ГАРМОНИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

Если парный потенциал ϕ имеет вид потенциала Леннарда-Джонса, то получение какой-либо полезной информации на основе точного решения задачи с этим гамильтонианом — дело безнадежно трудное. Поэтому задачу решают приближенно, исходя из предположения, что атомы не отклоняются существенно от своих равновесных положений. Если все величины $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ малы [2]), потенциальную энергию U можно разложить в ряд вблизи ее равновесного значения, воспользовавшись теоремой Тейлора для трехмерного случая:

$$f(\mathbf{r}+\mathbf{a})=f(\mathbf{r})+\mathbf{a}\cdot\nabla f(\mathbf{r})+\frac{1}{2}(\mathbf{a}\cdot\nabla)^2 f(\mathbf{r})+\frac{1}{3!}(\mathbf{a}\cdot\nabla)^3 f(\mathbf{r})+\ldots. \tag{22.5}$$

Применяя ее к каждому слагаемому в (22.3) и полагая $\mathbf{r}=\mathbf{R}-\mathbf{R}'$ и $\mathbf{a}=\mathbf{u}(\mathbf{R})-\mathbf{u}(\mathbf{R}')$, находим

$$U=\frac{N}{2}\sum\phi(\mathbf{R})+\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{RR}'}(\mathbf{u}(\mathbf{R})-\mathbf{u}(\mathbf{R}'))\cdot\nabla\phi(\mathbf{R}-\mathbf{R}')+$$
$$+\frac{1}{4}\sum_{\mathbf{RR}'}[(\mathbf{u}(\mathbf{R})-\mathbf{u}(\mathbf{R}'))\cdot\nabla]^2\phi(\mathbf{R}-\mathbf{R}')+O(u^3). \tag{22.6}$$

Коэффициент перед $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ в линейном члене есть просто

$$\sum_{\mathbf{R}'}\nabla\phi(\mathbf{R}-\mathbf{R}'). \tag{22.7}$$

---

[1]) В динамике решетки в качестве канонических координат обычно выбирают $\mathbf{u}(\mathbf{R})$, а не $\mathbf{r}(\mathbf{R})$, т. е. координата каждого иона отсчитывается от своей начальной точки.

[2]) Точнее, если разность $\mathbf{u}(\mathbf{R})-\mathbf{u}(\mathbf{R}')$ мала для всех пар атомов, для которых потенциал $\phi(\mathbf{R}-\mathbf{R}')$ достигает существенных значений. Абсолютное смещение атома может быть большим. Важно лишь, чтобы малым было его смещение по отношению к тем атомам, с которыми он достаточно сильно взаимодействует.

Это выражение, однако, равно взятой со знаком минус силе, действующей на атом в узле $\mathbf{R}$ со стороны всех других атомов, когда каждый из них находится в своем положении равновесия. Следовательно, указанный коэффициент должен обращаться в нуль, так как в равновесии действующая на атом суммарная сила равна нулю.

Поскольку линейное слагаемое в (22.6) равно нулю, первой неисчезающей поправкой к равновесной потенциальной энергии является квадратичное слагаемое. В *гармоническом приближении* оставляют только это слагаемое и записывают потенциальную энергию в виде

$$U = U^{\text{eq}} + U^{\text{harm}}, \tag{22.8}$$

где U^{eq} — равновесная потенциальная энергия (22.2), а величина U^{harm} определяется выражением

$$U^{\text{harm}} = \frac{1}{4} \sum_{\substack{\mathbf{RR}' \\ \mu,\, \nu = x,\, y,\, z}} [u_\mu(\mathbf{R}) - u_\mu(\mathbf{R}')]\, \phi_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')\, [u_\nu(\mathbf{R}) - u_\nu(\mathbf{R}')], \tag{22.9}$$

$$\phi_{\mu\nu}(\mathbf{r}) = \frac{\partial^2 \phi(\mathbf{r})}{\partial r_\mu\, \partial r_\nu}.$$

Так как величина U^{eq} постоянна (т. е. не зависит от $\mathbf{u}$ и $\mathbf{P}$), во многих динамических задачах ею можно пренебречь [1]), в связи с чем часто принимают, что полная потенциальная энергия равна просто величине U^{harm}, и опускают верхний индекс, когда это не создает путаницы.

Гармоническое приближение служит исходным пунктом всех теорий динамики решетки (кроме случая твердого гелия). Следующие поправки к U, особенно третьего и четвертого порядка по u, носят название ангармонических членов; как мы увидим в гл. 25, они играют существенную роль в объяснении многих физических явлений. Обычно их рассматривают как слабое возмущение основного гармонического члена.

Гармоническую потенциальную энергию принято записывать не в виде (22.9), а в более общей форме:

$$U^{\text{harm}} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{RR}' \\ \mu\nu}} u_\mu(\mathbf{R})\, D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')\, u_\nu(\mathbf{R}'). \tag{22.10}$$

Очевидно, что (22.9) переходит в это выражение, если обозначить

$$D_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}') = \delta_{\mathbf{R},\mathbf{R}'} \sum_{\mathbf{R}''} \phi_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}'') - \phi_{\mu\nu}(\mathbf{R} - \mathbf{R}'). \tag{22.11}$$

АДИАБАТИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

Мы пользуемся выражением (22.10), а не (22.9) не только из-за его компактности, но еще и потому, что обычно взаимодействие между ионами нельзя представить в виде простой суммы парных взаимодействий типа (22.3). В действительности, за исключением лишь самых простых случаев (например, инертных газов), расчет величин D, входящих в (22.10), оказывается очень трудным. В ионных кристаллах трудность возникает из-за дальнодействую-

[1]) Конечно, пренебрегать ею можно не всегда. Как мы видели в гл. 20, она играет решающую роль при определении абсолютной энергии кристалла, его равновесных размеров и равновесной сжимаемости.

щего характера кулоновского взаимодействия между ионами. В ковалентных кристаллах и металлах трудность обусловлена более глубокими причинами: в них движение ионов неразрывно связано с движением валентных электронов. Это происходит потому, что в ковалентных кристаллах и металлах пространственное распределение электронов, а следовательно, и вклад валентных электронов в полную энергию твердого тела зависят от конкретного пространственного расположения ионов. Поэтому если твердое тело приведено в деформированное состояние путем смещения ионов из их равновесных положений, то деформированными оказываются также и электронные волновые функции, причем их изменение очень трудно вычислить со сколь-либо хорошей точностью [1]).

С этой проблемой удается справиться, прибегнув к так называемому адиабатическому приближению. Адиабатическое приближение основано на том, что типичные скорости электронов гораздо выше типичных скоростей ионов. Как мы видели в гл. 2, характерная скорость электронов есть $v_F \approx 10^8$ см/с. С другой стороны, типичная скорость ионов не превосходит 10^5 см/с [2]). Поскольку ионы движутся столь медленно по сравнению с характерными скоростями электронов, можно предположить, что в любой момент времени электроны находятся в основном состоянии, отвечающем мгновенному расположению ионов. Тогда при вычислении силовых постоянных, входящих в выражение (22.10), следует помимо прямого взаимодействия между ионами учитывать также члены, содержащие зависимость добавочной энергии электронов от мгновенного пространственного расположения ионов, которое задается величинами $\mathbf{u}(\mathbf{R})$. Это может привести к значительным трудностям, поэтому на практике величины D часто рассматривают как эмпирические параметры, определяемые непосредственно из эксперимента (гл. 24) [3]).

УДЕЛЬНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ КЛАССИЧЕСКОГО КРИСТАЛЛА. ЗАКОН ДЮЛОНГА И ПТИ

Отказавшись от приближения статической решетки, мы уже не можем вычислять равновесные характеристики, считая просто, что каждый ион покоится в своем узле $\mathbf{R}$ решетки Бравэ (как мы поступали в гл. 20). Теперь мы должны усреднять по всем возможным расположениям ионов, приписывая каждому расположению или состоянию вес, пропорциональный e^{-E/k_BT}, где E — энергия данной конфигурации [4]). Поэтому при классическом рассмотре-

---

[1]) Указанная трудность может возникнуть даже в ионных кристаллах. Внешние электроны ионных остатков могут быть столь слабо связанными, что ионы приобретают значительную поляризацию при смещении из положений равновесия. Теория, учитывающая это, носит название модели деформируемых ионов. См. гл. 27.

[2]) Это будет показано ниже. Как мы увидим, типичные частоты колебаний ионов не превосходят $0{,}01\ \mathscr{E}_F/\hbar$. Поскольку амплитуда колебаний ионов мала по сравнению с размерами элементарной ячейки $a = O(1/k_F)$, скорость ионов меньше величины $0{,}01\ \mathscr{E}_F/\hbar k_F \approx 0{,}01\ v_F$.

[3]) Для металлов, однако, существует хорошо развитая теория расчета постоянных D. См. гл. 26.

[4]) Таково фундаментальное правило равновесной статистической механики. Оно справедливо независимо от того, рассматриваем ли мы систему классическим или квантовомеханическим образом,— требуется лишь, чтобы взятые состояния были состояниями *полной N-частичной системы* (т. е. не одночастичными уровнями). Под классическим состоянием мы понимаем заданный набор значений $3N$ канонических координат $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ и $3N$ канонических импульсов $\mathbf{P}(\mathbf{R})$, т. е. точку в фазовом пространстве, а под квантовым состоянием — стационарное решение N-частичного уравнения Шредингера $H\Psi = E\Psi$.

нии плотность тепловой энергии кристалла описывается выражением

$$u = \frac{1}{V} \frac{\int d\Gamma e^{-\beta H} H}{\int d\Gamma e^{-\beta H}}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T}; \tag{22.12}$$

здесь мы воспользовались компактными обозначениями, в которых $d\Gamma$ есть элемент объема фазового пространства кристалла:

$$d\Gamma = \prod_{\mathbf{R}} d\mathbf{u}(\mathbf{R})\, d\mathbf{P}(\mathbf{R}) = \prod_{\mathbf{R},\mu} du_\mu(\mathbf{R})\, dp_\mu(\mathbf{R}). \tag{22.13}$$

Выражение (22.12) можно записать также в более удобной форме:

$$u = -\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \int d\Gamma e^{-\beta H}. \tag{22.14}$$

Это равенство нетрудно проверить, выполнив в нем дифференцирование логарифма.

В гармоническом приближении зависимость интеграла в (22.14) от температуры легко определить, производя замену переменных

$$\begin{aligned} \mathbf{u}(\mathbf{R}) &= \beta^{-1/2} \bar{\mathbf{u}}(\mathbf{R}), \quad d\mathbf{u}(\mathbf{R}) = \beta^{-3/2} d\bar{\mathbf{u}}(\mathbf{R}), \\ \mathbf{P}(\mathbf{R}) &= \beta^{-1/2} \bar{\mathbf{P}}(\mathbf{R}), \quad d\mathbf{P}(\mathbf{R}) = \beta^{-3/2} d\bar{\mathbf{P}}(\mathbf{R}). \end{aligned} \tag{22.15}$$

Интеграл в (22.14) можно тогда записать в виде

$$\begin{aligned} \int d\Gamma e^{-\beta H} &= \int d\Gamma \exp\left[-\beta \left(\sum \frac{\mathbf{P}^2(\mathbf{R})}{2M} + U^{\text{eq}} + U^{\text{harm}}\right)\right] = \\ &= e^{-\beta U^{\text{eq}}} \beta^{-3N} \left\{ \int \prod_{\mathbf{R}} d\bar{\mathbf{u}}(\mathbf{R})\, d\bar{\mathbf{P}}(\mathbf{R}) \times \right. \\ &\left. \times \exp\left[-\sum \frac{1}{2M} \bar{\mathbf{P}}^2(\mathbf{R}) - \frac{1}{2} \sum \bar{u}_\mu(\mathbf{R})\, D_{\mu\nu}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')\, \bar{u}_\nu(\mathbf{R}')\right]\right\}. \end{aligned} \tag{22.16}$$

Весь интеграл в фигурных скобках в (22.16) не зависит от температуры и потому не дает вклада в производную по β после подстановки выражения (22.16) в формулу (22.14). Тепловая энергия, таким образом, имеет вид

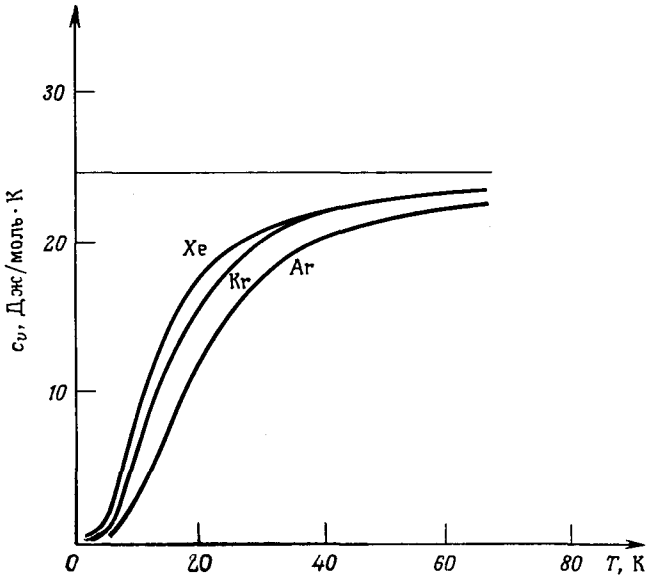
$$\begin{aligned} u &= -\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln\left(e^{-\beta U^{\text{eq}}} \beta^{-3N} \times \text{const}\right) = \\ &= \frac{U^{\text{eq}}}{V} + \frac{3N}{V} k_B T \end{aligned} \tag{22.17}$$

или [1])

$$u = u^{\text{eq}} + 3nk_B T. \tag{22.18}$$

Заметим, что при $T = 0$ это равенство сводится к результату $u = u^{\text{eq}}$, получаемому в теории статической решетки (как и следует ожидать от классической теории, в которой пренебрегают нулевым движением). При отличных от нуля температурах к такому «статическому» результату просто добавляется поправка $3nk_BT$. Поскольку даже при комнатной температуре величина k_BT

[1]) При необходимости различать число ионов в единице объема и число электронов проводимости в единице объема мы будем пользоваться нижними индексами (n_i или n_e). В простых металлах $n_e = Zn_i$, где Z — валентность.



Фиг. 22.3. Измеренные удельные теплоемкости аргона, ксенона и криптона. (По работе [1]). Горизонтальная прямая — классический результат Дюлонга и Пти.

составляет лишь несколько сотых электрон-вольта, обычно эта поправка мала. Гораздо полезнее рассмотреть удельную теплоемкость $c_v = (\partial u/\partial T)_v$ (которую к тому же намного легче определить экспериментально, чем внутреннюю энергию). Вклад статической решетки в тепловую энергию u выпадает из теплоемкости c_v, величина которой полностью определяется зависящей от температуры поправкой [1]):

$$c_v = \frac{\partial u}{\partial T} = 3nk_B. \tag{22.19}$$

Этот результат, согласно которому удельная теплоемкость, обусловленная колебаниями ионов (т. е. вся удельная теплоемкость диэлектриков), равна $3k_B$ на один ион, известен как закон Дюлонга и Пти. В моноатомном твердом теле, в котором число ионов на 1 моль равно $6{,}022 \cdot 10^{23}$, его обычно формулируют в виде [2])

$$c_v^{\text{mol}} = 5{,}96 \text{ кал/моль} \cdot \text{К}. \tag{22.20}$$

На фиг. 22.3 изображены измеренные удельные теплоемкости твердых аргона, криптона и ксенона. При температурах порядка 100 К и выше изме-

[1]) В экспериментах измеряется удельная теплоемкость при постоянном давлении (c_p), а мы вычислили удельную теплоемкость при постоянном объеме (c_v). В газе их значения существенно отличны, но в твердых телах они могут быть близки друг другу. Это видно из термодинамического тождества: $c_p/c_v = (\partial P/\partial V)_S/(\partial P/\partial V)_T$. Две удельные теплоемкости различаются в той степени, в какой различны между собой адиабатическая и изотермическая сжимаемости. Поскольку основной вклад во внутреннюю энергию твердого тела дает u^{eq}, здесь тепловые эффекты оказывают меньшее влияние на сжимаемость, чем в газах. Если, тем не менее, различие между c_p и c_v оказывается существенным, необходимо комбинировать измерения теплового расширения и сжимаемости с измерением удельной теплоемкости при постоянном объеме; тогда удельную теплоемкость при постоянном объеме можно определить из термодинамического тождества $c_p - c_v = -T\,(\partial V/\partial T)_P^2 (\partial P/\partial V)_T/V$.

[2]) $k_B = 1{,}38 \cdot 10^{-16}$ эрг/К; $4{,}184 \cdot 10^7$ эрг = 1 кал.

ренные теплоемкости довольно близки к значению, определяемому законом Дюлонга и Пти. Однако можно заметить следующее.

1. При понижении температуры теплоемкость падает гораздо ниже значения Дюлонга и Пти, стремясь к нулю при нулевой температуре.

2. Видно, что даже при высоких температурах теплоемкость остается немного меньше значения, даваемого законом Дюлонга и Пти.

Последнее расхождение можно объяснить чисто классически как нарушение гармонического приближения. Согласно классической теории при очень низких температурах тепловой энергии попросту недостаточно, чтобы ион мог сильно удаляться от своего равновесного положения, поэтому при понижении температуры гармоническое приближение становится весьма точным [1]). Однако при более высоких температурах ионы обладают достаточной энергией, чтобы сильно отклоняться от своих равновесных положений, и ангармонические члены (члены более высокой степени, чем квадратичные) в разложении U по степеням смещений ионов $\mathbf{u}$ начинают играть важную роль. Итак, из классической статической механики следует, что закон Дюлонга и Пти не должен идеально выполняться при высоких температурах, но должен выполняться со все большей точностью при понижении температуры.

Таким образом, классическая теория совершенно не может объяснить поведение при низких температурах (замечание 1). Для объяснения низкотемпературной теплоемкости решетки требуется привлечь квантовую теорию. Кроме того, хотя теория динамики решетки, основанная на чисто классических представлениях, и дает хорошие результаты в области высоких температур (порядка 10^2 К, судя по фиг. 22.3), вряд ли она окажется успешной в широком температурном интервале [2]). Поэтому для рассмотрения физических эффектов, связанных с колебаниями решетки, следует обратиться к квантовой теории динамики решетки.

Несмотря на указанный существенный недостаток классического описания, важно, однако, вначале разобраться в классической теории колебаний решетки, а *лишь затем переходить к построению квантовой теории*. Причина этого заключается в квадратичной форме гамильтониана в гармоническом приближении. Поскольку гамильтониан квадратичен по смещениям $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ и импульсам $\mathbf{P}(\mathbf{R})$, мы имеем здесь частный случай общей классической задачи о малых колебаниях, которая допускает точное решение [3]). Результат решения заключается в том, что произвольное движение N ионов всегда записывается в виде суперпозиции (или линейной комбинации) $3N$ нормальных мод колебаний, каждая из которых имеет свою собственную характерную частоту ν. Однако один из фундаментальных результатов квантовой теории состоит в том,

---

[1]) Действительно, в классической теории при $T \to 0$ гармоническое приближение является асимптотически точным, так как при $T = 0$ ($\beta \to \infty$) лишь значения $\mathbf{u}$, соответствующие абсолютному минимуму энергии (т. е. $\mathbf{u}(\mathbf{R}) \to 0$), вносят вклад в точный интеграл (22.12). При достаточно малых T ощутимый вклад вносят лишь близкие к нулю значения $\mathbf{u}(\mathbf{R})$. Таким образом, при малых T точный гамильтониан совпадает со своим гармоническим приближением при всех значениях $\mathbf{u}$, вносящих существенный вклад в этот интеграл. С другой стороны, при очень низких температурах существенный вклад в интеграл (22.16), в котором гамильтониан заменен своим гармоническим приближением, дают также лишь очень малые значения $\mathbf{u}$. Поэтому как в точном интеграле (22.12), так и в гармоническом приближении (22.16) подынтегральные выражения имеют существенное значение при низких температурах, т. е. при тех значениях $\mathbf{u}(\mathbf{R})$, при которых они совпадают.

[2]) Аналогичная проблема возникает в связи с электронным вкладом в удельную теплоемкость металлов, где классический результат ($^3/_2 k_B$ на электрон) становится неверным при температурах ниже температуры Ферми.

[3]) См. любой учебник классической механики.

что для осциллятора с частотой ν разрешены лишь энергии

$$(n + {}^1/_2)\, h\nu, \qquad n = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots \tag{22.21}$$

Обобщение этого результата на случай $3N$ независимых осцилляторов очевидно. Чтобы получить разрешенную энергию системы из $3N$ осцилляторов, нужно для каждого осциллятора задать некоторое полуцелое число, умножить его на частоту осциллятора и на величину h и сложить затем вклады от всех осцилляторов. В случае гармонического кристалла частоты $3N$ нормальных мод дают набор частот, пользуясь которым, можно построить затем все энергетические уровни кристалла [1]).

Поэтому, хотя чисто классическая теория колебаний решетки явно неадекватна, анализ классических нормальных мод колебаний решетки оказывается чрезвычайно важным. Необходимо сначала изучить классические нормальные моды кристалла, лишь затем мы сможем перейти к вопросу об уточнении закона Дюлонга и Пти и к описанию различных других свойств динамической решетки. Изучению классических гармонических кристаллов и посвящена вся остальная часть главы. В подходе к задаче удобно выделить следующие этапы.

1. Нормальные моды одномерной моноатомной решетки Бравэ.
2. Нормальные моды одномерной решетки с базисом.
3. Нормальные моды трехмерной моноатомной решетки Бравэ.
4. Нормальные моды трехмерной решетки с базисом.

В принципе анализ проводится одинаково во всех четырех случаях, однако сложность обозначений в наиболее общем случае (4) способна заслонить важные физические особенности, которые лучше выявляются при рассмотрении более простых случаев.

В заключение главы будет установлена связь между проведенным анализом и классической теорией упругости сплошной среды.

НОРМАЛЬНЫЕ МОДЫ ОДНОМЕРНОЙ МОНОАТОМНОЙ РЕШЕТКИ БРАВЭ

Рассмотрим совокупность ионов массой M, расположенных вдоль прямой в точках, отстоящих друг от друга на расстояние a, так что векторы одномерной решетки Бравэ есть просто $\mathbf{R} = na$, где n — целое число. Пусть $u\,(na)$ — смещение иона вдоль прямой, отсчитываемое от его равновесного положения; оно описывает колебания иона вблизи точки na (фиг. 22.4). Для простоты предположим, что взаимодействуют лишь соседние ионы; тогда гармоническая потенциальная энергия (22.9) будет иметь вид

$$U^{\text{harm}} = \frac{1}{2} K \sum_n [u\,(na) - u\,([n+1]a)]^2, \tag{22.22}$$

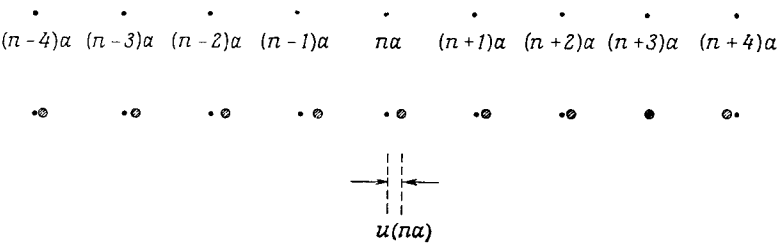
где $K = \phi''\,(a)$, а $\phi\,(x)$ — энергия взаимодействия двух ионов, находящихся на расстоянии x вдоль прямой. Уравнения движения таковы:

$$M\ddot{u}\,(na) = -\frac{\partial U^{\text{harm}}}{\partial u\,(na)} = -K\,[2u\,(na) - u\,([n-1]a) - u\,([n+1]a)]. \tag{22.23}$$

---

[1]) Мы дадим более точную формулировку в начале гл. 23. В сжатом виде подробное квантовомеханическое доказательство приведено в приложении М.

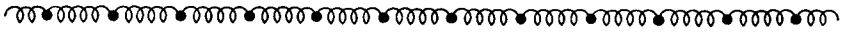
В точности такой же вид имели бы уравнения, если бы каждый ион был связан со своими двумя соседями идеальными невесомыми пружинками с жесткостью K (и равновесной длиной a, хотя в действительности равновесная длина



Фиг. 22.4. В произвольно выбранный момент времени ион, равновесное положение которого есть na, оказывается смещенным от этого положения на расстояние $u(na)$.

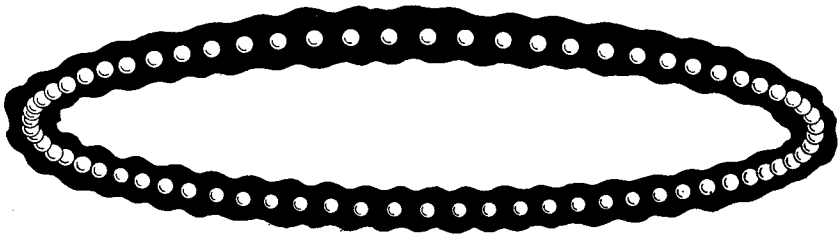
пружинки не входит в уравнения). Результирующее движение легче всего представлять себе именно с помощью этой модели (фиг. 22.5).

Если число ионов N в цепочке конечно, необходимо указать, как следует описывать ионы на двух ее концах. Можно было бы считать, что они взаимодействуют лишь со своими соседями с внутренней стороны, но это усложнило



Фиг. 22.5. Если учитываются лишь силы между ближайшими соседями, то гармоническое приближение, используемое для одномерной решетки Бравэ, соответствует модели, в которой каждый из ионов связан идеальными пружинками со своими соседями.

бы анализ, не изменив существенно окончательные результаты. Если число N велико и если нас не интересуют эффекты, происходящие на концах цепочки, точный вид описания ионов, расположенных на ее концах, несуществен, и мы



Фиг. 22.6. Граничное условие Борна — Кармана (или периодическое условие) для линейной цепочки.

можем воспользоваться таким подходом, который дает наибольшие математические преимущества. Как и в случае электронного газа (гл. 2), удобнее всего выбрать периодические граничные условия Борна — Кармана. Для линейной цепочки ионов это граничное условие допускает простую формулировку: мы соединяем два противоположных конца цепочки с помощью еще одной такой же «пружинки», как и те, которые соединяют ионы внутри цепочки (фиг. 22.6).

Если считать, что ионы занимают узлы a, $2a$, . . ., Na, то для описания каждого из N ионов можно использовать уравнение (22.23) (полагая $n = 1, 2, \ldots$ . . ., N) — для этого мы должны только принять, что величины $u([N+1]a)$ и $u(0)$, входящие в уравнения движения для $u(Na)$ и $u(a)$, удовлетворяют равенствам [1])

$$u([N+1]a) = u(a); \qquad u(0) = u(Na). \tag{22.24}$$

Будем искать решения уравнений (22.23) в виде

$$u(na, t) \sim e^{i(kna-\omega t)}. \tag{22.25}$$

Тогда из периодического граничного условия (22.24) вытекает требование

$$e^{ikNa} = 1, \tag{22.26}$$

откуда в свою очередь следует, что величина k должна иметь следующий вид:

$$k = \frac{2\pi}{a}\frac{n}{N}, \qquad n \text{ — целое число.} \tag{22.27}$$

Заметим, что при изменении k на $2\pi/a$ смещение $u(na)$, определяемое выражением (22.25), не меняется. Следовательно, имеется лишь N значений k, согласующихся с требованием (22.27) и дающих физически различные решения. Будем считать, что эти значения лежат между $-\pi/a$ и π/a [2]).

Подставляя (22.25) в (22.23), находим

$$-M\omega^2 e^{i(kna-\omega t)} = -K[2 - e^{-ika} - e^{ika}]e^{i(kna-\omega t)} = -2K(1-\cos ka)e^{i(kna-\omega t)} \tag{22.28}$$

поэтому при заданном k решение существует, если $\omega = \omega(k)$, где

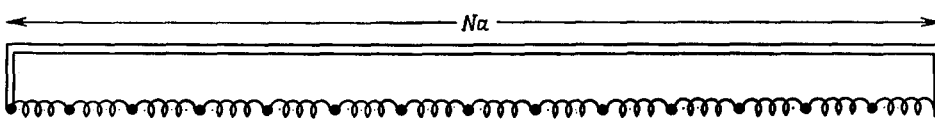
$$\omega(k) = \sqrt{\frac{2K(1-\cos ka)}{M}} = 2\sqrt{\frac{K}{M}}\left|\sin\frac{1}{2}ka\right|. \tag{22.29}$$

Решения, описывающие реальные смещения ионов, даются действительной или мнимой частью выражения (22.25):

$$u(na, t) \sim \begin{cases} \cos(kna - \omega t), \\ \sin(kna - \omega t). \end{cases} \tag{22.30}$$

---

[1]) Альтернативная интерпретация граничного условия Борна — Кармана состоит в том, что рассматривается не сгибание цепочки в петлю, а включение жесткой механической связи, заставляющей ион N взаимодействовать с ионом 1 через пружинку с жестко-

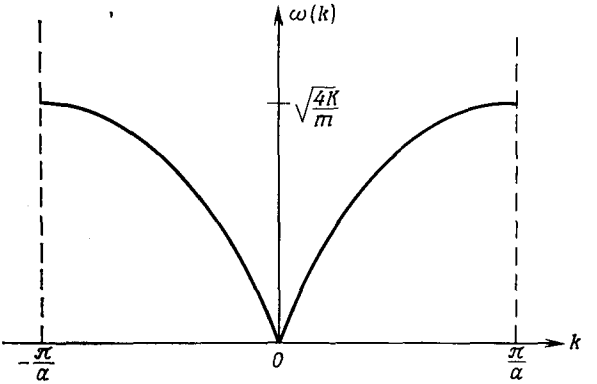


Фиг. 22.7. Другой способ представления граничного условия Борна — Кармана. Крайний ион слева связан с крайней пружинкой справа невесомым жестким стержнем длиной $L = Na$.

стью K (фиг. 22.7). Такое представление, возможно, более удобно при интерпретации граничных условий в трехмерном случае; о нем особенно полезно помнить при рассмотрении вопросов, касающихся полного импульса кристалла конечных размеров или же вопроса о том, почему кристалл имеет данные равновесные размеры.

[2]) Так в одномерном случае выглядит требование, что вектор $\mathbf{k}$ должен лежать в первой зоне Бриллюэна (гл. 8).

Поскольку ω — четная функция k, достаточно взять лишь положительный корень в (22.29): решения (22.30), определяемые значениями k и $-\omega(k)$, совпадают с решениями, определяемыми значениями $-k$ и $\omega(k) = \omega(-k)$. Таким образом, мы имеем N различных значений k, каждое со своей частотой $\omega(k)$; следовательно, формула (22.30) дает $2N$ независимых решений [1]). Произвольное движение цепочки задается указанием N начальных положений и N начальных скоростей ионов. Поскольку начальным условиям всегда можно удовлетворить, выбрав подходящую линейную комбинацию из $2N$ независимых решений (22.30), мы нашли полное решение задачи.



Фиг. 22.8. Дисперсионная кривая для моноатомной линейной цепочки с взаимодействием только между ближайшими соседями.

Обратите внимание, что частота ω линейно зависит от k при малых k и что $\partial\omega/\partial k$ обращается в нуль на границах зоны ($k = \pm\pi/a$).

Решения (22.30) описывают волны, распространяющиеся вдоль цепочки с фазовой скоростью $c = \omega/k$ и групповой скоростью $v = \partial\omega/\partial k$. Частота ω как функция от волнового вектора k изображена на фиг. 22.8. Такую кривую называют дисперсионной. Когда значение k мало по сравнению с π/a (т. е. когда длина волны велика по сравнению с расстоянием между частицами), частота ω линейно зависит от k:

$$\omega = \left(a\sqrt{\frac{K}{M}}\right)|k|. \tag{22.31}$$

С подобным поведением мы знакомы на примере световых волн и обычного звука. Если частота ω линейна по k, то групповая скорость совпадает с фазовой и обе они не зависят от частоты. Одна из характерных особенностей волн в дискретных средах заключается, однако, в том, что линейный закон дисперсии перестает соблюдаться при длинах волн, сравнимых с расстоянием между частицами. В данном случае ω «отстает» от ck с ростом k и в действительности в точках $k = \pm\pi/a$ дисперсионная кривая оказывается горизонтальной (т. е. групповая скорость падает до нуля).

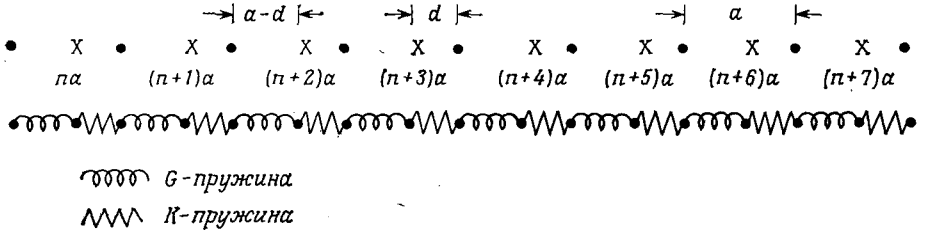
Если отказаться от предположения, что взаимодействуют лишь ближайшие соседи, то результаты испытывают лишь небольшие изменения. Функциональная зависимость ω от k становится более сложной, но по-прежнему существует

[1]) Хотя имеется $2N$ решений, существует всего N «нормальных мод», поскольку решение с синусом есть просто решение с косинусом, сдвинутое по времени на $\pi/2\omega$.

N нормальных мод вида (22.25), отвечающих N разрешенным значениям k. Кроме того, частота $\omega(k)$ остается линейной по k при k, малых по сравнению с π/a, и удовлетворяет равенству $\partial\omega/\partial k = 0$ при $k = \pm\pi/a$ [1]).

НОРМАЛЬНЫЕ МОДЫ ОДНОМЕРНОЙ РЕШЕТКИ С БАЗИСОМ

Рассмотрим теперь одномерную решетку Бравэ с *двумя* ионами в элементарной ячейке [2]), равновесные положения которых есть na и $na + d$. Мы считаем, что оба иона идентичны, но что $d \leqslant a/2$, поэтому сила между соседними



Фиг. 22.9. Двухатомная линейная цепочка одинаковых атомов, которые связаны пружинками с чередующейся жесткостью.

ионами зависит от того, равно ли расстояние между ними d или же $a - d$ (фиг. 22.9) [3]). Для простоты опять предположим, что взаимодействуют лишь ближайшие соседи, причем сила взаимодействия больше для пар с расстоянием d, чем для пар с расстоянием $a - d$ (поскольку d меньше, чем $a - d$). Гармоническую потенциальную энергию (22.9) можно тогда записать в виде

$$U^{\text{harm}} = \frac{K}{2}\sum_n [u_1(na) - u_2(na)]^2 + \frac{G}{2}\sum_n [u_2(na) - u_1([n+1]a)]^2, \quad (22.32)$$

где через $u_1(na)$ обозначено смещение иона, совершающего колебания вблизи узла na, а через $u_2(na)$ — смещение иона, колеблющегося вблизи узла $na + d$. Продолжая считать $d \leqslant a/2$, положим $K \geqslant G$.

Запишем уравнения движения:

$$\begin{aligned} M\ddot{u}_1(na) &= -\frac{\partial U^{\text{harm}}}{\partial u_1(na)} = \\ &= -K[u_1(na) - u_2(na)] - G[u_1(na) - u_2([n-1]a)], \quad (22.33) \\ M\ddot{u}_2(na) &= -\frac{\partial U^{\text{harm}}}{\partial u_2(na)} = \\ &= -K[u_2(na) - u_1(na)] - G[u_2(na) - u_1([n+1]a)]. \end{aligned}$$

---

[1]) См. задачу 1. Эти выводы верны, если взаимодействие имеет конечный радиус действия, т. е. если ион взаимодействует только со своими первыми m ближайшими соседями, где m — фиксированное целое число (не зависящее от N). Если взаимодействие имеет бесконечный радиус действия, то, чтобы частоты были линейными по k для малых k, оно должно спадать быстрее, чем куб обратного расстояния между ионами (в одномерном случае).

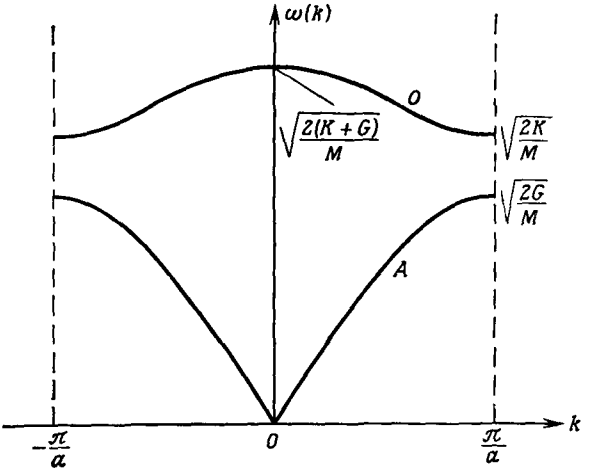
[2]) Напомним, что под «элементарной ячейкой» всюду понимается *примитивная* элементарная ячейка (см. гл. 4). Если же в действительности речь идет о непримитивной ячейке, это обязательно оговорено особо (например, «*условная* элементарная ячейка»).— *Прим. перев.*

[3]) Столь же полезно рассмотреть случай, когда силы между всеми парами соседних ионов одинаковы, но массы ионов различны и равны поочередно M_1 и M_2 вдоль цепочки. См. задачу 2.

Мы опять ищем решение, представляющее собой волну с частотой ω и волновым вектором k:

$$u_1(na) = \varepsilon_1 e^{i(kna-\omega t)},$$
$$u_2(na) = \varepsilon_2 e^{i(kna-\omega t)}. \qquad (22.34)$$

Здесь ε_1 и ε_2 — требующие определения постоянные, отношение которых дает относительные амплитуды и фазу колебаний ионов в каждой элементар-



Фиг. 22.10. Закон дисперсии для двухатомной линейной цепочки.
Нижняя ветвь — акустическая; она имеет такой же вид, как и единственная ветвь, описывающая закон дисперсии моноатомной цепочки (фиг. 22.8). Кроме нее теперь появляется оптическая (верхняя) ветвь.

ной ячейке. Как и в моноатомном случае, периодическое граничное условие Борна — Кармана вновь приводит к N неэквивалентным значениям k, определяемым формулой (22.27).

Если подставить выражения (22.34) в уравнение (22.33) и сократить общий множитель $e^{i(kna-\omega t)}$ в обоих уравнениях, то остаются два связанных уравнения:

$$[M\omega^2-(K+G)]\,\varepsilon_1+(K+Ge^{-ika})\,\varepsilon_2=0, \qquad (22.35)$$
$$(K+Ge^{ika})\,\varepsilon_1+[M\omega^2-(K+G)]\,\varepsilon_2=0.$$

Эта пара однородных уравнений имеет решение, если обращается в нуль детерминант, составленный из их коэффициентов, т. е. если выполняется условие

$$[M\omega^2-(K+G)]^2=|K+Ge^{-ika}|^2=K^2+G^2+2KG\cos ka. \qquad (22.36)$$

Уравнение (22.36) выполняется для двух положительных значений ω, для которых

$$\omega^2=\frac{K+G}{M}\pm\frac{1}{M}\sqrt{K^2+G^2+2KG\cos ka}, \qquad (22.37)$$

причем

$$\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}=\mp\frac{K+Ge^{ika}}{|K+Ge^{ika}|}. \qquad (22.38)$$

Для каждого из N значений k имеется, таким образом, *два* решения, что дает в целом $2N$ нормальных мод, как и должно быть при $2N$ степенях свободы (по два иона в каждой из N элементарных ячеек). Две кривые зависимости ω от k носят название двух *ветвей* закона дисперсии; мы изобразили эти две ветви на фиг. 22.10. Нижняя ветвь имеет тот же характер, что и един-

ственная ветвь, *найденная нами для моноатомной решетки* Бравэ: частота ω пропорциональна k при малых k, а на краях зоны Бриллюэна кривая становится почти горизонтальной. Эту ветвь называют *акустической*, потому что ее закон дисперсии при малых k имеет форму $\omega = ck$, характерную для звуковых волн. Вторая ветвь начинается при $k = 0$ от значения $\omega = \sqrt{2(K+G)/M}$ и опускается вниз с ростом k, достигая значения $\sqrt{2K/M}$ на границе зоны. Ее называют *оптической ветвью*, поскольку длинноволновые оптические моды в ионных кристаллах могут взаимодействовать с электромагнитным излучением, чем объясняются многие особенности оптических свойств таких кристаллов (гл. 27).

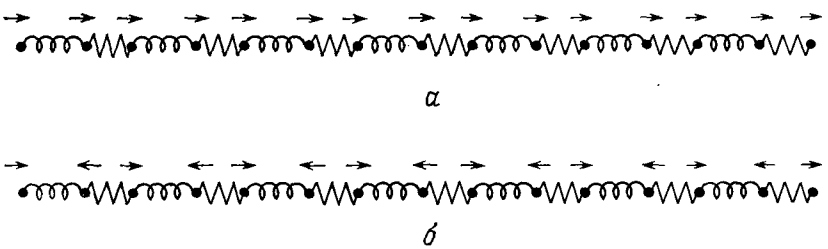
Чтобы лучше разобраться в свойствах двух ветвей, рассмотрим подробнее несколько частных случаев.

Случай 1. $k \ll \pi/a$. Здесь $\cos ka \approx 1 - (ka)^2/2$ и в первом порядке по k корни дисперсионного уравнения таковы:

$$\omega = \sqrt{\frac{2(K+G)}{M}} - O(ka)^2, \tag{22.39}$$

$$\omega = \sqrt{\frac{KG}{2M(K+G)}}\,(ka). \tag{22.40}$$

Когда значение k очень мало, соотношение (22.38) сводится к равенству $\varepsilon_2 = \mp\varepsilon_1$. Нижний знак отвечает акустической моде, т. е. такому движению, при



Фиг. 22.11. Длинноволновые акустическая (*а*) и оптическая (*б*) моды в двухатомной линейной цепочке.

Элементарная ячейка содержит два иона, соединенных пружинкой K, которая изображена ломаной линией. В обоих случаях характер движения во всех элементарных ячейках одинаков, однако в акустической моде ионы внутри одной ячейки совершают софазное движение, а в оптической моде их движения сдвинуты по фазе на 180°.

котором два иона в ячейке движутся в фазе друг с другом (фиг. 22.11). Верхний знак отвечает высокочастотной оптической моде, т. е. такому движению, когда два атома в ячейке движутся со сдвигом по фазе на 180° друг относительно друга.

Случай 2. $k = \pi/a$. Теперь корни таковы:

$$\omega = \sqrt{\frac{2K}{M}}, \qquad \varepsilon_1 = -\varepsilon_2; \tag{22.41}$$

$$\omega = \sqrt{\frac{2G}{M}}, \qquad \varepsilon_1 = \varepsilon_2. \tag{22.42}$$

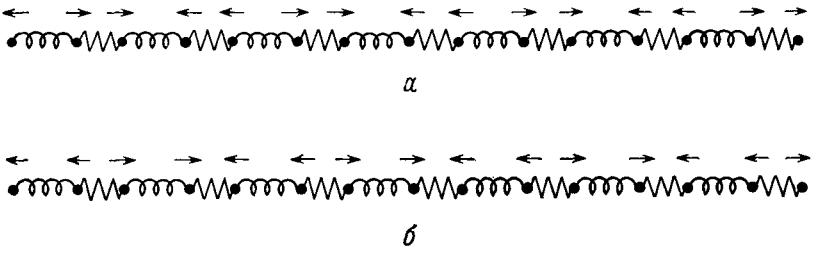
При $k = \pi/a$ движения в соседних ячейках сдвинуты по фазе на 180°; эти два решения изображены на фиг. 22.12. В обоих случаях происходит растяжение пружинок лишь одного типа. Заметим, что если бы жесткости пружинок двух типов совпадали, то щель между двумя частотами при $k = \pi/a$ отсутствовала бы. Причина этого ясна из фиг. 22.12.

Случай 3. $K \gg G$. В первом порядке по отношению G/K имеем

$$\omega = \sqrt{\frac{2K}{M}}\left[1 + O\left(\frac{G}{K}\right)\right], \qquad \varepsilon_1 \approx -\varepsilon_2; \tag{22.43}$$

$$\omega = \sqrt{\frac{2G}{M}}\,|\sin {}^1/_2 ka|\left[1 + O\left(\frac{G}{K}\right)\right], \quad \varepsilon_1 \approx \varepsilon_2. \tag{22.44}$$

Частота оптической ветви теперь не зависит от k в первом порядке по отношению G/K и равна колебательной частоте отдельной двухатомной молекулы,



а

б

Фиг. 22.12. Акустическая (*а*) и оптическая (*б*) моды двухатомной линейной цепочки при $k = \pm\,\pi/a$, т. е. на краях зоны Бриллюэна.

Здесь фаза движения изменяется на 180° при переходе от ячейки к ячейке. Однако, как и на фиг. 22.11, в акустической моде ионы внутри каждой ячейки движутся софазно, а в оптической — со сдвигом по фазе на 180°. Обратите внимание, что если бы K- и G-пружинки были одинаковыми, то движение в обоих случаях было бы одним и тем же. Именно поэтому две ветви становятся вырожденными на краях зоны при $K = G$.

состоящей из двух ионов массой M, соединенных «пружинкой» K. В соответствии с картиной независимых молекулярных колебаний, происходящих в каждой элементарной ячейке, движение атомов в каждой из этих ячеек происходит со сдвигом по фазе на 180° друг относительно друга (в первом порядке по G/K) и имеет одинаковый характер при любой длине волны нормальной моды. Поскольку отношение G/K все же отлично от нуля, эти молекулярные колебания связаны между собой, хотя и очень слабо; в результате зона оптических частот, отвечающая изменению k в пределах первой зоны Бриллюэна, имеет некоторую малую ширину порядка G/K [1]).

Акустическая ветвь (22.44) в первом порядке по G/K совпадает с кривой дисперсии для линейной цепочки атомов массой $2M$, связанных между собой через слабые G-пружинки [ср. выражения (22.44) и (22.29)]. Это согласуется с соотношением $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$ — в каждой ячейке атомы движутся синфазно и сильные K-пружинки почти не растягиваются.

На анализе этого случая основывается следующая характеристика различия между оптической и акустической ветвями [2]). В акустической моде все ионы в элементарной ячейке движутся почти точно в фазе друг с другом как единое целое, и определяющую роль в динамике играет взаимодействие между ячейками. В отличие от этого в оптической моде движение ионов фактически сводится к «молекулярным колебаниям» в отдельных элементарных ячейках, частоты этих колебаний расширяются в зону благодаря взаимодействию между ячейками.

---

[1]) Обратите внимание на сходство этого случая с теорией сильной связи для электронных уровней энергии (гл. 10), где слабо связанные атомные энергетические уровни расширяются в узкую зону. В данном случае слабо связанные молекулярные вибрационные уровни расширяются в узкую зону.

[2]) В общем случае такая простая физическая интерпретация не справедлива.

Случай 4. $K = G$. Фактически здесь мы имеем дело с моноатомной решеткой Бравэ, у которой постоянная решетки равна $a/2$, и справедлив анализ, проведенный в предыдущем разделе. Тем не менее полезно проанализировать переход к пределу $K \to G$. Это проделано в задаче 3.

НОРМАЛЬНЫЕ МОДЫ МОНОАТОМНОЙ ТРЕХМЕРНОЙ РЕШЕТКИ БРАВЭ

Теперь рассмотрим произвольный трехмерный гармонический потенциал (22.10). Чтобы не усложнять запись индексами, удобно перейти к матричным обозначениям, представляя величину вида

$$\sum_{\mu\nu} u_\mu(\mathbf{R})\, D_{\mu\nu}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')\, u_\nu(\mathbf{R}') \tag{22.45}$$

как скалярное произведение вектора $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ на вектор, получаемый при действии на вектор $\mathbf{u}(\mathbf{R}')$ матрицы $\mathsf{D}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')$. В этих обозначениях гармонический потенциал (22.10) принимает вид

$$U^{\text{harm}} = \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \mathbf{u}(\mathbf{R})\, \mathsf{D}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')\, \mathbf{u}(\mathbf{R}'). \tag{22.46}$$

При исследовании нормальных мод кристалла полезно воспользоваться некоторыми общими свойствами симметрии, которыми обладают матрицы $\mathsf{D}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')$ независимо от конкретного вида сил, действующих между ионами.

Первое свойство симметрии

$$D_{\mu\nu}(\mathbf{R}-\mathbf{R}') = D_{\nu\mu}(\mathbf{R}'-\mathbf{R}). \tag{22.47}$$

Поскольку D — коэффициенты в квадратичной форме (22.10), их можно всегда выбрать так, чтобы они обладали этой симметрией. Иначе говоря, данное свойство следует из общего определения коэффициента $D_{\mu\nu}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')$ как второй производной от точного потенциала взаимодействия

$$D_{\mu\nu}(\mathbf{R}-\mathbf{R}') = \frac{\partial^2 U}{\partial u_\mu(\mathbf{R})\, \partial u_\nu(\mathbf{R}')}\Bigg|_{\mathbf{u}\equiv\mathbf{0}}, \tag{22.48}$$

которая не зависит от порядка дифференцирования.

Второе свойство симметрии

$$D_{\mu\nu}(\mathbf{R}-\mathbf{R}') = D_{\mu\nu}(\mathbf{R}'-\mathbf{R}) \quad \text{или} \quad \mathsf{D}(\mathbf{R}) = \mathsf{D}(-\mathbf{R}), \tag{22.49}$$

или же с учетом (22.47)

$$D_{\mu\nu}(\mathbf{R}-\mathbf{R}') = D_{\nu\mu}(\mathbf{R}-\mathbf{R}'). \tag{22.50}$$

Это свойство симметрии следует из того, что всякая решетка Бравэ обладает симметрией относительно инверсии. Следовательно, энергия конфигурации, в которой ион, связанный с узлом $\mathbf{R}$, имеет смещение $\mathbf{u}(\mathbf{R})$, должна совпадать с энергией конфигурации, в которой ион, связанный с узлом $-\mathbf{R}$, имеет смещение $-\mathbf{u}(-\mathbf{R})$ [1]). Соотношение (22.49) есть просто условие того, что величина (22.45) не изменится при замене $\mathbf{u}(\mathbf{R}) \to -\mathbf{u}(-\mathbf{R})$ для любых значений $\mathbf{u}(\mathbf{R})$.

Третье свойство симметрии

$$\sum_{\mathbf{R}} D_{\mu\nu}(\mathbf{R}) = 0, \quad \text{или} \quad \sum_{\mathbf{R}} \mathsf{D}(\mathbf{R}) = 0. \tag{22.51}$$

[1]) То есть $\mathbf{r}(\mathbf{R}) \to -\mathbf{r}(-\mathbf{R})$.

Это свойство следует из того, что если всем ионам дать *одинаковые* смещения $\mathbf{d}$ от положения равновесия (т. е. если $\mathbf{u}(\mathbf{R}) \equiv \mathbf{d}$), то произойдет просто смещение всего кристалла без его внутренней деформации и потенциал U^{harm} будет иметь такую же величину, как если бы все смещения $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ отсутствовали, т. е. будет равен нулю:

$$0 = \sum_{\substack{\mathbf{R}\mathbf{R}' \\ \mu\nu}} d_\mu D_{\mu\nu}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')\, d_\nu = \sum_{\mu\nu} N d_\mu d_\nu \Big(\sum_{\mathbf{R}} D_{\mu\nu}(\mathbf{R})\Big). \tag{22.52}$$

Соотношение (22.51) представляет собой просто условие обращения в нуль величины (22.52) при произвольном выборе вектора $\mathbf{d}$.

Вооружившись всеми этими свойствами симметрии, мы можем поступать дальше следующим образом.

У нас есть $3N$ уравнений движения (по одному для каждой из трех компонент смещения N ионов):

$$M\ddot{u}_\mu(\mathbf{R}) = -\frac{\partial U^{\text{harm}}}{\partial u_\mu(\mathbf{R})} = -\sum_{\mathbf{R}',\,\nu} D_{\mu\nu}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')\, u_\nu(\mathbf{R}'), \tag{22.53}$$

или в матричных обозначениях

$$M\ddot{\mathbf{u}}(\mathbf{R}) = -\sum_{\mathbf{R}'} \mathsf{D}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')\,\mathbf{u}(\mathbf{R}'). \tag{22.54}$$

Как и в одномерном случае, будем искать решение этих уравнений в виде простых плоских волн:

$$\mathbf{u}(\mathbf{R},\ t) = \boldsymbol{\varepsilon} e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}-\omega t)}. \tag{22.55}$$

Здесь $\boldsymbol{\varepsilon}$ — вектор, требующий определения. Он описывает направление, в котором движутся ионы. Его называют *вектором поляризации* нормальной моды.

Мы продолжаем пользоваться периодическими граничными условиями Борна — Кармана, согласно которым для каждого из трех основных векторов $\mathbf{a}_i$ должно выполняться равенство $\mathbf{u}(\mathbf{R} + N_i\mathbf{a}_i) = \mathbf{u}(\mathbf{R})$, где N_i — большие целые числа, удовлетворяющие соотношению $N = N_1N_2N_3$. Согласно этому условию, допускаются лишь волновые векторы $\mathbf{k}$ вида [1])

$$\mathbf{k} = \frac{n_1}{N_1}\mathbf{b}_1 + \frac{n_2}{N_2}\mathbf{b}_2 + \frac{n_3}{N_3}\mathbf{b}_3, \quad n_i \text{ — целые числа}, \tag{22.56}$$

где $\mathbf{b}_i$ — векторы обратной решетки, удовлетворяющие условию $\mathbf{b}_i\cdot\mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$. Как и при рассмотрении одномерного случая, физически различные решения дают лишь векторы $\mathbf{k}$, принадлежащие одной элементарной ячейке обратной решетки; иными словами, если к векторам $\mathbf{k}$ в выражении (22.55) добавить вектор $\mathbf{K}$ обратной решетки, то смещения всех ионов не изменятся, поскольку $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} \equiv 1$ для векторов обратной решетки. В результате мы имеем всего N неэквивалентных значений $\mathbf{k}$ вида (22.56), которые можно выбрать так, чтобы они лежали в одной из элементарных ячеек обратной решетки. Обычно в качестве такой ячейки удобно взять первую зону Бриллюэна.

Подставляя (22.55) в (22.54), получаем решение, когда вектор $\boldsymbol{\varepsilon}$ является собственным вектором трехмерной задачи на собственные значения:

$$M\omega^2\boldsymbol{\varepsilon} = \mathsf{D}(\mathbf{k})\,\boldsymbol{\varepsilon}. \tag{22.57}$$

---

[1]) Ср. с обсуждением в т. 1, стр. 142, где аналогичные ограничения были наложены на допустимые волновые векторы для волновой функции электрона в периодическом поле.

Здесь величина $\mathsf{D}(\mathbf{k})$, называемая *динамической матрицей*, определяется следующим образом:

$$\mathsf{D}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} \mathsf{D}(\mathbf{R})\, e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}. \tag{22.58}$$

Три решения уравнения (22.57) при каждом из N разрешенных значений $\mathbf{k}$ дают в сумме $3N$ нормальных мод. При обсуждении этих решений удобно учесть симметрию коэффициентов $\mathsf{D}(\mathbf{k})$, следующую из симметрии матрицы $\mathsf{D}(\mathbf{R})$. Исходя из соотношений (22.49) и (22.51), матрицу $\mathsf{D}(\mathbf{k})$ можно записать в виде

$$\mathsf{D}(\mathbf{k}) = \tfrac{1}{2}\sum_{\mathbf{R}} \mathsf{D}(\mathbf{R})\,[e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} - 2] =$$

$$= \sum_{\mathbf{R}} \mathsf{D}(\mathbf{R})\,[\cos(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}) - 1] = -2\sum_{\mathbf{R}} \mathsf{D}(\mathbf{R})\sin^2(\tfrac{1}{2}\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}). \tag{22.59}$$

Из выражения (22.59) сразу же видно, что $\mathsf{D}(\mathbf{k})$ есть четная функция от $\mathbf{k}$ и действительная матрица. Кроме того, из (22.50) следует, что матрица $\mathsf{D}(\mathbf{k})$ симметрична. В матричной алгебре существует теорема, согласно которой каждая действительная симметричная трехмерная матрица имеет три действительных собственных вектора $\boldsymbol{\varepsilon}_1$, $\boldsymbol{\varepsilon}_2$, $\boldsymbol{\varepsilon}_3$, удовлетворяющих уравнению

$$\mathsf{D}(\mathbf{k})\,\boldsymbol{\varepsilon}_s(\mathbf{k}) = \lambda_s(\mathbf{k})\,\boldsymbol{\varepsilon}_s(\mathbf{k}) \tag{22.60}$$

и допускающих нормировку:

$$\boldsymbol{\varepsilon}_s(\mathbf{k})\cdot\boldsymbol{\varepsilon}_{s'}(\mathbf{k}) = \delta_{ss'}, \qquad s,\ s' = 1,\ 2,\ 3. \tag{22.61}$$

Очевидно, три нормальные моды с волновым вектором $\mathbf{k}$ будут иметь указанные векторы поляризации $\boldsymbol{\varepsilon}_s(\mathbf{k})$ и частоты $\omega_s(\mathbf{k})$, определяемые выражением [1])

58
$$\omega_s(\mathbf{k}) = \sqrt{\frac{\lambda_s(\mathbf{k})}{M}}. \tag{22.62}$$

Для одномерной моноатомной решетки Бравэ мы нашли, что при малых k величина $\omega(\mathbf{k})$ стремится к нулю по линейному закону. В трехмерной моноатомной решетке Бравэ это остается справедливым для каждой из трех ветвей. Сказанное следует из выражения (22.59). Действительно, когда величина $\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}$ мала для всех векторов $\mathbf{R}$, соединяющих узлы, где находятся достаточно сильно взаимодействующие между собой ионы, мы можем воспользоваться приближенным выражением для синуса [2]):

$$\sin^2(\tfrac{1}{2}\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}) \approx (\tfrac{1}{2}\mathbf{k}\cdot\mathbf{R})^2; \tag{22.63}$$

тогда

$$\mathsf{D}(\mathbf{k}) \approx -\frac{k^2}{2}\sum_{\mathbf{R}} (\hat{\mathbf{k}}\cdot\mathbf{R})^2\,\mathsf{D}(\mathbf{R}), \qquad \hat{\mathbf{k}} = \frac{\mathbf{k}}{k}. \tag{22.64}$$

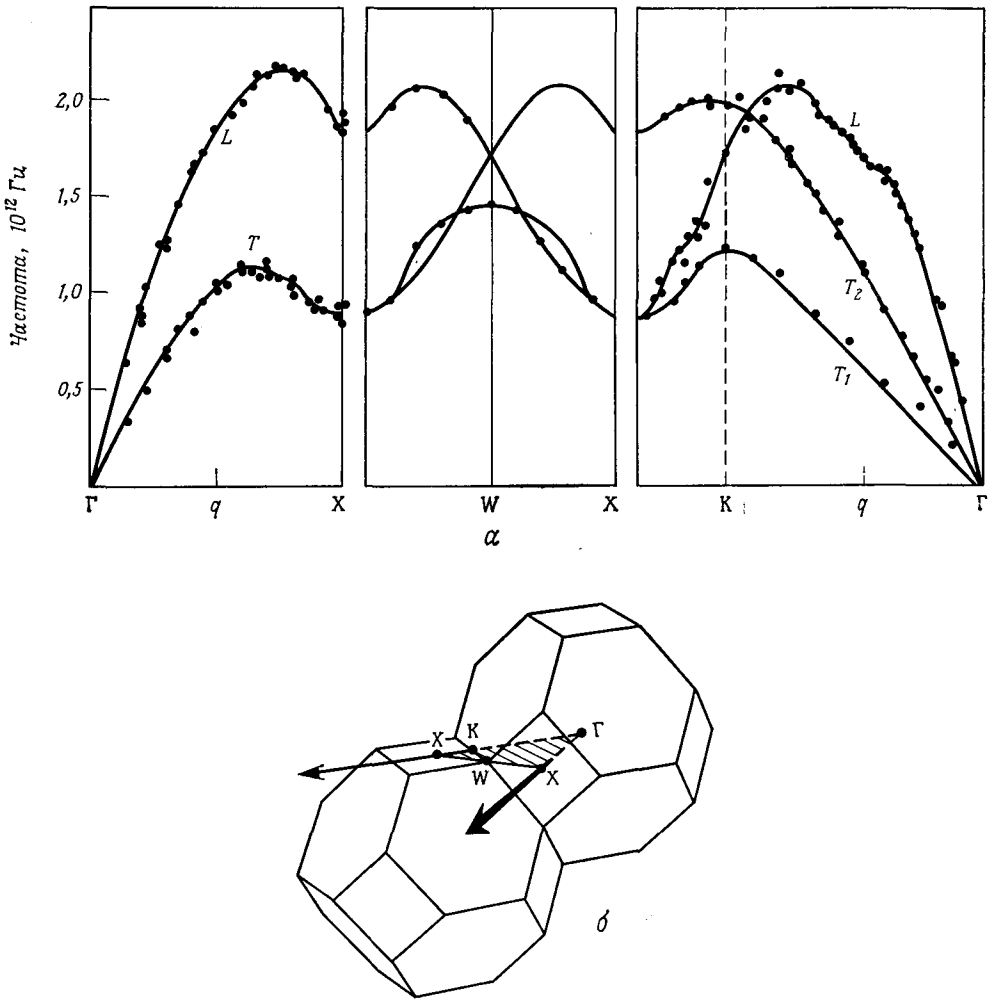
---

[1]) Можно показать, что если хотя бы одно из собственных значений матрицы $\mathsf{D}(\mathbf{k})$ оказывается отрицательным, то существует такое пространственное расположение ионов, для которого энергия U^{harm} отрицательна, а это противоречит предположению, что U^{eq} является минимальной энергией. Следовательно, частоты $\omega_s(\mathbf{k})$ действительны. Как и в одномерном случае, достаточно взять лишь положительный квадратный корень в формуле (22.62).

[2]) Если взаимодействие не спадает достаточно быстро с расстоянием, такая процедура может оказаться неверной. Достаточным условием ее применимости является сходимость ряда

$$\sum_{\mathbf{R}} R^2 \mathsf{D}(\mathbf{R}),$$

которая гарантирована в трехмерном случае, если $\mathsf{D}(\mathbf{R})$ убывает с расстоянием быстрее, чем $1/R^5$ (см. примечание 1 на стр. 62).



Фиг. 22.13. Типичные дисперсионные кривые (*а*) для частот нормальных мод в моноатомной г.ц.к. решетке Бравэ свинца, изображенные в схеме повторяющихся зон вдоль линий, являющихся сторонами заштрихованного треугольника (*б*). (По работе [2].)

Обратите внимание, что в направлении [100] две поперечные ветви вырождены.

Следовательно, в длинноволновом пределе (при малых k) можно записать

$$\omega_s(\mathbf{k}) = c_s(\hat{\mathbf{k}})\,k, \tag{22.65}$$

где $c_s(\hat{\mathbf{k}})$ — квадратные корни из собственных значений матрицы:

$$-\frac{1}{2M}\sum_{\mathbf{R}}(\hat{\mathbf{k}}\cdot\mathbf{R})^2\,\mathsf{D}(\mathbf{R}). \tag{22.66}$$

Заметим, что в общем случае коэффициенты c_s зависят как от направления $\hat{\mathbf{k}}$, в котором распространяется волна, так и от номера ветви s.

Типичные дисперсионные кривые для трехмерной моноатомной решетки Бравэ показаны на фиг. 22.13.

В трехмерном случае важно изучить не только поведение частот $\omega_s(\mathbf{k})$, но и соотношения между направлениями векторов поляризации $\boldsymbol{\varepsilon}_s(\mathbf{k})$ и направлением распространения $\mathbf{k}$. В изотропной среде при заданном направлении $\mathbf{k}$ всегда можно выбрать три решения таким образом, чтобы одна ветвь (продольная) была поляризована вдоль направления распространения ($\boldsymbol{\varepsilon} \parallel \mathbf{k}$), а две другие ветви (поперечные) — перпендикулярно этому направлению ($\boldsymbol{\varepsilon} \perp \mathbf{k}$).

В анизотропном кристалле векторы поляризации могут и не быть столь просто связаны с направлением $\mathbf{k}$ распространения волны, если только это направление не инвариантно относительно определенных операций симметрии кристалла. Если, например, вектор $\mathbf{k}$ лежит вдоль оси 3-го, 4-го или 6-го порядка, то одна мода будет поляризована в направлении $\mathbf{k}$, а две другие — перпендикулярно ему (и вырождены по частоте) [1]. Тогда можно по-прежнему использовать терминологию, относящуюся к изотропной среде, и говорить о продольных и поперечных ветвях. В кристаллах с высокой степенью симметрии (например, в кубических) таких симметричных направлений набирается довольно много. Векторы поляризации непрерывно зависят от $\mathbf{k}$, поэтому у ветви, являющейся продольной, когда вектор $\mathbf{k}$ направлен по оси симметрии, обычно вектор поляризации почти параллелен вектору $\mathbf{k}$, даже когда последний не направлен по оси симметрии. Аналогично ветви, являющиеся поперечными, когда вектор $\mathbf{k}$ направлен по оси симметрии, поляризованы почти точно в плоскости, перпендикулярной $\mathbf{k}$, даже если вектор $\mathbf{k}$ направлен произвольным образом. Поэтому продолжают говорить о продольных и поперечных ветвях, хотя в действительности они являются строго продольными и поперечными лишь при определенных направлениях вектора $\mathbf{k}$.

НОРМАЛЬНЫЕ МОДЫ ТРЕХМЕРНОЙ РЕШЕТКИ С БАЗИСОМ

Расчет для трехмерной решетки с базисом не настолько существенно отличается от уже проделанного, чтобы повторять его заново. Как и в одномерном случае, главный эффект введения полиатомного базиса состоит в появлении оптических ветвей. Описание их сопряжено с использованием более громоздких обозначений, поскольку приходится вводить еще один индекс, указывающий, о каком ионе базиса идет речь. Основные результаты анализа сводятся к очевидным обобщениям уже рассмотренных случаев.

Для каждого значения $\mathbf{k}$ имеется $3p$ нормальных мод, где p — число ионов в базисе. Частоты $\omega_s(\mathbf{k})$ ($s = 1, \ldots, 3p$) являются функциями $\mathbf{k}$ и обладают периодичностью обратной решетки; это согласуется с тем фактом, что плоские волны, волновые векторы $\mathbf{k}$ которых отличаются на вектор $\mathbf{K}$ обратной решетки, описывают одинаковые волны в решетке.

Три из $3p$ ветвей — акустические; они описывают колебания, частоты которых линейно стремятся к нулю с уменьшением k в пределе больших длин волн. Остальные $3(p-1)$ ветвей — оптические; их частоты не обращаются в нуль в длинноволновом пределе. Эти моды можно рассматривать как обобщение на случай кристалла трех трансляционных и $3(p-1)$ колебательных степеней свободы p-атомной молекулы. Типичные дисперсионные кривые для $p = 2$ показаны на фиг. 22.14.

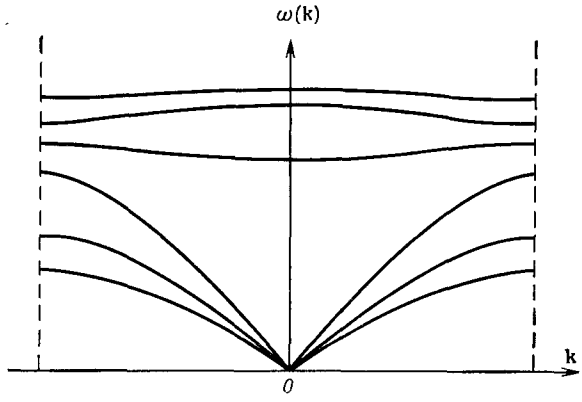
Векторы поляризации нормальных мод уже не связаны простыми соотношениями ортогональности типа (22.61). Если в нормальной моде s смещение

[1] См. задачу 4. Обратите, однако, внимание, что три вектора поляризации остаются взаимно ортогональными при *любых* направлениях вектора $\mathbf{k}$ [см. формулу (22.61)].

иона i в ячейке с центром в точке $\mathbf{R}$ имеет вид

$$\mathbf{u}_s^i(\mathbf{R}, t) = \mathrm{Re}\,[\boldsymbol{\varepsilon}_s^i(\mathbf{k})\, e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}-\omega_s(\mathbf{k})t)}], \tag{22.67}$$

то можно показать, что векторы поляризации удается выбрать таким образом,



Фиг. 22.14. Типичные дисперсионные кривые вдоль произвольного направления в k-пространстве для решетки с двухатомным базисом.

Три нижние кривые (акустические ветви) линейны по k при малых k. Три верхние кривые (оптические ветви) были бы совсем горизонтальными, если бы взаимодействие внутри ячеек намного превышало взаимодействие между ячейками. Заметим, что направление вектора $\mathbf{k}$ не является направлением высокой симметрии, поэтому вырождение отсутствует.

чтобы выполнялось $3p$ обобщенных соотношений ортогональности:

$$\sum_{i=1}^{p} \boldsymbol{\varepsilon}_s^{i*}(\mathbf{k})\cdot\boldsymbol{\varepsilon}_{s'}^{i}(\mathbf{k})\, M_i = \delta_{ss'}, \tag{22.68}$$

где M_i — масса базисного иона i-го типа. В общем случае векторы поляризации могут и не быть действительными [1]), а соотношения ортогональности (22.68) могут и не допускать простого геометрического истолкования.

СВЯЗЬ С ТЕОРИЕЙ УПРУГОСТИ

В классической теории упругости пренебрегают микроскопической атомной структурой твердого тела и рассматривают его как непрерывную среду. Произвольная деформация твердого тела описывается непрерывным полем смещений $\mathbf{u}(\mathbf{r})$, определяющим вектор смещения элемента твердого тела, который в равновесии занимал положение $\mathbf{r}$. Фундаментальное допущение теории состоит в том, что вклад в плотность энергии твердого тела в точке $\mathbf{r}$ зависит лишь от значения $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ непосредственно вблизи точки $\mathbf{r}$ или, точнее, лишь от величины первых производных функции $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ в этой точке.

Континуальную теорию упругости можно построить, исходя из теории колебаний решетки, если рассматривать лишь такие деформации решетки, характерный масштаб пространственного изменения которых велик по сравнению с радиусом действия межионных сил. Следует также предположить, что смещение базисных ионов в любой элементарной ячейке целиком задается указанием векторного поля $\mathbf{u}(\mathbf{r})$, характеризующего смещение всей ячейки.

[1]) Это означает, что смещения вдоль перпендикулярных направлений в такой нормальной моде происходят не в фазе и мода имеет эллиптическую поляризацию.

Для простоты мы ограничимся рассмотрением моноатомных решеток Бравэ, где такое предположение, очевидно, всегда выполняется.

Переходя к выводу классической теории упругости, заметим вначале, что в силу свойств симметрии (22.49) и (22.51) потенциальную гармоническую энергию (22.10) можно записать в виде

$$U^{\text{harm}} = -\frac{1}{4}\sum_{\mathbf{RR}'}\{\mathbf{u}(\mathbf{R}')-\mathbf{u}(\mathbf{R})\}\,\mathsf{D}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')\,\{\mathbf{u}(\mathbf{R}')-\mathbf{u}(\mathbf{R})\}. \qquad (22.69)$$

Мы рассматриваем лишь смещения $\mathbf{u}(\mathbf{R})$, очень мало изменяющиеся от ячейки к ячейке. Поэтому можно рассматривать гладкую непрерывную функцию $\mathbf{u}(\mathbf{r})$, которая равна $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ для всех точек $\mathbf{r}$, совпадающих с узлами решетки Бравэ. Если функция $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ мало меняется на расстояниях, характерных для матрицы $\mathsf{D}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')$, то прекрасной аппроксимацией (становящейся точной в пределе возмущений с очень большой длиной волны) служит функция

$$\mathbf{u}(\mathbf{R}') = \mathbf{u}(\mathbf{R}) + (\mathbf{R}'-\mathbf{R})\cdot\nabla\mathbf{u}(\mathbf{r})|_{\mathbf{r}=\mathbf{R}}, \qquad (22.70)$$

с помощью которой из (22.69) получаем

$$U^{\text{harm}} = \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{R},\mu\nu\sigma\tau}\left(\frac{\partial}{\partial x_\sigma}u_\mu(\mathbf{R})\right)\left(\frac{\partial}{\partial x_\tau}u_\nu(\mathbf{R})\right)E_{\sigma\mu\tau\nu}. \qquad (22.71)$$

Величины $E_{\sigma\mu\tau\nu}$, образующие тензор четвертого ранга, следующим образом связаны с элементами матрицы D [1]):

$$E_{\sigma\mu\tau\nu} = -\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{R}} R_\sigma D_{\mu\nu}(\mathbf{R})\,R_\tau. \qquad (22.72)$$

Поскольку функция $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ меняется плавно, в том же приближении мы можем записать выражение (22.71) в форме интеграла:

$$U^{\text{harm}} = \frac{1}{2}\sum_{\substack{\sigma\tau\\ \mu\nu}}\int d\mathbf{r}\left(\frac{\partial}{\partial x_\sigma}u_\mu(\mathbf{r})\right)\left(\frac{\partial}{\partial x_\tau}u_\nu(\mathbf{r})\right)\bar{E}_{\sigma\mu\tau\nu}, \qquad (22.73)$$

где

$$\bar{E}_{\sigma\mu\tau\nu} = \frac{1}{v}E_{\sigma\mu\tau\nu}, \qquad (22.74)$$

а v — объем элементарной ячейки.

Выражение (22.73) служит исходным пунктом для построения классической теории упругости. Мы пойдем несколько дальше и определим свойства симметрии тензора $E_{\sigma\mu\tau\nu}$, используемые в этой теории.

Прежде всего заметим, что, как сразу же следует из формул (22.72) и (22.50), величина $E_{\sigma\mu\tau\nu}$ не меняется при замене ($\mu \leftrightarrow \nu$) или замене ($\sigma \leftrightarrow \tau$). Поэтому достаточно задать значения $E_{\sigma\mu\tau\upsilon}$ при шести значениях

$$xx,\quad yy,\quad zz,\quad yz,\quad zx,\quad xy \qquad (22.75)$$

пары индексов $\mu\nu$ и тех же шести значениях пары индексов $\sigma\tau$. Это означает, что для задания энергии кристалла при данной деформации достаточно $6 \times 6 =$

[1]) Очевидно, вся наша теория имеет смысл, лишь если $\mathsf{D}(\mathbf{R})$ при больших R достаточно быстро стремится к нулю, чтобы сумма в формуле (22.72) была сходящейся. Это выполняется тривиально, когда матрица $\mathsf{D}(\mathbf{R})$ равна нулю для расстояний R, превышающих некоторое значение R_0, но справедливо также и для «дальнодействующих» коэффициентов $\mathsf{D}(\mathbf{R})$, если они спадают с расстоянием быстрее, чем $1/R^5$.

= 36 независимых величин. Приводимое ниже общее рассуждение позволяет уменьшить их число до 21; дальнейшего уменьшения можно достичь, воспользовавшись конкретными свойствами симметрии рассматриваемого кристалла.

ДАЛЬНЕЙШЕЕ УМЕНЬШЕНИЕ ЧИСЛА НЕЗАВИСИМЫХ УПРУГИХ ПОСТОЯННЫХ

Энергия кристалла не меняется при жестком его повороте. Однако после поворота на бесконечно малый угол $\delta\omega$ вокруг оси $\hat{\mathbf{n}}$, проходящей через начало отсчета, каждый вектор решетки Бравэ смещается на величину

$$\mathbf{u}(\mathbf{R}) = \delta\boldsymbol{\omega} \times \mathbf{R}, \qquad \delta\boldsymbol{\omega} = \delta\omega\hat{\mathbf{n}}. \tag{22.76}$$

Подставляя выражение (22.76) в формулу (22.71), мы должны получить, что $U^{\text{harm}} = 0$ при любом выборе $\delta\boldsymbol{\omega}$. Как нетрудно показать, это означает, что U^{harm} может зависеть от производных $(\partial/\partial x_\sigma)u_\mu$ лишь через их симметричную комбинацию (тензор деформаций):

$$\mathscr{E}_{\sigma\mu} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial}{\partial x_\sigma}\, u_\mu + \frac{\partial}{\partial x_\mu}\, u_\sigma\right). \tag{22.77}$$

Следовательно, можно переписать (22.73) следующим образом:

$$U^{\text{harm}} = \frac{1}{2}\int d\mathbf{r}\Big[\sum_{\substack{\sigma\mu\\ \tau\nu}} \mathscr{E}_{\sigma\mu} c_{\sigma\mu\tau\nu} \mathscr{E}_{\tau\nu}\Big], \tag{22.78}$$

где

$$c_{\sigma\mu\tau\nu} = -\frac{1}{8v}\sum_{\mathbf{R}} [R_\sigma D_{\mu\nu} R_\tau + R_\mu D_{\sigma\nu} R_\tau + R_\sigma D_{\mu\tau} R_\nu + R_\mu D_{\sigma\tau} R_\nu]. \tag{22.79}$$

Из выражения (22.79) и симметрии (22.50) матрицы $\mathbf{D}$ видно, что коэффициенты $c_{\sigma\mu\tau\nu}$ инвариантны относительно перестановки $\sigma\mu \leftrightarrow \tau\nu$. Кроме того, из (22.79) непосредственно следует, что коэффициенты $c_{\sigma\mu\tau\nu}$ инвариантны относительно перестановок $\sigma \leftrightarrow \mu$ или $\tau \leftrightarrow \nu$. В результате число независимых компонент тензора $c_{\sigma\mu\tau\nu}$ уменьшается до 21.

УЧЕТ СИММЕТРИИ КРИСТАЛЛОВ

В зависимости от типа кристаллической системы можно произвести дальнейшее понижение числа независимых упругих постоянных [1]). Максимальное их число, необходимое для каждой из семи кристаллических систем, указано в табл. 22.1. В случае кубических кристаллов, например, имеются только три независимые компоненты:

$$c_{11} = c_{xxxx} = c_{yyyy} = c_{zzzz},$$
$$c_{12} = c_{xxyy} = c_{yyzz} = c_{zzxx},$$
$$c_{44} = c_{xyxy} = c_{yzyz} = c_{zxzx}.$$

Все другие компоненты тензора (в которых x, y и z входят в качестве индексов нечетное число раз) обращаются в нуль, поскольку энергия кубического кристалла не должна изменяться при обращении знака одной из компонент поля смещения вдоль кубических осей.

[1]) См., например, книгу [14].

Таблица 22.1

Число независимых упругих постоянных

Кристаллическая система	Точечные группы	Число упругих постоянных
Триклинная	Все	21
Моноклинная	Все	13
Ромбическая	Все	9
Тетрагональная	C_4, C_{4h}, S_4	7
	C_{4v}, D_4, D_{4h}, D_{2d}	6
Ромбоэдрическая	C_3, S_6	7
	C_{3v}, D_3, D_{3d}	6
Гексагональная	Все	5
Кубическая	Все	3

К сожалению, язык, на котором обычно излагается теория упругости, не использует полностью все преимущества простых тензорных обозначений. В частности, поле смещений обычно описывают не тензором деформаций (22.77), а компонентами деформаций:

$$\begin{aligned} e_{\mu\nu} &= \mathscr{E}_{\mu\nu}, & \mu &= \nu, \\ &= 2\mathscr{E}_{\mu\nu}, & \mu &\neq \nu, \end{aligned} \tag{22.80}$$

из которых в свою очередь строят величины e_α, $\alpha = 1, \ldots, 6$, пользуясь правилом

$$xx \to 1, \quad yy \to 2, \quad zz \to 3, \quad yz \to 4, \quad zx \to 5, \quad xy \to 6. \tag{22.81}$$

Вместо выражения (22.78) записывают

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \int d\mathbf{r} e_\alpha C_{\alpha\beta} e_\beta, \tag{22.82}$$

где элементы матрицы C порядка 6×6 связаны с компонентами тензора $c_{\sigma\mu\tau\nu}$ следующими соотношениями:

$$C_{\alpha\beta} = c_{\sigma\mu\tau\nu}, \tag{22.83}$$

где

$$\alpha \leftrightarrow \sigma\mu$$

и

$$\beta \leftrightarrow \tau\nu.$$

Величины $C_{\alpha\beta}$ называют модулями упругости (или постоянными упругой жесткости). Элементы матрицы S порядка 6×6, обратной к матрице C, называют упругими постоянными (или постоянными упругой податливости).

Записав плотность потенциальной энергии в форме (22.78), сделаем следующий шаг в построении макроскопической теории упругости — получим волновое уравнение для поля $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$. Изящнее всего это можно сделать, заметив, что кинетическую энергию, отвечающую данному полю деформаций $\mathbf{u}(\mathbf{r})$, можно представить в виде

$$T = \rho \int d\mathbf{r} \frac{1}{2} \dot{\mathbf{u}}^2(\mathbf{r}, t), \tag{22.84}$$

Таблица 22.2

Упругие постоянные ряда кубических кристаллов [a])

Вещество	c_{11}	c_{12}	c_{44}	Литература
Li (78 К)	0,148	0,125	0,108	[4]
Na	0,070	0,061	0,045	[5]
Cu	1,68	1,21	0,75	[6]
Ag	1,24	0,93	0,46	[6]
Au	1,86	1,57	0,42	[6]
Al	1,07	0,61	0,28	[7]
Pb	0,46	0,39	0,144	[8]
Ge	1,29	0,48	0,67	[4]
Si	1,66	0,64	0,80	[6]
V	2,29	1,19	0,43	[9]
Ta	2,67	1,61	0,82	[9]
Nb	2,47	1,35	0,287	[9]
Fe	2,34	1,36	1,18	[10]
Ni	2,45	1,40	1,25	[11]
LiCl	0,494	0,228	0,246	[12]
NaCl	0,487	0,124	0,126	[12]
KF	0,656	0,146	0,125	[12]
RbCl	0,361	0,062	0,047	[13]

[a]) Указаны значения упругих постоянных в единицах 10^{12} дин·см$^{-2}$ при 300 К.

где ρ — плотность массы в решетке: $\rho = MN/V$. Тогда для рассматриваемой среды мы можем записать лагранжиан вида

$$L = T - U = \frac{1}{2}\int d\mathbf{r}\left[\rho\dot{\mathbf{u}}^2(\mathbf{r}) - \right.$$
$$\left. - \frac{1}{4}\sum_{\substack{\mu\nu\\ \sigma\tau}} c_{\sigma\mu\nu\tau}\left(\frac{\partial}{\partial x_\sigma}u_\mu(\mathbf{r}) + \frac{\partial}{\partial x_\mu}u_\sigma(\mathbf{r})\right)\left(\frac{\partial}{\partial x_\tau}u_\nu(\mathbf{r}) + \frac{\partial}{\partial x_\nu}u_\tau(\mathbf{r})\right)\right]. \qquad (22.85)$$

Из принципа Гамильтона

$$\delta\int dt\, L = 0$$

следуют в этом случае уравнения движения [1])

$$\rho\ddot{u}_\mu = \sum_{\sigma\nu\tau} c_{\mu\sigma\nu\tau}\frac{\partial^2 u_\tau}{\partial x_\sigma\,\partial x_\nu}. \qquad (22.86)$$

Если их решение искать в форме

$$\mathbf{u}(\mathbf{r},\ t) = \varepsilon e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}, \qquad (22.87)$$

[1]) Конечно, эти уравнения можно получить также более элементарным и наглядным способом, рассматривая силы, действующие на малый элемент объема. Преимущества лагранжева вывода становятся очевидными лишь при использовании тензорных обозначений.

то частота ω оказывается связанной с величиной $\mathbf{k}$ уравнением на собственные значения:

$$\rho\omega^2\varepsilon_\mu = \sum_\tau \left(\sum_{\sigma\nu} c_{\mu\sigma\nu\tau} k_\sigma k_\nu\right) \varepsilon_\tau. \tag{22.88}$$

Оно имеет такую же структуру, как и уравнения (22.65) и (22.66), полученные в пределе больших длин волн в общей теории гармонического кристалла [воспользовавшись выражением (22.79), можно показать, что оно тождественно совпадает с указанными уравнениями]. Итак, в пределе больших длин волн нормальные моды дискретного кристалла переходят в звуковые волны сплошной среды. Это означает также, что, измеряя скорости звука в твердом теле, мы можем получить информацию о его силовых постоянных, пользуясь уравнением (22.88) и микроскопическим определением (22.79) коэффициентов $c_{\sigma\mu\tau\nu}$.

В табл. 22.2 приведены упругие постоянные для некоторых типичных кубических твердых тел.

ЗАДАЧИ

1. *Линейная цепочка со взаимодействием между m ближайшими соседями.*

Заново рассмотрите теорию линейной цепочки, не делая предположения о том, что взаимодействуют лишь ближайшие соседи, и пользуясь вместо (22.22) выражением

$$U^{\text{harm}} = \sum_n \sum_{m>0} \frac{1}{2} K_m [u(na) - u([n+m]a)]^2. \tag{22.89}$$

а) Покажите, что закон дисперсии (22.29) теперь принимает вид

$$\omega = 2\sqrt{\sum_{m>0} K_m \frac{(\sin^2 {}^1\!/_2\, mka)}{M}}. \tag{22.90}$$

б) Покажите, что вместо закона дисперсии (22.31) в длинноволновом пределе теперь имеет место соотношение

$$\omega = a\left(\sum_{m>0} m^2 K_m/M\right)^{1/2} |k|, \tag{22.91}$$

при условии сходимости ряда $\sum m^2 K_m$.

в) Покажите, что если $K_m = 1/m^p$ $(1 < p < 3)$, а следовательно, ряд расходится, то в пределе длинных волн справедливо соотношение

$$\omega \sim k^{(p-1)/2}. \tag{22.92}$$

Указание. Теперь уже нельзя пользоваться разложением синуса в (22.90) для малых k, однако в пределе малых k суммирование можно заменить интегрированием.]

г) Покажите, что в частном случае $p = 3$ справедливо соотношение

$$\omega \sim k\sqrt{|\ln k|}. \tag{22.93}$$

2. *Двухатомная линейная цепочка*

Рассмотрим линейную цепочку, в которой чередуются ионы с массами M_1 и M_2, причем существенно лишь взаимодействие между ближайшими соседями.

а) Покажите, что закон дисперсии для нормальных мод имеет вид

$$\omega^2 = \frac{K}{M_1 M_2}\left(M_1 + M_2 \pm \sqrt{M_1^2 + M_2^2 + 2M_1 M_2 \cos ka}\right). \tag{22.94}$$

б) Обсудите форму закона дисперсии и характер нормальных мод в случае $M_1 \gg M_2$.

в) Сравните найденный закон дисперсии в случае $M_1 \approx M_2$ с законом дисперсии (22.29) для моноатомной линейной цепочки.

3. *Решетка с базисом, рассматриваемая как слабо возмущенная моноатомная решетка Бравэ*

Полезно проанализировать закон дисперсии (22.37) для одномерной решетки с базисом в пределе, когда константы связи K и G очень близки друг к другу:

$$K = K_0 + \Delta, \qquad G = K_0 - \Delta, \qquad \Delta \ll K_0. \tag{22.95}$$

а) Покажите, что при $\Delta = 0$ закон дисперсии (22.37) сводится к выражению для моноатомной линейной цепочки с взаимодействием между ближайшими соседями. [*Предостережение.* Если длина элементарной ячейки для двухатомной цепочки есть a, то при $K = G$ она переходит в моноатомную цепочку с постоянной решетки $a/2$, а зона Бриллюэна ($-\pi/a < k < \pi/a$) для двухатомной цепочки составляет лишь половину зоны Бриллюэна ($-\pi/(a/2) < k < \pi/(a/2)$) для моноатомной цепочки. Поэтому вы должны показать, каким образом две ветви (акустическая и оптическая) в половине зоны сводятся к одной ветви в полной зоне. Чтобы убедительно продемонстрировать такое соответствие, нужно изучить поведение отношения амплитуд (22.38) при $\Delta = 0$.]

б) Покажите, что, когда $\Delta \neq 0$, но $\Delta \ll K_0$, закон дисперсии отличается от его вида для моноатомной цепочки лишь в членах порядка $(\Delta/K_0)^2$, исключая случай, когда величина $|\pi - ka|$ имеет порядок Δ/K_0. Покажите, что в последнем случае отклонение закона дисперсии от выражения для моноатомной цепочки линейно по Δ/K_0 [1]).

4. *Поляризация нормальных мод моноатомной решетки Бравэ*

а) Покажите, что если вектор $\mathbf{k}$ лежит вдоль оси 3-го, 4-го или 6-го порядка, то одна нормальная мода поляризована вдоль $\mathbf{k}$, а две другие вырождены и поляризованы перпендикулярно $\mathbf{k}$.

б) Покажите, что если вектор $\mathbf{k}$ лежит в плоскости зеркальной симметрии, то одна нормальная мода поляризована перпендикулярно $\mathbf{k}$, а у двух других векторы поляризации лежат в зеркальной плоскости.

в) Покажите, что если конец вектора $\mathbf{k}$ расположен в брэгговской плоскости, которая перпендикулярна плоскости зеркальной симметрии, то одна нормальная мода поляризована перпендикулярно брэгговской плоскости, а векторы поляризации двух других лежат в этой плоскости. (Обратите внимание, что в этом случае моды не могут быть строго продольными и строго поперечными, если только вектор $\mathbf{k}$ не перпендикулярен брэгговской плоскости.)

Чтобы дать ответ на эти вопросы, требуется учесть, что любая операция, оставляющая неизменным как вектор $\mathbf{k}$, так и сам кристалл, должна переводить одну нормальную моду с волновым вектором $\mathbf{k}$ в другую такую моду. В частности, набор трех (ортогональных) векторов поляризации должен быть инвариантен относительно таких операций. Пользуясь этим обстоятельством, следует, однако, помнить, что, когда две нормальные моды вырождены, любой вектор в плоскости, проходящей через их векторы поляризации, сам может представлять собой вектор поляризации.

5. *Нормальные моды трехмерного кристалла*

Рассмотрим гранецентрированную кубическую моноатомную решетку Бравэ, в которой каждый ион взаимодействует лишь со своими (двенадцатью) ближайшими соседями. Предположим, что взаимодействие между парой соседних ионов описывается парным потенциалом ϕ, который зависит лишь от расстояния r между этими ионами.

а) Покажите, что частоты трех нормальных мод с волновым вектором $\mathbf{k}$ определяются выражением

$$\omega = \sqrt{\lambda/M}, \tag{22.96}$$

где λ — собственные значения матрицы порядка 3×3:

$$\mathsf{D} = \sum_{\mathbf{R}} \sin^2(\tfrac{1}{2}\mathbf{k}\cdot\mathbf{R})\,[A\mathsf{1} + B\hat{\mathbf{R}}\hat{\mathbf{R}}]. \tag{22.97}$$

Здесь суммирование проводится по двенадцати ближайшим соседям точки $\mathbf{R} = 0$:

$$\frac{a}{2}(\pm\hat{\mathbf{x}} \pm \hat{\mathbf{y}}), \quad \frac{a}{2}(\pm\hat{\mathbf{y}} \pm \hat{\mathbf{z}}), \quad \frac{a}{2}(\pm\hat{\mathbf{z}} \pm \hat{\mathbf{x}}); \tag{22.98}$$

---

[1]) Обратите внимание на аналогию с моделью почти свободных электронов, изложенную в гл. 9,— газу свободных электронов соответствует моноатомная линейная цепочка, слабому периодическому потенциалу соответствует малое изменение в силе связи между чередующимися парами ближайших соседей.

далее, $\mathbf{1}$ — единичная матрица ($(\mathbf{1})_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$), а $\hat{\mathbf{R}}\hat{\mathbf{R}}$ — диада, образованная из единичных векторов $\hat{\mathbf{R}} = \mathbf{R}/R$ (т. е. $(\hat{\mathbf{R}}\hat{\mathbf{R}})_{\mu\nu} = \hat{\mathbf{R}}_\mu \hat{\mathbf{R}}_\nu$). Постоянные A и B определяются следующим образом: $A = 2\phi'(d)/d$, $B = 2[\phi''(d) - \phi'(d)/d]$, где d — равновесное расстояние между ближайшими соседями. [Это следует из выражений (22.59) и (22.11).]

б) Покажите, что, когда вектор $\mathbf{k}$ лежит в направлении [100] [т. е. $\mathbf{k} = (k, 0, 0)$ в прямоугольной системе координат], одна нормальная мода строго продольна и имеет частоту

$$\omega_L = \sqrt{\frac{8A+4B}{M}} \sin {}^1/_4 ka, \tag{22.99}$$

а две другие строго поперечны, вырождены и обладают частотой

$$\omega_T = \sqrt{\frac{8A+2B}{M}} \sin {}^1/_4 ka. \tag{22.100}$$

в) Каковы частоты и поляризации нормальных мод, когда вектор $\mathbf{k}$ параллелен направлению [111] [т. е. $\mathbf{k} = (k, k, k)/\sqrt{3}$]?

г) Покажите, что, когда вектор $\mathbf{k}$ имеет направление [110] [$\mathbf{k} = (k, k, 0)/\sqrt{2}$], одна мода строго продольная и обладает частотой

$$\omega_L = \sqrt{\frac{8A+2B}{M} \sin^2\left(\frac{1}{4}\frac{ka}{\sqrt{2}}\right) + \frac{2A+2B}{M} \sin^2\left(\frac{1}{2}\frac{ka}{\sqrt{2}}\right)}, \tag{22.101}$$

другая — строго поперечная, поляризована вдоль оси z [$\boldsymbol{\varepsilon} = (0, 0, 1)$] и обладает частотой

$$\omega_T^{(1)} = \sqrt{\frac{8A+4B}{M} \sin^2\left(\frac{1}{4}\frac{ka}{\sqrt{2}}\right) + \frac{2A}{M} \sin^2\left(\frac{1}{2}\frac{ka}{\sqrt{2}}\right)}, \tag{22.102}$$

и третья — строго поперечная, поляризована перпендикулярно оси z и имеет частоту

$$\omega_T^{(2)} = \sqrt{\frac{8A+2B}{M} \sin^2\left(\frac{1}{4}\frac{ka}{\sqrt{2}}\right) + \frac{2A}{M} \sin^2\left(\frac{1}{2}\frac{ka}{\sqrt{2}}\right)}. \tag{22.103}$$

д) Схематически изобразите кривые дисперсии вдоль линий ГХ и ГКХ (фиг. 22.13), считая $A = 0$. (*Замечание.* Длина отрезка ГХ равна $2\pi/a$.)

ЛИТЕРАТУРА

1. *Klein M. L., Horton G. K., Feldman J. L.*, Phys. Rev., **184**, 68 (1969).
2. *Brockhouse et al.*, Phys. Rev., **128**, 1099 (1962).
3. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Механика сплошных сред.— М.: Гостехиздат, 1953.
4. *Huntington H. B.*, Solid State Phys., **7**, 214 (1958).
5. *Ho P., Ruoff A. L.*, J. Phys. Chem. Solids, **29**, 2101 (1968).
6. *deLaunay J.*, Solid State Phys., 2, 220 (1956).
7. *Ho P., Ruoff A. L.*, J. Appl. Phys., **40**, 3 (1969).
8. *Ho P., Ruoff A. L.*, J. Appl. Phys., **40**, 51 (1969).
9. *Bolef D. I.*, J. Appl. Phys., **32**, 100 (1961).
10. *Rayne J. A., Chandrasekhar B. S.*, Phys. Rev., **122**, 1714 (1961).
11. *Alers G. A. et al.*, J. Phys. Chem. Solids, **13**, 40 (1960).
12. *Lewis J. T. et al.*, Phys. Rev., **161**, 877 (1969).
13. *Ghafelebashi M. et al.*, J. Appl. Phys., **41**, 652, 2268 (1970).
14. *Love A. E. H.*, A Treatise on the Mathematical Theory of Elasticity, Dover, New York, 1944, p. 159.

ГЛАВА 23

КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ ГАРМОНИЧЕСКОГО КРИСТАЛЛА

НОРМАЛЬНЫЕ МОДЫ И ФОНОНЫ
ТЕПЛОЕМКОСТЬ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ
ТЕПЛОЕМКОСТЬ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ
МОДЕЛИ ДЕБАЯ И ЭЙНШТЕЙНА
СРАВНЕНИЕ РЕШЕТОЧНОЙ И ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ
ПЛОТНОСТЬ НОРМАЛЬНЫХ МОД (ПЛОТНОСТЬ ФОНОННЫХ УРОВНЕЙ)
АНАЛОГИЯ С ТЕОРИЕЙ ИЗЛУЧЕНИЯ ЧЕРНОГО ТЕЛА

В гл. 22 мы обнаружили, что вклад колебаний решетки в удельную теплоемкость классического гармонического кристалла не зависит от температуры (закон Дюлонга и Пти). Однако с падением температуры ниже комнатной теплоемкость всех твердых тел начинает уменьшаться по сравнению со своим классическим значением и при низких температурах, как показывают наблюдения, стремится к нулю по закону T^3 (в диэлектриках) или по закону $AT + BT^3$ (в металлах). Объяснение подобного поведения теплоемкости было одним из первых больших успехов квантовой теории твердого тела.

В квантовой теории теплоемкости гармонического кристалла вместо классического выражения (22.12) для плотности тепловой энергии u необходимо пользоваться общим квантовомеханическим результатом

$$u = \frac{1}{V} \sum_i E_i e^{-\beta E_i} \Big/ \sum_i e^{-\beta E_i}, \qquad \beta = 1/k_B T, \tag{23.1}$$

в котором E_i — энергия i-го стационарного состояния кристалла, а сумма берется по всем стационарным состояниям.

Энергии стационарных состояний задаются собственными значениями «гармонического» гамильтониана [1]):

$$H^{\text{harm}} = \sum_{\mathbf{R}} \frac{1}{2M} P^2(\mathbf{R}) + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} u_\mu(\mathbf{R})\, D_{\mu\nu}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')\, u_\nu(\mathbf{R}'). \tag{23.2}$$

Подробно метод нахождения этих собственных значений изложен в приложении М. Результат расчета столь прост и интуитивно правдоподобен, что мы

---

[1]) См. формулы (22.8) и (22.10). Мы приводим лишь выражение для моноатомной решетки Бравэ, но последующее рассмотрение является совершенно общим. В гамильтониане (23.2) сохранен член с кинетической энергией, которую теперь приходится учитывать на всех стадиях расчета (в отличие от классической статистической механики). Пока мы опускаем аддитивную постоянную U^{eq}, что эквивалентно вычитанию величины U^{eq}/V из плотности энергии (23.1). Поскольку U^{eq} не зависит от температуры, отсутствие такого члена не влияет на теплоемкость. Если бы, однако, нам требовалось знать зависимость внутренней энергии от объема, необходимо было бы сохранить член U^{eq}.

сразу приведем его здесь, опуская несложное, но довольно громоздкое доказательство.

Чтобы описать энергетические уровни гармонического кристалла, состоящего из N ионов, мы можем рассматривать его как совокупность $3N$ независимых осцилляторов, частоты которых равны частотам $3N$ классических нормальных мод, рассмотренных в гл. 22. Вклад в полную энергию одной нормальной моды с частотой $\omega_s(\mathbf{k})$ может принимать значение из дискретного набора

$$\left(n_{\mathbf{k}s}+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_s(\mathbf{k}), \tag{23.3}$$

где $n_{\mathbf{k}s}$ — число, показывающее степень возбуждения нормальной моды; оно пробегает значения 0, 1, 2, ... Состояние всего кристалла описывается путем указания степени возбуждения каждой из $3N$ нормальных мод. Полная энергия равна сумме энергий отдельных нормальных мод:

$$E=\sum_{\mathbf{k}s}\left(n_{\mathbf{k}s}+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_s(\mathbf{k}). \tag{23.4}$$

Пользуясь формулой (23.4), нетрудно вычислить плотность тепловой энергии (23.1). Прежде чем перейти к такому вычислению, мы, однако, расскажем о распространенном физическом языке, применяемом при обсуждении возбужденных состояний гармонического кристалла.

НОРМАЛЬНЫЕ МОДЫ И ФОНОНЫ

При формулировке результата (23.4) мы придерживались описания в терминах чисел $n_{\mathbf{k}s}$, характеризующих степень возбуждения нормальной моды из ветви s с волновым вектором $\mathbf{k}$. Подобная терминология бывает, однако, очень неудобной, особенно при описании процессов, в которых энергия перераспределяется между нормальными модами или же происходит обмен энергией между системой нормальных мод и другими системами, например электронами, падающими извне нейтронами или рентгеновскими лучами. Обычно вместо того, чтобы говорить о нормальных модах, пользуются эквивалентным корпускулярным описанием, которое аналогично терминологии, применяемой в квантовой теории электромагнитного поля. В этой теории разрешенные энергии нормальной моды поля излучения в резонаторе определяются выражением $(n+{}^1/_2)\,\hbar\omega$, где ω — частота рассматриваемой моды. Принято, однако, говорить об n не как о квантовом числе, описывающем степень возбуждения этой моды, а как о числе присутствующих *фотонов* данного типа. Точно так же, вместо того чтобы сказать, что нормальная мода из ветви s с волновым вектором $\mathbf{k}$ находится в $n_{\mathbf{k}s}$-м возбужденном состоянии, мы говорим, что в кристалле имеются $n_{\mathbf{k}s}$ *фононов* типа s с волновым вектором $\mathbf{k}$.

Термин «фонон» подчеркивает эту аналогию с фотонами. Последние представляют собой кванты поля излучения, которое (в определенном диапазоне частот) описывает классический свет; первые же есть кванты поля ионных смещений, которое (в определенном диапазоне частот) описывает классический звук. Хотя пользоваться языком фононов удобнее, чем языком нормальных мод, два описания совершенно эквивалентны.

ОБЩЕЕ ВЫРАЖЕНИЕ ДЛЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ РЕШЕТКИ

Чтобы вычислить вклад колебаний решетки во внутреннюю энергию, подставим в общую формулу (23.1) явное выражение (23.4) для энергетических уровней. Для облегчения вычислений введем величину

$$f=\frac{1}{V}\ln\left(\sum_i e^{-\beta E_i}\right). \tag{23.5}$$

Непосредственным дифференцированием выражения (23.5) нетрудно убедиться в справедливости тождества

$$u=-\frac{\partial f}{\partial \beta}. \tag{23.6}$$

Чтобы найти f, заметим, что если разложить произведение

$$\prod_{\mathbf{k}s}\left(e^{-\beta\hbar\omega_s(\mathbf{k})/2}+e^{-3\beta\hbar\omega_s(\mathbf{k})/2}+e^{-5\beta\hbar\omega_s(\mathbf{k})/2}+\ldots\right), \tag{23.7}$$

то каждому значению энергии E вида (23.4) будет соответствовать в точности один член $e^{-\beta E}$ в разложении. Отдельные сомножители в произведении (23.7) представляют собой сходящиеся геометрические прогрессии, суммирование которых дает

$$f=\frac{1}{V}\ln\prod_{\mathbf{k}s}\frac{e^{-\beta\hbar\omega_s(\mathbf{k})/2}}{1-e^{-\beta\hbar\omega_s(\mathbf{k})}}. \tag{23.8}$$

Дифференцируя f в соответствии с равенством (23.6), находим плотность внутренней энергии

$$\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}s}\hbar\omega_s(\mathbf{k})\left[n_s(\mathbf{k})+\frac{1}{2}\right], \tag{23.9}$$

где

$$n_s(\mathbf{k})=\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_s(\mathbf{k})}-1}. \tag{23.10}$$

Сравнение формулы (23.9) для средней плотности тепловой энергии кристалла при температуре T с формулой (23.4) для энергии в отдельном стационарном состоянии позволяет заключить, что $n_s(\mathbf{k})$ есть среднее значение числа, описывающего степень возбуждения нормальной моды $\mathbf{k}s$ при температуре T. При использовании представления о фононах величина $n_s(\mathbf{k})$ дает среднее число фононов типа $\mathbf{k}s$ в состоянии теплового равновесия [1]) при температуре T.

---

[1]) Читатели, знакомые с теорией идеального бозе-газа, заметят, что выражение (23.10) является частным случаем функции распределения Бозе — Эйнштейна и определяет число бозонов с энергией $\hbar\omega_s(\mathbf{k})$, находящихся в тепловом равновесии при температуре T, если химический потенциал μ равен нулю. Отсутствие свободы в выборе μ связано с тем, что в случае фононов полное число бозонов при тепловом равновесии не служит независимой переменной, которую мы можем задавать по своему усмотрению (что справедливо, например, для атомов He^4), а целиком определяется температурой. [Химический потенциал по определению есть производная по числу частиц N от свободной энергии F или термодинамического потенциала Гиббса G, т. е. $\mu=(\partial F/dN)_{T,V}=(\partial G/\partial N)_{T,p}$. Так как число фононов не сохраняется, оно должно быть определено из условия минимума F или G, которое совпадает с равенством $\mu=0$. Из этого вывода видно, что равенство нулю химического потенциала есть общее свойство всех квазичастиц.— *Прим. ред.*]

Итак, как обобщение простого классического выражения (22.18) для плотности энергии гармонического кристалла получаем[1])

$$u = u^{\text{eq}} + \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}s}\frac{1}{2}\hbar\omega_s(\mathbf{k}) + \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}s}\frac{\hbar\omega_s(\mathbf{k})}{e^{\beta\hbar\omega_s(\mathbf{k})}-1} \tag{23.11}$$

При $T \to 0$ третье слагаемое обращается в нуль, но в отличие от классического результата (22.18) остается не только энергия u^{eq} равновесной конфигурации, но и второе слагаемое, определяющее энергию нулевых колебаний нормальных мод. Вся зависимость u от температуры (а следовательно, и весь вклад в теплоемкость) содержится в третьем слагаемом, изменение которого с температурой гораздо сложнее простой линейной пропорциональности, предсказываемой классической теорией. В квантовой теории гармонического кристалла удельная теплоемкость уже не постоянна, а описывается выражением

$$c_v = \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}s}\frac{\partial}{\partial T}\frac{\hbar\omega_s(\mathbf{k})}{e^{\beta\hbar\omega_s(\mathbf{k})}-1}, \tag{23.12}$$

которое зависит от конкретного вида спектра частот нормальных мод.

Ряд общих свойств теплоемкости (23.12) виден из анализа двух предельных случаев, к рассмотрению которых мы теперь переходим.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Когда отношение $k_BT/\hbar$ велико по сравнению со всеми частотами фононов (т. е. когда каждая нормальная мода находится в сильно возбужденном состоянии), показатель экспоненты для каждого из слагаемых в (23.12) мал и можно воспользоваться разложением

$$\frac{1}{e^x-1} = \frac{1}{x+{}^1/_2x^2+{}^1/_6x^3+\ldots} = \frac{1}{x}\left[1-\frac{x}{2}+\frac{x^2}{12}+O(x^3)\right], \qquad x = \frac{\hbar\omega}{k_BT} \ll 1. \tag{23.13}$$

Если оставить лишь первый член в этом разложении, то все слагаемые в (23.12) оказываются одинаковыми и равными k_BT; удельная теплоемкость равна тогда произведению постоянной k_B на суммарную плотность нормальных мод $3N/V$. Это классический закон Дюлонга и Пти (22.19).

Следующие члены в разложении (23.13) дают высокотемпературные квантовые поправки к закону Дюлонга и Пти. Линейный по x член (в квадратных скобках) приводит к не зависящему от температуры слагаемому в тепловой энергии (которое в точности равно взятой со знаком минус энергии нулевых колебаний) и поэтому не влияет на величину теплоемкости. Главная поправка, таким образом, обусловлена квадратичным по x членом в квадратных скобках. При подстановке в (23.12) он дает следующую поправку к удельной теплоемкости Дюлонга и Пти c_v^0:

$$c_v = c_v^0 + \Delta c_v, \qquad \frac{\Delta c_v}{c_v^0} = -\frac{\hbar^2}{12(k_BT)^2}\frac{1}{3N}\sum\omega_s^2(\mathbf{k}). \tag{23.14}$$

---

[1]) Для сравнения с формулой (22.18) мы вновь включили сюда аддитивную постоянную — потенциальную энергию статического равновесного распределения.

При температурах, достаточно высоких для справедливости этого результата, важную роль могут играть не учтенные в формуле Дюлонга и Пти поправки, обусловленные ангармонизмом [1]); они маскируют квантовую поправку (23.14) [2]).

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Чтобы провести более общее обсуждение теплоемкости, заметим прежде всего, что в пределе большого кристалла набор дискретных векторов, по которому ведется суммирование в выражении (23.12), становится плотным в масштабе тех характерных расстояний в k-пространстве, на которых слагаемые в (23.12) испытывают существенные изменения. Поэтому мы можем заменить сумму интегралом, поступая согласно общему правилу (2.29) для произвольного набора волновых векторов, удовлетворяющих граничным условиям Борна — Кармана, и записать выражение (23.12) в виде

$$c_v = \frac{\partial}{\partial T} \sum_s \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{\hbar\omega_s(\mathbf{k})}{e^{\hbar\omega_s(\mathbf{k})/k_B T} - 1}, \tag{23.15}$$

причем интегрировать следует по первой зоне Бриллюэна.

При очень низких температурах моды с частотами $\hbar\omega_s(\mathbf{k}) \gg k_B T$ дают пренебрежимо малый вклад в величину (23.15), так как при этом условии подынтегральное выражение экспоненциально стремится к нулю. Однако поскольку в трех акустических ветвях $\omega_s(\mathbf{k}) \to 0$ при $k \to 0$, то, какой бы низкой ни была температура, указанное условие всегда нарушается для акустических мод с достаточно большими длинами волн. Такие моды (и только они) по-прежнему вносят существенный вклад в теплоемкость. С учетом сказанного в формуле (23.15) можно провести ряд упрощений; возникающая при этом ошибка исчезающе мала в пределе низких температур.

1. Даже для кристалла с полиатомным базисом в сумме по s можно не учитывать оптические моды, поскольку их частоты ограничены снизу [3]).

2. Точный закон дисперсии трех акустических ветвей $\omega = \omega_s(\mathbf{k})$ можно заменить его предельной формой (22.65) для больших длин волн, т. е. считать $\omega = c_s(\hat{\mathbf{k}})\, k$. Это допустимо, когда величина $k_B T/\hbar$ гораздо меньше характерной частоты, при которой кривые дисперсии трех акустических ветвей начинают значительно отличаться от прямых линий, соответствующих длинноволновому пределу.

3. Интегрирование по первой зоне Бриллюэна в k-пространстве можно заменить интегрированием по всему k-пространству. Это связано с тем, что подынтегральное выражение пренебрежимо мало при всех значениях $\hbar c_s(\hat{\mathbf{k}})\, k$, за исключением значений меньше и порядка $k_B T$, а при низких температурах данное условие выполняется лишь непосредственно вблизи точки $\mathbf{k} = 0$.

Три перечисленных упрощения поясняются на фиг. 23.1.

---

[1]) См. замечание 2 на стр. 57 и последующее обсуждение.

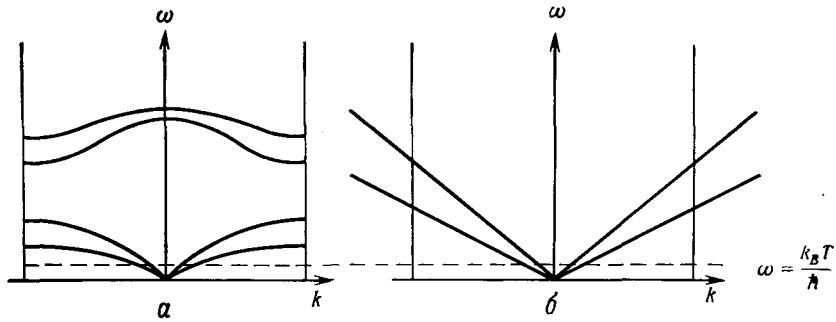
[2]) Действительно, при столь высоких температурах реальные кристаллы вполне могут расплавиться, а это крайняя форма ангармонического поведения.

[3]) *При определенных особых условиях (обычно связанных с приближающейся* перестройкой кристаллической структуры) оптическая ветвь может опуститься почти до нулевой частоты (превращаясь в так называемую «мягкую моду»). Когда это происходит, такая оптическая ветвь дает дополнительный вклад в низкотемпературную теплоемкость.

С учетом этих упрощений при очень низких температурах выражение (23.15) принимает вид

$$c_v = \frac{\partial}{\partial T} \sum_s \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{\hbar c_s(\hat{\mathbf{k}})\, k}{e^{\hbar c_s(\hat{\mathbf{k}})k/k_B T} - 1}, \tag{23.16}$$

где интеграл берется по всему k-пространству. Для его вычисления воспользуемся сферической системой координат, полагая $d\mathbf{k} = k^2\, dk\, d\Omega$. Если сделать замену переменных $\beta\hbar c_s(\hat{\mathbf{k}})\, k = x$ в интегрировании по k, то интеграл (23.16) запишется следующим образом:



Фиг. 23.1. Упрощения, используемые для расчета низкотемпературной удельной теплоемкости гармонического кристалла.

а — типичные кривые дисперсии нормальных мод двухатомного кристалла вдоль некоторого направления в k-пространстве (имеющего достаточно высокую симметрию, поскольку две акустические и две оптические моды вырождены).

б — спектр, заменяющий кривые, приведенные на фиг. *а*, при расчете интеграла (23.15). Акустические ветви заменяются прямыми, неограниченно продолжающимися в область произвольно больших значений k (т. е. интегрирование по первой зоне Бриллюэна заменяется интегрированием по всему k-пространству); оптическими ветвями при этом пренебрегают. Такие упрощения оправданы, поскольку большие по сравнению с $k_B T/\hbar$ частоты (части дисперсионных кривых на фиг. *а* и *б*, лежащие выше горизонтальной штриховой линии) вносят пренебрежимо малый вклад в интеграл (23.15), а части дисперсионных кривых, отвечающие модам, которые действительно вносят вклад в величину (23.15) (участки кривых ниже горизонтальной штриховой линии), на фиг. *а* и *б* совпадают.

$$c_v = \frac{\partial}{\partial T} \frac{(k_B T)^4}{(\hbar c)^3} \frac{3}{2\pi^2} \int_0^\infty \frac{x^3\, dx}{e^x - 1}, \tag{23.17}$$

где величина $1/c^3$ — обратная третья степень длинноволновой фазовой скорости, усредненной по телесному углу и трем акустическим модам:

$$\frac{1}{c^3} = \frac{1}{3} \sum_s \int \frac{d\Omega}{4\pi} \frac{1}{c_s^3(\hat{\mathbf{k}})}. \tag{23.18}$$

Определенный интеграл в (23.17) можно вычислить, записав [1])

$$\int_0^\infty \frac{x^3\, dx}{e^x - 1} = \sum_{n=1}^\infty \int_0^\infty x^3 e^{-nx}\, dx = 6 \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^4} = \frac{\pi^4}{15}. \tag{23.19}$$

[1]) См. также т. 1, приложение В, формулы (В. 11) — (В. 13).

Поэтому при очень низких температурах имеем [1])

$$c_v \approx \frac{\partial}{\partial T} \frac{\pi^2 (k_B T)^4}{10 (\hbar c)^3} = \frac{2\pi^2}{5} k_B \left(\frac{k_B T}{\hbar c} \right)^3 . \tag{23.20}$$

Соотношение (23.20) можно проверить, сравнив измеряемую удельную теплоемкость при низких температурах со значениями, найденными по наблюдаемым в эксперименте упругим постоянным, прямо связанным с фазовыми скоростями, входящими в определение (23.18) величины c. Так, например, для щелочно-галоидных кристаллов получаемое расхождение оказывается меньше экспериментальной ошибки измерения (составляющей обычно около 1%) [2]).

Для справедливости формулы (23.20) необходимо, чтобы величина $k_B T/\hbar$ была мала по сравнению со всеми частотами фононов, не лежащими на линейном участке спектра; отсюда следует, что величина $k_B T/\hbar$ должна составлять малую долю характерной частоты на границах зоны. Для выполнения подобного условия температура T должна быть значительно ниже комнатной. Так как при уменьшении температуры ниже комнатной закон Дюлонга и Пти начинает нарушаться, существует достаточно широкая область температур, в которой не применимы ни низкотемпературный, ни высокотемпературный расчеты, а следует использовать общую формулу (23.15). На практике, однако, в этой промежуточной области температур часто используют интерполяционные методы.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ПРИ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ. МОДЕЛИ ДЕБАЯ И ЭЙНШТЕЙНА

В самых первых квантовых расчетах теплоемкости решетки, проведенных Эйнштейном и Дебаем, не использовался спектр фононов в его общем виде, рассмотренном выше, а предполагалось, что закон дисперсии нормальных мод имеет некоторую особенно простую форму. Результаты этих расчетов, построенных на грубой аппроксимации закона дисперсии нормальных мод, используются теперь в качестве интерполяционных формул. Кроме того, теория Дебая оказала значительное влияние на принятую терминологию и определила даже способ представления экспериментальных данных.

ИНТЕРПОЛЯЦИОННАЯ СХЕМА ДЕБАЯ

В модели Дебая все ветви колебательного спектра заменяются тремя ветвями с одним и тем же линейным законом дисперсии [3])

$$\omega = ck. \tag{23.21}$$

Кроме того, в формуле (23.15) вместо интеграла по первой зоне Бриллюэна берется интеграл по сфере радиусом k_D, выбираемым так, чтобы эта сфера содержала ровно N разрешенных волновых векторов, где N — число ионов в кри-

[1]) Вновь подчеркнем, что данный результат становится асимптотически точным (в гармоническом приближении) при $T \to 0$, т. е. его можно представить в форме равенства

$$\lim_{T \to 0} \frac{c_v}{T^3} = \frac{2\pi^2}{5} \frac{k_B^4}{\hbar^3 c^3} .$$

[2]) См. работу Льюиса и др. [1].

[3]) Если мы имеем дело с решеткой, обладающей полиатомным базисом, замена $3p$ ветвей фононного спектра всего тремя ветвями (23.21) компенсируется тем, что объем сферы Дебая выбирается так, чтобы он в p раз превышал объем первой зоны Бриллюэна. Подробнее этот вопрос будет рассмотрен при обсуждении модели Эйнштейна.

сталле. Поскольку объем k-пространства, приходящийся на один волновой вектор, равен $(2\pi)^3/V$ (см. т. 1, стр. 50), это означает, что величина $(2\pi)^3 N/V$ должна равняться $4\pi k_D^3/3$ и, следовательно, k_D определяется соотношением [1])

$$\boxed{n = \frac{k_D^3}{6\pi^2}.} \tag{23.22}$$

После этих упрощений формула (23.15) приобретает вид

$$c_v = \frac{\partial}{\partial T} \frac{3\hbar c}{2\pi^2} \int_0^{k_D} \frac{k^3\, dk}{e^{\beta\hbar c k} - 1}. \tag{23.23}$$

При вычислении интеграла в (23.23) удобно определить дебаевскую частоту

$$\boxed{\omega_D = k_D c} \tag{23.24}$$

и дебаевскую температуру

$$\boxed{k_B \Theta_D = \hbar\omega_D = \hbar c k_D.} \tag{23.25}$$

Легко видеть, что k_D^{-1} характеризует среднее расстояние между частицами в кристалле, частота ω_D имеет порядок максимальной частоты фононов, а Θ_D представляет собой характерную температуру; выше нее возбуждены все моды, а ниже некоторые моды начинают «вымерзать» [2]).

Произведем замену переменных $\hbar ck/k_B T = x$; тогда в формулу (23.23) будет входить лишь дебаевская температура:

$$c_v = 9nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x\, dx}{(e^x - 1)^2} \tag{23.26}$$

Эта формула выражает удельную теплоемкость при всех температурах через один эмпирический параметр Θ_D. Разумный способ выбора Θ_D (хотя и далеко не единственный из используемых) — потребовать, чтобы выражение (23.26) согласовывалось с наблюдаемой удельной теплоемкостью при низких температурах. Это будет обеспечено (по крайней мере в гармоническом приближении), если связь скорости c в формулах (23.21) или (23.25) с точным фононным спектром описывается формулой (23.18). Получающееся выражение для низкотемпературной теплоемкости таково [3]):

$$\boxed{c_v = \frac{12\pi^4}{5} nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \approx 234 \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 nk_B.} \tag{23.27}$$

---

[1]) В тех случаях, когда при рассмотрении металлов возникает опасность спутать плотность ионов с плотностью электронов проводимости, мы будем обозначать первую через n_i, а последнюю через n_e. Эти плотности связаны соотношением $n_e = Zn_i$, где Z — номинальная валентность. Поскольку фермиевский волновой вектор k_F свободных электронов удовлетворяет условию $k_F^3/3\pi^2 = n_e$, в металле k_D и k_F связаны соотношением $k_D = (2/Z)^{1/3} k_F$.

[2]) Величины Θ_D и ω_D можно также рассматривать как характеристики «жесткости» кристалла.

[3]) Это выражение можно получить непосредственно из выражения (23.26), замечая, что при $T < \Theta_D$ верхний предел в интеграле с экспоненциально малой ошибкой можно положить равным бесконечности. Оно эквивалентно точному результату (23.20), если в нем выразить c через Θ_D и плотность ионов с помощью соотношений (23.22) и (23.25).

Значения Θ_D для некоторых щелочно-галоидных соединений, найденные путем подгонки к кубическому члену в низкотемпературной удельной теплоемкости, приведены в табл. 23.1.

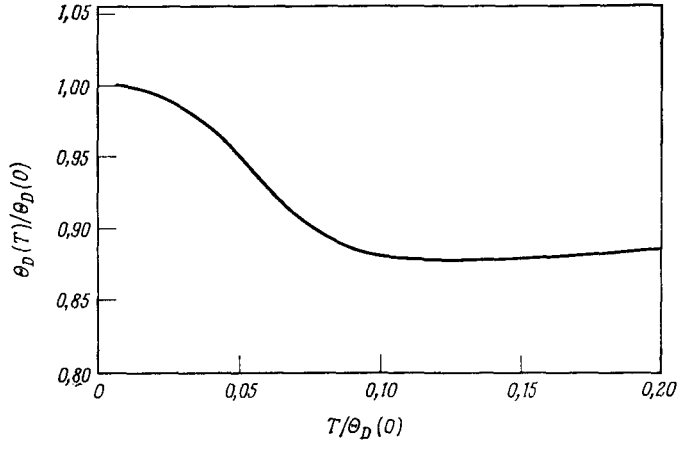
Таблица 23.1

Температура Дебая для щелочно-галоидных кристаллов [a])

	F	Cl	Br	I
Li	730	422	—	—
Na	492	321	224	154
K	336	231	173	131
Rb	—	165	131	103

[a]) Температура указана в кельвинах. Все значения найдены путем обработки данных для низкотемпературной теплоемкости по закону T^3 и подбора коэффициента, наилучшим образом согласующегося с формулой (23.27). Исключение составляют NaF, KF и NaBr, для которых температуры Θ_D определены по измеренным упругим постоянным с помощью формул (23.18) — (23.25). (При независимом определении температуры Дебая двумя методами получаемые значения согласуются друг с другом с точностью до 1—2%; примерно такова величина ошибки эксперимента.)
Из статьи Льюиса и др. [1].

К сожалению, величину Θ_D не всегда выбирают согласно этому правилу. Отчасти из-за того, что ранее результат Дебая (23.26) рассматривали не как грубую интерполяционную формулу, а придавали ему более общий смысл,



Фиг. 23.2. Дебаевская температура как функция температуры для аргона и криптона. (Из работы [2].)
Это широко используемый способ представления данных по удельной теплоемкости.

экспериментаторы стали подгонять наблюдаемую теплоемкость к формуле (23.26), считая при этом, что величина Θ_D может зависеть от температуры. Хотя к тому нет никаких убедительных оснований, эта традиция сохранилась до наших дней — иногда в форме зависимости $\Theta_D(T)$ приводят даже результаты измерения теплоемкости, не указывая значений самой этой величины (см., например, фиг. 23.2). Для пересчета обратно к удельным теплоемкостям удобно располагать графиком зависимости дебаевской теплоемкости c_v от величины Θ_D/T. Такая кривая изображена на фиг. 23.3, а численные значения указанной функции приведены в табл. 23.2. Табл. 23.3 содержит значения тем-

Таблица 23.2

Зависимость удельной теплоемкости по теории Дебая от температуры [a])

T/Θ_D	$c_v/3nk_B$	T/Θ_D	$c_v/3nk_B$	T/Θ_D	$c_v/3nk_B$
0,00	0	0,35	0,687	0,70	0,905
0,05	0,00974	0,40	0,746	0,75	0,917
0,10	0,0758	0,45	0,791	0,80	0,926
0,15	0,213	0,50	0,825	0,85	0,934
0,20	0,369	0,55	0,852	0,90	0,941
0,25	0,503	0,60	0,874	0,95	0,947
0,30	0,608	0,65	0,891	1,00	0,952

[a]) В таблице приведено отношение дебаевской теплоемкости к теплоемкости Дюлонга и Пти $c_v/3nk_B$, где c_v определяется формулой (23.26).

Данные взяты из статьи де Лоне [3].

Таблица 23.3

Дебаевские температуры некоторых элементов [a])

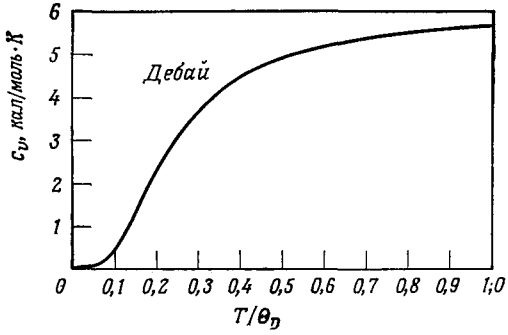
Элемент	Θ_D, К	Элемент	Θ_D, К
Li	400	Ar	85
Na	150	Ne	63
K	100		
		Cu	315
Be	1000	Ag	215
Mg	318	Au	170
Ca	230		
		Zn	234
B	1250	Cd	120
Al	394	Hg	100
Ga	240		
In	129	Cr	460
Tl	96	Mo	380
		W	310
C (алмаз)	1860	Mn	400
Si	625	Fe	420
Ge	360	Co	385
Sn (серое)	260	Ni	375
Sn (белое)	170	Pd	275
Pb	88	Pt	230
As	285	La	132
Sb	200	Gd	152
Bi	120	Pr	74

[a]) Температуры Дебая определялись путем подгонки наблюдаемых удельных теплоемкостей c_v к формуле Дебая (23.26) в точке, где $c_v = 3nk_B/2$.

Данные взяты из статьи де Лоне [3].

пературы Дебая для ряда химических элементов, найденные путем подгонки наблюдаемой удельной теплоемкости к дебаевской формуле (23.26) в точке, где теплоемкость составляет половину от значения Дюлонга и Пти.

Обратите внимание, что при температурах гораздо выше Θ_D мы можем заменить подынтегральное выражение в (23.26) его формой для малых x, получив значение Дюлонга и Пти. (Такой результат, впрочем, вполне естествен, поскольку он был заложен в формулу при определении k_D.) Таким образом,



Фиг. 23.3. Зависимость удельной теплоемкости в дебаевском приближении от T/Θ_D. (Из работы [3].)

дебаевская температура играет в теории колебаний решетки такую же роль, какую температура Ферми играет в теории электронов в металлах: обе они представляют собой характерные температуры, отделяющие низкотемпературную область, где нужно пользоваться квантовой статистикой, от высокотемпературной области, где справедлива классическая статистическая механика. Однако в случае электронов реальные температуры всегда гораздо ниже T_F, тогда как дебаевская температура Θ_D (см. табл. 23.3) обычно порядка 10^2 К, поэтому нам могут встретиться как квантовый, так и классический режимы [1]).

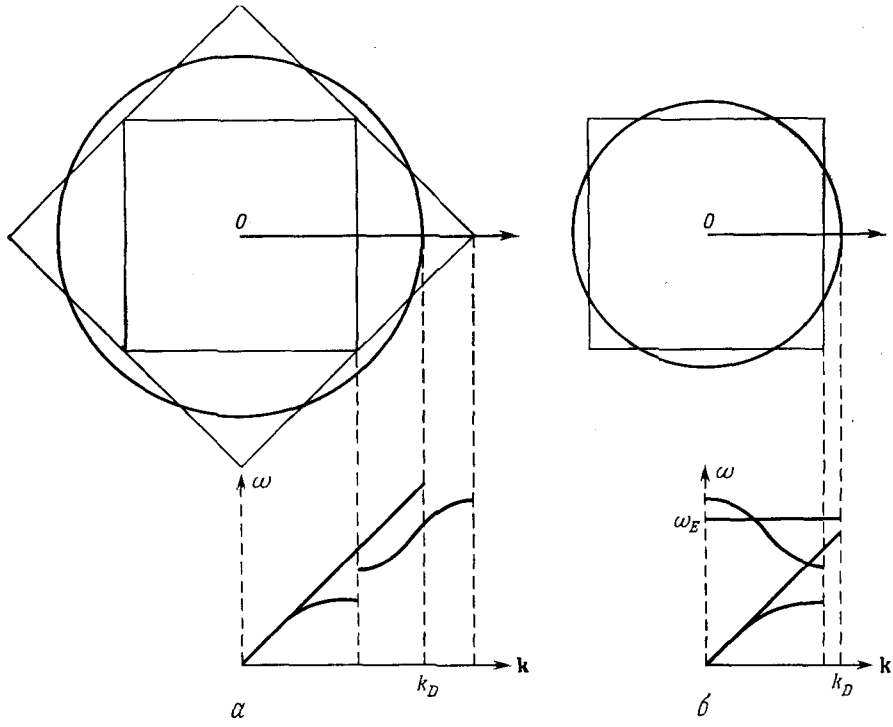
МОДЕЛЬ ЭЙНШТЕЙНА

В модели Дебая для кристалла с полиатомным базисом оптические ветви спектра соответствуют большим значениям k в том же самом линейном выражении (23.12), которое при малых k дает акустическую ветвь (фиг. 23.4, *а*). Альтернативная схема заключается в том, чтобы пользоваться моделью Дебая лишь для трех акустических ветвей спектра. Тогда оптические ветви учитываются в «эйнштейновском приближении», в котором частоты каждой оптической ветви полагаются не зависящими от $\mathbf{k}$ и равными ω_E (фиг. 23.4, *б*). Плотность n в формулах (23.22), (23.26) и (23.27) следует при этом считать равной числу элементарных ячеек на единицу объема кристалла, а формула (23.26) дает теперь вклад в теплоемкость только за счет акустических ветвей [2]). В эйн-

---

[1]) То, что $T_F \gg \Theta_D$ — не случайное обстоятельство. Это неравенство есть следствие различия в массах электронов и ионов: $\Theta_D/T_F \approx \sqrt{m/M}$ [см. формулу (26.52)].— *Прим. ред.*

[2]) Заметим, что в формуле (23.27) для низкотемпературной удельной теплоемкости такое изменение определения величины n в точности компенсируется изменением определения дебаевской температуры Θ_D, поэтому коэффициент при T^3 остается прежним. В этом отражается то обстоятельство, что оптические ветви не вносят вклада в теплоемкость при низких температурах, вид которой не должен поэтому зависеть от способа их рассмотрения.



Фиг. 23.4. Два разных способа аппроксимации акустических и оптических ветвей в двухатомном кристалле (для иллюстрации взят двумерный случай и выбрано симметричное направление).

а — аппроксимация Дебая. Первые две зоны Бриллюэна квадратной решетки заменяются окружностью с той же полной площадью, а весь спектр аппроксимируется линейным законом дисперсии внутри этой окружности.

б — аппроксимация Дебая для акустической ветви и аппроксимация Эйнштейна для оптической ветви. Первая зона Бриллюэна заменяется окружностью с той же площадью, акустическая ветвь аппроксимируется линейной ветвью внутри круга, а оптическая — ветвью с постоянной частотой

штейновском приближении каждая оптическая ветвь вносит в тепловую энергию вклад

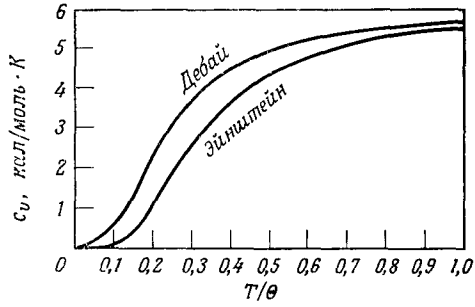
$$\frac{n\hbar\omega_E}{e^{\hbar\omega_E/k_BT}-1}, \tag{23.28}$$

поэтому если имеется p таких ветвей, то в удельной теплоемкости появится дополнительный член [1]):

$$c_v^{\text{optical}} = pnk_B \frac{(\hbar\omega_E/k_BT)^2 e^{\hbar\omega_E/k_BT}}{(e^{\hbar\omega_E/k_BT}-1)^2}. \tag{23.29}$$

[1]) Впервые квантовая механика была применена в теории теплоемкости твердых тел Эйнштейном, который предложил для полной теплоемкости формулу (23.29). Хотя эта формула действительно дает наблюдаемое меньшее значение теплоемкости по сравнению со значениями, предсказываемыми высокотемпературной формулой Дюлонга и Пти, найденная теплоемкость слишком быстро стремится к нулю при очень низких температурах (фиг. 23.5). Дебай впоследствии заметил, что, поскольку в твердом теле могут иметься упругие волны с очень большой длиной волны, т. е. с очень низкими частотами, представление твердого тела в виде набора идентичных осцилляторов, на котором основана формула Эйнштейна, не может быть корректным. Тем не менее модель Эйнштейна дает довольно хорошие результаты при расчете вклада в теплоемкость за счет относительно узких оптических ветвей, и в этом качестве ее продолжают использовать до настоящего времени.

Характерные особенности эйнштейновского члена (23.29) заключаются в следующем: а) при температурах гораздо выше температуры Эйнштейна $\Theta_E = \hbar\omega_E/k_B$ каждая оптическая мода дает постоянный вклад k_B/V в удельную



Фиг. 23.5. Сравнение аппроксимаций Дебая и Эйнштейна в применении к удельной теплоемкости диэлектрического кристалла. (Из работы [3].)

Параметр Θ есть температура Дебая или Эйнштейна в зависимости от того, какая кривая рассматривается. Обе кривые нормированы таким образом, чтобы при высоких температурах они достигали значения Дюлонга и Пти (5,96 кал/моль · К). Для кристаллов с базисом из m ионов кривой Эйнштейна следует приписать вес, равный $(m - 1)$, а кривой Дебая — вес, равный единице.

теплоемкость, как и требуется классическим законом Дюлонга и Пти; б) при температурах гораздо ниже температуры Эйнштейна вклад оптических мод в теплоемкость экспоненциально падает, что отражает трудность термического возбуждения оптических мод при низких температурах.

СРАВНЕНИЕ РЕШЕТОЧНОЙ И ЭЛЕКТРОННОЙ УДЕЛЬНЫХ ТЕПЛОЕМКОСТЕЙ

Полезно знать то характерное значение температуры, при котором электронный (линейный по T) вклад в удельную теплоемкость металла перестает преобладать над вкладом колебаний решетки (кубическим по T). Разделим электронный вклад в теплоемкость [формула (2.81)] на выражение (23.27) для фононного вклада в теплоемкость при низких температурах; тогда, замечая, что плотность электронов равна умноженной на Z плотности ионов, где Z — номинальная валентность, получаем

$$\frac{c_v^{\mathrm{el}}}{c_v^{\mathrm{ph}}} = \frac{5}{24\pi^2} Z \frac{\Theta_D^3}{T^2 T_F}. \tag{23.30}$$

Таким образом, фононный вклад начинает превышать электронный вклад при температуре T_0, определяемой выражением

$$T_0 = 0{,}145 \left(\frac{Z\Theta_D}{T_F} \right)^{1/2} \Theta_D. \tag{23.31}$$

Поскольку дебаевские температуры имеют порядок комнатной, тогда как температуры Ферми достигают десятков тысяч градусов Кельвина, температура T_0 обычно составляет несколько процентов от дебаевской, т. е. равна нескольким градусам Кельвина. Это объясняет, почему линейный член в теплоемкости металлов наблюдается лишь при очень низких температурах.

ПЛОТНОСТЬ НОРМАЛЬНЫХ МОД (ПЛОТНОСТЬ ФОНОННЫХ УРОВНЕЙ)

Очень многие зависящие от свойств решетки величины, подобно удельной теплоемкости (23.15), имеют вид

$$\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}s} Q(\omega_s(\mathbf{k})) = \sum_s \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} Q(\omega_s(\mathbf{k})). \tag{23.32}$$

Часто бывает удобно свести такие выражения к интегралам по частоте, вводя плотность нормальных мод на единицу объема [1]) $g(\omega)$, определяемую таким образом, чтобы величина $g(\omega)d\omega$ представляла собой полное число мод с частотами в бесконечно малом интервале между ω и $\omega + d\omega$, деленное на полный объем кристалла. При использовании плотности g сумма или интеграл в (23.32) приобретает форму

$$\int d\omega g(\omega) Q(\omega). \tag{23.33}$$

Из сравнения (23.33) с (23.32) ясно, что плотность нормальных мод можно представить в виде

$$g(\omega) = \sum_s \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \delta(\omega - \omega_s(\mathbf{k})). \tag{23.34}$$

Плотность нормальных мод называют также фононной плотностью уровней поскольку если мы описываем решетку на языке фононов, а не нормальных мод, то число нормальных мод должно трактоваться как число фононов.

Проделывая те же преобразования, что и при выводе выражения (8.63) для электронной плотности уровней, фононную плотность уровней можно представить в несколько иной форме:

$$g(\omega) = \sum_s \int \frac{dS}{(2\pi)^3} \frac{1}{|\nabla\omega_s(\mathbf{k})|}, \tag{23.35}$$

где интеграл берется по поверхности в первой зоне Бриллюэна, на которой $\omega_s(\mathbf{k}) \equiv \omega$. Как и в случае электронов, из-за периодичности $\omega_s(\mathbf{k})$ функция $g(\omega)$ содержит особенности, поскольку групповая скорость, входящая в знаменатель выражения (23.35), должна при некоторых частотах обращаться в нуль. Аналогично случаю электронов эти особенности называют особенностями ван Хова [2]). Типичное поведение плотности уровней, демонстрирующее такие особенности, показано на фиг. 23.6, а пример конкретного расчета особенностей для линейной цепочки дан в задаче 3.

Использование плотности уровней позволяет весьма компактно сформулировать приближение Дебая и его ограничения. Если все три ветви спектра характеризуются линейным законом дисперсии (23.21) и если волновые векторы нормальных мод считать лежащими в сфере радиусом k_D, а не в первой

---

[1]) Сравните эти рассуждения с совершенно аналогичным обсуждением электронной плотности уровней в т. 1, стр. 149—152. Обычно $g(\omega)$ включает в себя вклады всех ветвей фононного спекта, однако можно определить также функцию $g_s(\omega)$ для каждой ветви отдельно.

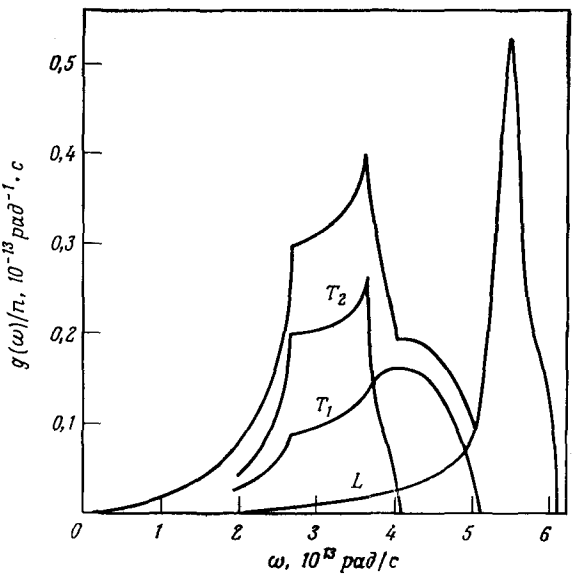
[2]) Фактически впервые эти особенности были обнаружены именно в теории колебаний решетки.

зоне Бриллюэна, то выражение (23.34) становится очень простым:

$$g_D(\omega) = 3\int\limits_{k<k_D} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\,\delta(\omega - ck) = \frac{3}{2\pi^2}\int\limits_0^{k_D} k^2\,dk\,\delta(\omega - ck) =$$

$$= \begin{cases} \dfrac{3}{2\pi^2}\dfrac{\omega^2}{c^3}, & \omega < \omega_D = k_D c, \\ 0, & \omega > \omega_D. \end{cases} \tag{23.36}$$

Столь простая параболическая зависимость представляет собой, очевидно, весьма грубую аппроксимацию кривых, характерных для реальных твердых тел (см. фиг. 23.6). Выбор величины k_D гарантирует, что площадь под кривой $g_D(\omega)$ будет иметь такую же величину, как под правильной кривой. Если,



Фиг. 23.6. Фононная плотность уровней в алюминии, найденная из результатов экспериментов по рассеянию нейтронов (см. гл. 24). (По работе [4].)

Верхняя кривая — полная плотность уровней. Показаны также отдельные кривые плотности уровней для трех ветвей.

кроме того, мы выбрали скорость c согласно формуле (23.18), то две кривые будут совпадать вблизи частоты $\omega = 0$. Первое свойство достаточно для получения закона Дюлонга и Пти при высоких температурах, а второе обеспечивает правильное значение теплоемкости при низких температурах [1]).

Аналогичным образом модель Эйнштейна для оптических ветвей соответствует аппроксимации

$$g_E(\omega) = \int\limits_{\substack{\text{(по зоне}\\ \text{Бриллюэна)}}} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\,\delta(\omega - \omega_E) = n\delta(\omega - \omega_E). \tag{23.37}$$

[1]) *Несколько лучшего согласия в широком диапазоне температур можно добиться,* пользуясь усовершенствованной моделью Дебая, в которой имеются три разные скорости звука для трех ветвей.

Можно ожидать, что такая модель будет давать разумные результаты, когда рассчитываемая величина Q не обнаруживает резких изменений на интервале частот реальной оптической ветви.

АНАЛОГИЯ С ТЕОРИЕЙ ИЗЛУЧЕНИЯ ЧЕРНОГО ТЕЛА

Аналогия между фотонами и фононами, описанная на стр. 80, может быть продолжена — существует соответствие между теорией равновесного теплового электромагнитного излучения (т. е. теорией «излучения черного тела») и теорией колебательной энергии твердого тела, которую мы только что рассмотрели. В рамках классической физики, господствовавшей на рубеже нашего столетия, в обоих задачах возникали неразрешимые трудности. Так, если закон Дюлонга и Пти не мог объяснить малые удельные теплоемкости твердых тел при низких температурах, то в классической теории излучения не удавалось получить выражение для плотности энергии излучения твердого тела, которое не приводило бы к бесконечности после суммирования по всем частотам (ультрафиолетовая катастрофа, или катастрофа Рэлея — Джинса). В обоих случаях трудность была связана с тем, что, согласно классическому результату, все нормальные моды должны вносить одинаковые вклады $k_B T$ в энергию. Закон Дюлонга и Пти не содержал внутреннего противоречия, присущего соответствующему результату теории излучения, лишь потому, что в силу дискретности кристалл имеет конечное число степеней свободы. Мы сравниваем две теории в табл. 23.4.

Таблица 23.4

Сравнение фононов с фотонами

	Фононы	Фотоны
Число нормальных мод	$3p$ мод для каждого $\mathbf{k}$, $\omega = \omega_s(\mathbf{k})$	Две моды для каждого $\mathbf{k}$, $\omega = ck$ ($c \approx 3 \cdot 10^{10}$ см/с)
Ограничения на волновой вектор	Значения $\mathbf{k}$ ограничены первой зоной Бриллюэна	$\mathbf{k}$ — любое
Плотность тепловой энергии	$\sum_s \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{\hbar\omega_s(\mathbf{k})}{e^{\beta\hbar\omega_s(\mathbf{k})} - 1}$ (интеграл по первой зоне Бриллюэна)	$2 \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{\hbar ck}{e^{\beta\hbar ck} - 1}$ (интеграл по всем $\mathbf{k}$)

Так как закон дисперсии фотонов очень прост, точное выражение для тепловой энергии излучения твердого тела во многом похоже на получаемую в дебаевском приближении формулу для тепловой энергии гармонического кристалла. Различия таковы:

1. Скорость звука следует заменить скоростью света.
2. Формула для излучения черного тела содержит дополнительный множитель $^2/_3$, связанный с тем, что фотонный спектр имеет лишь две ветви (электромагнитное излучение является поперечным: продольная ветвь отсутствует).
3. Верхний предел интегрирования равен ∞, а не k_D, поскольку для фотонов на максимальный допустимый волновой вектор не налагается никаких ограничений.

Третье из этих замечаний означает, что формулы для излучения черного тела всегда соответствуют по своему виду пределу крайне низких температур для кристаллов. Это вполне разумно, поскольку у подавляющего большинства (бесконечно большого числа) нормальных мод поля излучения величина $\hbar ck$ больше k_BT, какой бы высокой ни была температура. В сочетании с точной линейностью по k закона дисперсии фотонов отсюда следует, что мы всегда находимся в области, где теплоемкость строго кубична. Поэтому мы можем получить точную формулу для плотности тепловой энергии излучения черного тела, воспользовавшись выражением (23.20) для низкотемпературной удельной теплоемкости $c_v = \partial u/\partial T$, связанной с колебаниями решетки. Для этого достаточно считать c скоростью света и умножить выражение (23.20) на $^2/_3$ (чтобы исключить вклад продольной акустической ветви). В результате получаем закон Стефана — Больцмана:

$$u = \frac{\pi^2}{15}\frac{(k_BT)^4}{(\hbar c)^3}. \tag{23.38}$$

Аналогично плотность тепловой энергии в интервале частот от ω до $\omega + d\omega$ равна

$$\frac{\hbar\omega g(\omega)\,d\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1}. \tag{23.39}$$

Соответствующая плотность уровней равна $^2/_3$ от выражения Дебая (23.36), в котором не следует проводить обрезание на частоте ω_D. Таким образом, мы приходим к закону Планка для излучения черного тела:

$$\frac{\hbar}{\pi^2}\frac{\omega^3}{c^3}\frac{d\omega}{e^{\beta\hbar\omega}-1}. \tag{23.40}$$

ЗАДАЧИ

1. *Высокотемпературная теплоемкость гармонического кристалла*

а) Покажите, что формулу (23.14) для главной высокотемпературной квантовой поправки к закону Дюлонга и Пти можно также представить в виде

$$\frac{\Delta c_v}{c_v^0} = -\frac{1}{12}\int d\omega g(\omega)\left(\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right)^2 \Big/ \int d\omega g(\omega), \tag{23.41}$$

где $g(\omega)$ — плотность нормальных мод.

б) Покажите, что следующий по порядку член в высокотемпературном разложении c_v/c_v^0 имеет вид

$$\frac{1}{240}\int d\omega g(\omega)\left(\frac{\hbar\omega}{k_BT}\right)^4 \Big/ \int d\omega g(\omega). \tag{23.42}$$

в) Покажите, что если кристалл представляет собой моноатомную решетку Бравэ из ионов, испытывающих лишь парное взаимодействие с потенциалом $\phi(\mathbf{r})$, то (в гармоническом приближении) второй момент распределения частот, входящий в формулу (23.41), дается выражением

$$\int d\omega\omega^2 g(\omega) = \frac{n}{M}\sum_{\mathbf{R}\neq 0}\nabla^2\phi(\mathbf{R}). \tag{23.43}$$

2. *Низкотемпературная теплоемкость в случае d измерений, а также для нелинейного закона дисперсии*

а) Покажите, что выражение (23.36) для плотности нормальных мод в дебаевском приближении совпадает с первым членом разложения точного (в гармоническом приближении) выражения для $g(\omega)$, если скорость c выбрана согласно формуле (23.18).

б) Покажите, что в d-мерном гармоническом кристалле плотность нормальных мод на низких частотах ведет себя как ω^{d-1}.

в) Выведите отсюда, что низкотемпературная удельная теплоемкость гармонического кристалла в случае d измерений пропорциональна T^d.

г) Покажите, что если бы частоты нормальных мод стремились к нулю не пропорционально k, а как k^ν, то низкотемпературная удельная теплоемкость в случае d измерений была бы пропорциональна $T^{d/\nu}$.

3. *Особенности ван Хова*

а) В линейной гармонической цепочке с взаимодействием лишь между ближайшими соседями закон дисперсии нормальных мод имеет вид [см. (22.29)] $\omega(k) = \omega_0 |\sin(ka/2)|$ где константа ω_0 представляет максимальную частоту (достигаемую, когда k лежит на границе зоны). Покажите, что в этом случае плотность нормальных мод дается выражением

$$g(\omega) = \frac{2}{\pi a \sqrt{\omega_0^2 - \omega^2}}. \tag{23.44}$$

Особенность при $\omega = \omega_0$ есть особенность ван Хова.

б) В трехмерном случае особенность ван Хова заключается в обращении в бесконечность не самой плотности нормальных мод, а ее производных. Покажите, что нормальные моды в окрестности максимума $\omega(\mathbf{k})$ приводят к слагаемому в плотности нормальных мод, пропорциональному $|\omega_0 - \omega|^{1/2}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Lewis J. T. et al.*, Phys. Rev., **161**, 877 (1967).
2. *Finegold L., Phillips N.*, Phys. Rev., **177**, 1383 (1969).
3. *de Launay J.*, в кн. Solid State Physics, vol. 2, eds. Seitz F., Turnbull D., Academic Press, New York, 1956.
4. *Stedman R., Almqvist L., Nilsson G.*, Phys. Rev., **162**, 549 (1967).

ГЛАВА 24

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОНОННОГО СПЕКТРА

РАССЕЯНИЕ НЕЙТРОНОВ КРИСТАЛЛОМ
КВАЗИИМПУЛЬС
БЕСФОНОННОЕ, ОДНО- И ДВУХФОНОННОЕ РАССЕЯНИЕ
РАССЕЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛОМ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОНОННЫХ СПЕКТРОВ
С ПОМОЩЬЮ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ
БРИЛЛЮЭНОВСКОЕ И РАМАНОВСКОЕ РАССЕЯНИЕ
ВОЛНОВАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ЗАКОНОВ СОХРАНЕНИЯ

Детальный вид закона дисперсии нормальных мод $\omega_s(\mathbf{k})$ можно определить из экспериментов, в которых осуществляется обмен энергией между колебаниями решетки и падающими на кристалл частицами или излучением. Наибольшую информацию дает изучение рассеяния нейтронов. Энергию, теряемую (или приобретаемую) нейтроном за счет взаимодействия с кристаллом, можно считать связанной с испусканием (или поглощением) фононов; измеряя углы выхода и энергию рассеянных нейтронов, удается получить непосредственную информацию о фононном спектре. Аналогичную информацию можно получить из экспериментов по рассеянию электромагнитного излучения, причем наиболее важную роль играет рассеяние рентгеновских лучей и видимого света.

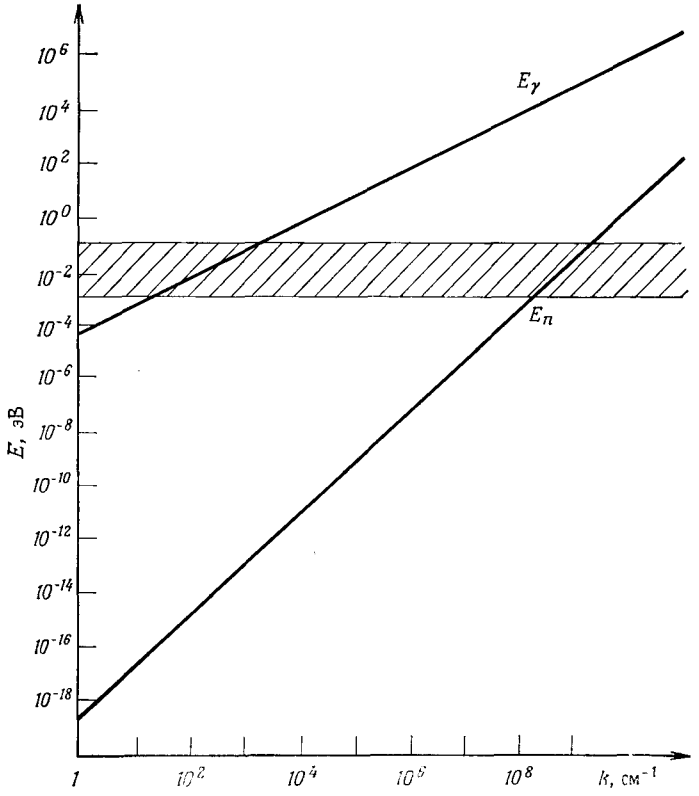
В широком смысле слова общие принципы, лежащие в основе таких экспериментов, во многом одинаковы, независимо от того, какие падающие частицы используются — нейтроны или фотоны, однако информация, получаемая из экспериментов с фотонами, обычно более ограничена по своему содержанию и более трудна для интерпретации. С другой стороны, электромагнитные методы исследования (в особенности рентгеновский анализ) имеют решающее значение при изучении тех твердых тел, для которых не удается провести исследование методом рассеяния нейтронов. Одним из примеров [1]) служит твердый гелий-3, в котором нейтронная спектроскопия невозможна из-за очень большого поперечного сечения процесса захвата нейтрона ядром гелия-3.

Исследования рассеяния нейтронов и фотонов представляют собой различные способы анализа фононного спектра главным образом из-за того, что они характеризуются совершенно разными соотношениями между энергией и импульсом:

$$\text{Нейтроны:}\quad E_n = \frac{p^2}{2M_n}, \qquad M_n = 1838{,}65 m_e = 1{,}67 \cdot 10^{-24}\ \text{г}, \tag{24.1}$$

$$\text{Фотоны:}\quad E_\gamma = pc, \qquad c = 2{,}99792 \cdot 10^{10}\ \text{см/с}. \tag{24.2}$$

[1]) Более тонким примером служит ванадий, у которого естественная распространенность изотопов как будто специально так численно согласована с изотопной зависимостью амплитуды рассеяния, что в результате почти полностью теряется несущая информацию (так называемая *когерентная*) компонента рассеяния. Комбинацию амплитуд рассеяния можно изменить путем изотопного обогащения.



Фиг. 24.1. Соотношения между энергией и импульсом для нейтрона (n) и фотона (γ). При $k = 10^n$ см$^{-1}$ эти энергии составляют $E_n = 2{,}07 \cdot 10^{2n-19}$ эВ и $E_\gamma = 1{,}97 \cdot 10^{n-5}$ эВ. Типичные тепловые энергии лежат в заштрихованной полосе или вблизи нее.

В диапазоне энергий, представляющих интерес для измерений фононного спектра, эти два соотношения между энергией и импульсом сильно отличаются друг от друга (фиг. 24.1). Однако та часть общего рассмотрения, в которой не используется конкретный вид зависимости E от p, во многом совпадает для обоих случаев. Поэтому, хотя мы начинаем с обсуждения рассеяния нейтронов, позднее мы сможем применить к случаю фотонов те из результатов проведенного рассмотрения, которые не зависят от конкретной формы (24.1) соотношения между энергией и импульсом для нейтронов.

РАССЕЯНИЕ НЕЙТРОНОВ КРИСТАЛЛОМ

Рассмотрим падающий на кристалл нейтрон с импульсом $\mathbf{p}$ и энергией $E = p^2/2M_n$. Поскольку нейтрон в кристалле сильно взаимодействует лишь с атомными ядрами [1]), он без труда входит в кристалл [2]), а затем выходит из него с новым импульсом $\mathbf{p}'$ и энергией $E' = p'^2/2M_n$.

[1]) Нейтрон не имеет электрического заряда, поэтому он взаимодействует с электронами лишь за счет относительно слабой связи его магнитного момента с магнитным моментом электронов. Это обстоятельство имеет существенное значение при изучении магнитоупорядоченных твердых тел (гл. 33), но не важно при определении фононных спектров.

[2]) Типичные радиусы ядер имеют порядок 10^{-13} см, а типичные межъядерные расстояния в твердом теле — порядок 10^{-8} см. Следовательно, ядра занимают лишь 10^{-15} часть полного объема твердого тела.

Будем считать, что ионы в кристалле хорошо описываются гармоническим приближением. Позднее мы укажем, как следует изменить наши выводы с учетом имеющихся всегда ангармонических членов во взаимодействии между ионами. Предположим, что в начале эксперимента кристалл находится в состоянии с фононными числами заполнения [1]) $n_{\mathbf{k}s}$, а после эксперимента в результате взаимодействия с нейтроном кристалл оказывается в состоянии с числами заполнения $n'_{\mathbf{k}s}$. В силу сохранения энергии должно выполняться соотношение

$$E' - E = -\sum_{\mathbf{k}s} \hbar\omega_{\mathbf{k}s}\Delta n_{\mathbf{k}s}, \quad \Delta n_{\mathbf{k}s} = n'_{\mathbf{k}s} - n_{\mathbf{k}s}, \tag{24.3}$$

т. е. изменение энергии нейтрона должно быть равно энергии фононов, которые были поглощены им при прохождении через кристалл, минус энергия фононов, которые были им испущены [2]).

Таким образом, величина изменения энергии нейтрона при прохождении через кристалл содержит определенную информацию о фононных частотах. Чтобы извлечь эту информацию из данных по рассеянию, нужен второй закон сохранения. Этот второй закон известен как закон *сохранения квазиимпульса*. Он является очень общим следствием симметрии нейтрон-ионного взаимодействия:

$$H_{n\text{-}i} = \sum_{\mathbf{R}} w(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{u}(\mathbf{R})). \tag{24.4}$$

Здесь w — (очень короткодействующий) потенциал взаимодействия между нейтроном и атомным ядром в кристалле, а $\mathbf{r}$ — координата нейтрона. Взаимодействие (24.4) не изменяется при преобразовании, которое сдвигает координату $\mathbf{r}$ нейтрона на вектор $\mathbf{R}_0$ решетки Бравэ и одновременно переставляет переменные $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ ионных смещений по закону $\mathbf{u}(\mathbf{R}) \to \mathbf{u}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)$. Действительно, производя оба перемещения, получаем из (24.4)

$$H_{n\text{-}i} \to \sum_{\mathbf{R}} w(\mathbf{r} + \mathbf{R}_0 - \mathbf{R} - \mathbf{u}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)) =$$

$$= \sum_{\mathbf{R}} w(\mathbf{r} - (\mathbf{R} - \mathbf{R}_0) - \mathbf{u}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)). \tag{24.5}$$

Так как суммирование производится по всем векторам решетки Бравэ, выражение (24.5) в точности совпадает с (24.4) [3]).

Один из фундаментальных результатов квантовой теории состоит в том, что каждой симметрии гамильтониана соответствует свой закон сохранения. В приложении H показано, что данной конкретной симметрии соответствует следующий закон сохранения:

$$\mathbf{p}' - \mathbf{p} = -\sum_{\mathbf{k}s} \hbar\mathbf{k}\Delta n_{\mathbf{k}s} + (\text{вектор обратной решетки} \times \hbar). \tag{24.6}$$

Если определить *квазиимпульс* фонона как умноженный на $\hbar$ его волновой вектор, то утверждение, выражаемое формулой (24.6), становится поразительно

[1]) Под состоянием с фононными числами заполнения $n_{\mathbf{k}s}$ мы понимаем такое состояние, в котором присутствуют $n_{\mathbf{k}s}$ фононов типа $\mathbf{k}s$, т. е. $\mathbf{k}s$ -я нормальная мода пребывает в своем $n_{\mathbf{k}s}$-м возбужденном состоянии.

[2]) Нейтрон может потерять энергию или приобрести ее в зависимости от соотношения между энергиями испущенных и поглощенных фононов.

[3]) Строго говоря, это справедливо лишь в случае, когда нейтрон взаимодействует с бесконечным кристаллом. Если бы рассеяние на поверхности было существенно (что не имеет места при рассеянии нейтронов), квазиимпульс не сохранялся бы.

похожим на закон сохранения импульса. *Изменение импульса нейтрона с точностью до аддитивного вектора обратной решетки равно взятому с обратным знаком изменению полного квазиимпульса фононов.*

Подчеркнем, однако, что квазиимпульсу фонона в общем случае не отвечает никакой реальный импульс ионной системы. «Квазиимпульс» есть просто название для величины, равной произведению $\hbar$ на волновой вектор фонона [1]). Такое название должно напоминать, что величина $\hbar\mathbf{k}$ часто играет роль, очень похожую на роль импульса, как это хорошо видно из формулы (24.6). Поскольку кристалл обладает симметрией относительно трансляций, не удивительно, что должен существовать закон сохранения, подобный сохранению импульса [2]). Однако, поскольку симметрия кристалла — это лишь симметрия решетки Бравэ (а не полная трансляционная симметрия пустого пространства), не удивительно также и то, что закон сохранения квазиимпульса слабее закона сохранения импульса (т. е. что квазиимпульс сохраняется лишь с точностью до аддитивного произвольного вектора обратной решетки).

Так как мы имеем два закона сохранения, удается достаточно простым способом найти явный вид спектра $\omega_s(\mathbf{k})$, исходя из данных по рассеянию нейтронов. Чтобы показать это, рассмотрим распределение вылетающих из кристалла рассеянных нейтронов. Мы будем относить возможные процессы рассеяния к различным типам в зависимости от того, каково полное число фононов, с которыми нейтрон обменялся энергией при прохождении через кристалл.

БЕСФОНОННОЕ РАССЕЯНИЕ

В этом случае конечное состояние кристалла совпадает с его начальным состоянием. Согласно условию сохранения энергии [формула (24.3)], энергия нейтрона не должна изменяться (т. е. рассеяние должно быть *упругим*), а условие сохранения квазиимпульса [формула (24.6)] означает, что импульс нейтрона может измениться лишь на величину $\hbar\mathbf{K}$, где $\mathbf{K}$ — вектор обратной решетки. Если записать импульсы падающего и рассеянного нейтронов

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{q}, \qquad \mathbf{p}' = \hbar\mathbf{q}', \tag{24.7}$$

то эти условия приобретают вид

$$q' = q, \qquad \mathbf{q}' = \mathbf{q} + \mathbf{K} \tag{24.8}$$

Уравнения (24.8) в точности совпадают с условиями Лауэ, которым должны удовлетворять волновые векторы падающего и рассеянного рентгеновского излучения, чтобы упругорассеянные рентгеновские лучи давали брэгговский максимум (см. т. 1, стр. 107). Поскольку нейтрон с импульсом $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{q}$ можно рассматривать как плоскую волну с волновым вектором $\mathbf{q}$, необходимость выполнения условия Лауэ вполне естественна. Мы приходим к выводу, что упругорассеянные нейтроны, которые *не* рождают и *не* уничтожают фононов, могут быть обнаружены лишь в направлениях, удовлетворяющих условию Брэгга, и дают в точности ту же информацию о структуре кристалла, как и упругорассеянные рентгеновские лучи (см. гл. 6).

---

[1]) Терминология совершенно аналогична использованной в гл. 8, где мы определили квазиимпульс блоховского электрона с волновым вектором $\mathbf{k}$ как $\hbar\mathbf{k}$. Совпадение терминологии не случайно, поскольку в процессах, в которых одновременно происходят фононные и электронные переходы, сохраняется полный квазиимпульс электрон-фононной системы (с точностью до произвольного вектора обратной решетки, умноженного на $\hbar$). (См. приложение H и гл. 26.)

[2]) Закон сохранения импульса следует из полной трансляционной инвариантности пустого пространства.

ОДНОФОНОННОЕ РАССЕЯНИЕ

Наиболее важную информацию дают нейтроны, поглотившие или испустившие ровно один фонон. В случае поглощения (который обычно более важен) законы сохранения энергии и квазиимпульса имеют вид

$$\begin{aligned} E' &= E + \hbar\omega_s(\mathbf{k}), \\ \mathbf{p}' &= \mathbf{p} + \hbar\mathbf{k} + \hbar\mathbf{K}, \end{aligned} \tag{24.9}$$

где $\mathbf{k}$ — волновой вектор и s — номер ветви поглощенного фонона. В случае испускания имеем

$$\begin{aligned} E' &= E - \hbar\omega_s(\mathbf{k}), \\ \mathbf{p}' &= \mathbf{p} - \hbar\mathbf{k} + \hbar\mathbf{K}; \end{aligned} \tag{24.10}$$

здесь произошло испускание s-го фонона с волновым вектором $\mathbf{k}$.

В любом случае мы можем воспользоваться законом сохранения квазиимпульса, чтобы выразить $\mathbf{k}$ через переданный импульс нейтрона $\mathbf{p}' - \mathbf{p}$. Кроме того, при подстановке получающихся выражений для $\mathbf{k}$ в закон сохранения энергии входящим в эти соотношения добавочным вектором обратной решетки можно пренебречь, поскольку все частоты $\omega_s(\mathbf{k})$ — периодические функции в обратной решетке:

$$\omega_s(\mathbf{k} \pm \mathbf{K}) = \omega_s(\mathbf{k}). \tag{24.11}$$

В результате два закона сохранения дают одно уравнение:

$$\frac{p'^2}{2M_n} = \frac{p^2}{2M_n} + \hbar\omega_s\left(\frac{\mathbf{p}'-\mathbf{p}}{\hbar}\right) \text{ — поглощение фонона,} \tag{24.12}$$

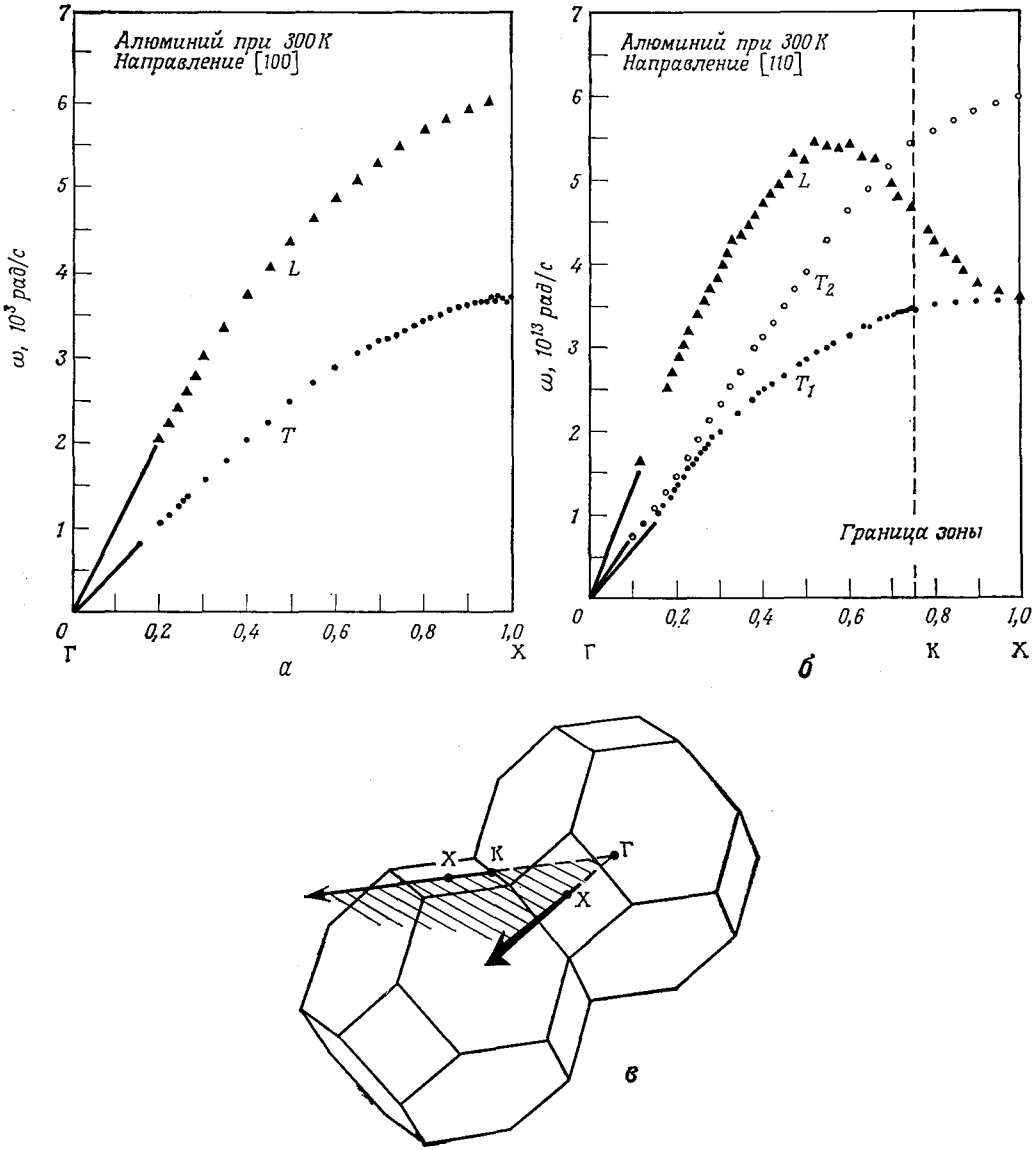
или

$$\frac{p'^2}{2M_n} = \frac{p^2}{2M_n} - \hbar\omega_s\left(\frac{\mathbf{p}-\mathbf{p}'}{\hbar}\right) \text{ — испускание фонона.} \tag{24.13}$$

В экспериментах такого рода обычно бывают заданы импульс и энергия падающего нейтрона. Таким образом, если считать известным закон дисперсии фононов $\omega_s(\mathbf{k})$, то единственными неизвестными величинами в уравнениях (24.12) и (24.13) остаются три компоненты конечного импульса $\mathbf{p}'$ нейтрона. В общем случае единственное уравнение, связывающее три компоненты вектора $\mathbf{p}'$, будет (если оно имеет решение) определять некоторую поверхность (или поверхности) в трехмерном $\mathbf{p}'$-пространстве. Если мы изучаем только нейтроны, вылетающие из кристалла в определенном направлении, то направление вектора $\mathbf{p}'$ является заданным, поэтому можно рассчитывать найти решение лишь в одной точке на этой поверхности (или в конечном числе точек на ней) [1]).

Если выбрано произвольное направление, то мы будем видеть рассеянные в однофононных процессах нейтроны лишь при нескольких дискретных значениях импульса p' и соответственно лишь с несколькими дискретными энергиями $E' = p'^2/2M_n$. Зная энергию и направление, в котором вылетает рассеянный нейтрон, можно найти разности $\mathbf{p}' - \mathbf{p}$ и $E' - E$ и, таким образом, сделать вывод, что кристалл содержит нормальную моду, частота которой равна $(E' - E)/\hbar$, а волновой вектор есть $\pm(\mathbf{p}' - \mathbf{p})/\hbar$. Таким образом, мы

[1]) Иначе говоря, зафиксировав направление $\mathbf{p}'$, мы оставляем всего одну неизвестную переменную (величину p') в уравнениях (24.12) или (24.13), а поэтому можем найти лишь конечное число решений.



Фиг. 24.2. Определенный по рассеянию нейтронов фононный спектр алюминия вдоль линий ГХ и ГКХ в k-пространстве. (По работе [1].)

Ошибка по частоте составляет 1—2%. Каждая точка представляет наблюдаемую группу нейтронов. Обратите внимание, что две поперечные ветви вырождены вдоль направления ГХ (ось 4-го порядка), но не вдоль ГК (ось 2-го порядка). См. гл. 22.

определим одну точку в фононном спектре кристалла. Варьируя все имеющиеся в нашем распоряжении параметры (энергию падающих нейтронов, ориентацию кристалла и направление детектирования), мы можем набрать большое число таких точек и восстановить по ним весь фононный спектр (фиг. 24.2). Этого можно достигнуть, однако, только если удастся выявить нейтроны, рассеянные именно в однофононных процессах, среди прочих рассеянных нейтронов. Рассмотрим ниже случай двухфононных процессов.

ДВУХФОНОННОЕ РАССЕЯНИЕ

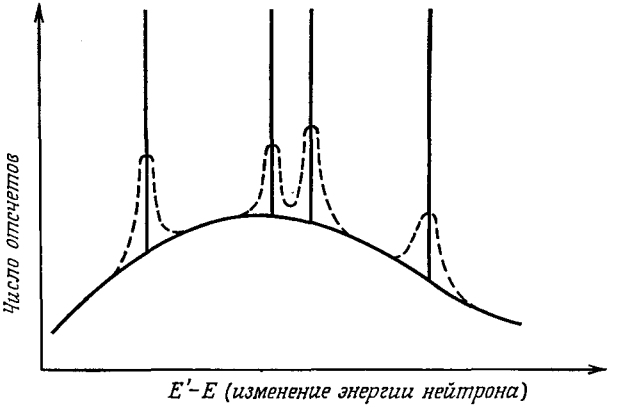
В двухфононном процессе нейтрон может поглотить или испустить два фонона или же испустить один и поглотить другой фонон (последний процесс может быть описан также как рассеяние фонона). Для конкретности обсудим случай двухфононного поглощения. Законы сохранения имеют тогда вид

$$E' = E + \hbar\omega_s(\mathbf{k}) + \hbar\omega_{s'}(\mathbf{k}'),$$
$$\mathbf{p}' = \mathbf{p} + \hbar\mathbf{k} + \hbar\mathbf{k}' + \hbar\mathbf{K}. \qquad (24.14)$$

Если с помощью закона сохранения квазиимпульса исключить величину $\mathbf{k}'$, то получим одно условие:

$$E' = E + \hbar\omega_s(\mathbf{k}) + \hbar\omega_{s'}\left(\frac{\mathbf{p}'-\mathbf{p}}{\hbar} - \mathbf{k}\right). \qquad (24.15)$$

Для каждого фиксированного значения $\mathbf{k}$ можно повторить рассуждения, проведенные выше при анализе однофононного случая: при заданном направлении детектирования должны наблюдаться лишь рассеянные нейтроны с небольшим



Фиг. 24.3. Зависимость относительного числа рассеянных в данном направлении нейтронов от их энергии.

Плавная кривая — фон, обусловленный многофононными процессами. В идеальном гармоническом кристалле однофононные процессы давали бы бесконечно узкие максимумы. В реальном кристалле максимумы уширяются (пунктирные кривые) из-за конечности фононного времени жизни.

числом различных дискретных энергий. Теперь, однако, вектор $\mathbf{k}$ может непрерывно меняться в пределах первой зоны Бриллюэна, поскольку волновой вектор поглощенных фононов *не может* быть зафиксирован. С изменением вектора $\mathbf{k}$ меняются также и дискретные энергии вылетающих нейтронов. Поэтому в своей совокупности нейтроны, вылетающие после такого процесса в каком-либо заданном направлении, имеют *непрерывное* распределение по энергиям.

Очевидно, полученный вывод не ограничен конкретным типом рассмотренного двухфононного процесса и справедлив не только для двухфононных процессов. Лишь в однофононных процессах законы сохранения накладывают столь жесткие требования, что нейтроны, рассеянные в заданном направлении, не могут иметь каких-либо других энергий, кроме энергий из дискретного набора. Если нейтрон обменялся энергией с двумя и более фононами, то число степеней свободы настолько превышает число законов сохранения, что в любом направлении может наблюдаться непрерывный спектр энергий рассеянных нейтронов.

В результате однофононные процессы удается отделить от прочих процессов (образующих «многофононный фон») не по характеристикам одного рассеянного нейтрона, а по статистической структуре распределения энергий нейтронов, рассеянных в данном направлении. Однофононные процессы приводят к резким максимумам при выделенных энергиях, тогда как многофононные процессы дают непрерывный фон (фиг. 24.3). Поэтому передачу энергии и импульса в однофононных процессах можно определить по положению подобных острых максимумов.

ШИРИНА ОДНОФОНОННЫХ МАКСИМУМОВ

Некоторые типичные распределения нейтронов показаны на фиг. 24.4. Обратите внимание, что, хотя однофононные максимумы обычно хорошо различимы, они не являются бесконечно узкими, как можно было бы предположить, исходя из нашего анализа. Это происходит потому, что реальные кристаллы не идеально гармоничны. Получаемые в гармоническом приближении стационарные состояния являются всего лишь приближенными: даже если реальный кристалл находится в некоторый момент времени в одном таком состоянии (характеризуемом определенным набором фононных чисел заполнения), то со временем он обязательно перейдет в суперпозицию других состояний (с иными фононными числами заполнения). Если, однако, гармонические стационарные состояния представляют собой достаточно хорошее приближение к точным стационарным состояниям, их распад может быть достаточно медленным; тогда для описания процессов, происходящих в кристалле, можно по-прежнему пользоваться представлением о фононах при условии, что фононам будут приписаны определенные конечные времена жизни, учитывающие неизбежный распад приближенного гармонического состояния. Со временем жизни τ фонона связана неопределенность $\hbar/\tau$ его энергии. Закон сохранения энергии, определяющий положение однофононных максимумов, будет тем самым ослаблен.

Более подробно мы коснемся этих вопросов в гл. 25. Здесь мы просто отметим, что однофононные максимумы, хотя и уширяются, но все же остаются явно различимыми. Они действительно обязаны однофононным процессам — это хорошо подтверждается тем, что кривые $\omega_s(\mathbf{k})$, определяемые по их положениям, согласуются между собой, хотя данные, получаемые путем анализа однофононных максимумов, в значительной мере избыточны. Информацию о конкретном фононе можно получить несколькими способами, рассматривая акты рассеяния с одинаковой величиной передаваемой энергии и разной передачей импульса, отличающейся на вектор обратной решетки [1]).

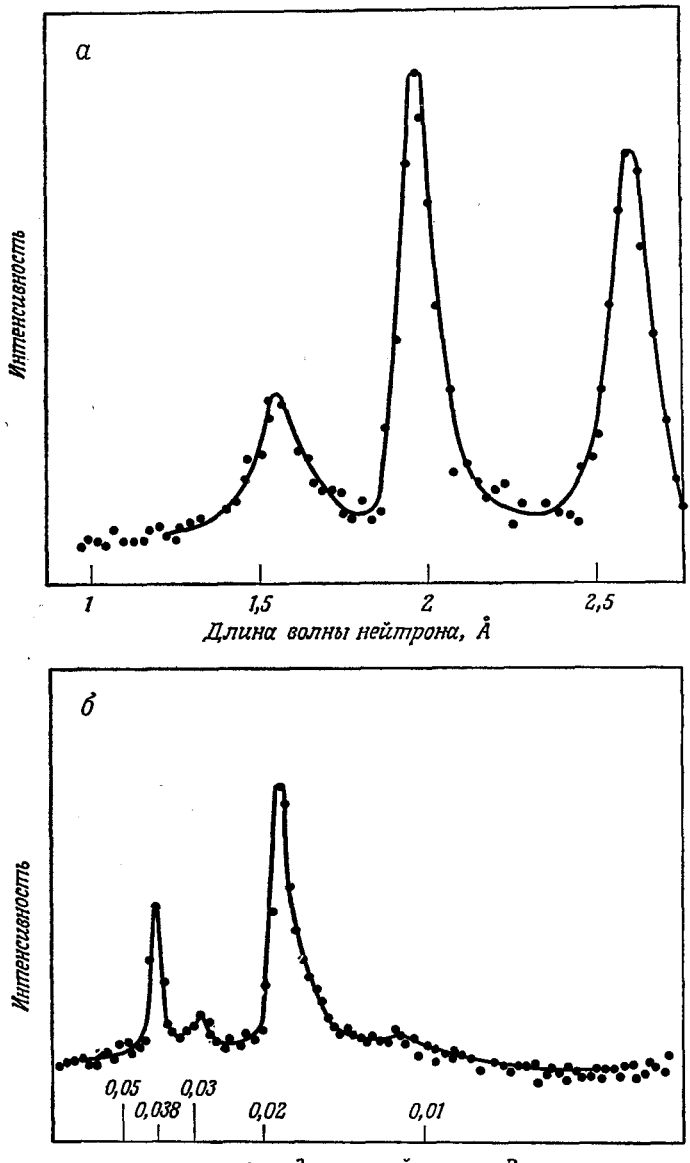
Важно подчеркнуть, что решения однофононного уравнения сохранения (24.12) действительно существуют в весьма широкой области энергий и передач импульса и позволяют проводить систематическое определение фононного спектра. Чтобы убедиться в этом, вначале для простоты предположим, что энергия E падающего нейтрона пренебрежимо мала по сравнению с энергиями

---

[1]) Можно также извлечь информацию о векторах поляризации. Это следует из того, что поперечное сечение данного однофононного процесса, как показано в приложении О, пропорционально величине

$$|\,\boldsymbol{\varepsilon}_s'(\mathbf{k})\cdot(\mathbf{p}-\mathbf{p}')^2\,|^2,$$

где $\boldsymbol{\varepsilon}_s(\mathbf{k})$ — вектор поляризации участвующего в процессе фонона, а $\mathbf{p}'-\mathbf{p}$ — изменение импульса нейтрона.



Фиг. 24.4. Типичные наблюдаемые в эксперименте группы нейтронов для меди (*а*) и германия (*б*). (Из работ [2, 3].)

В обоих случаях число нейтронов, вылетающих в заданном направлении из кристалла при фиксированной энергии падающих нейтронов, показано в зависимости от переменной, характеризующей энергию рассеянных нейтронов.

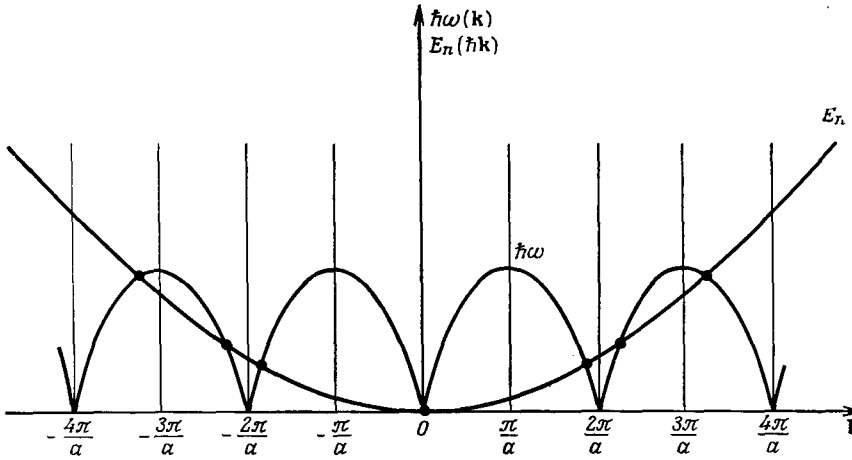
фононов. Поскольку максимальная энергия фононов имеет порядок $k_B\Theta_D$, а температура Θ_D обычно составляет 100—1000 К, данное условие означает, что мы рассматриваем рассеяние так называемых «холодных» нейтронов.

ЗАКОНЫ СОХРАНЕНИЯ И ОДНОФОНОННОЕ РАССЕЯНИЕ

Если $E = 0$, то уравнение (24.13) не будет иметь решений (нейтрон с нулевой энергией не может *испустить* фонон, сохранив при этом свою энергию). Однако закон сохранения (24.12) для *поглощения* фонона принимает тогда вид

$$\frac{p'^2}{2M_n} = \hbar\omega_s\left(\frac{\mathbf{p}'}{\hbar}\right); \qquad (24.16)$$

это уравнение должно иметь решение при любом направлении $\mathbf{p}'$, что видно из фиг. 24.5. Аналитически сказанное следует из того, что энергия нейтрона



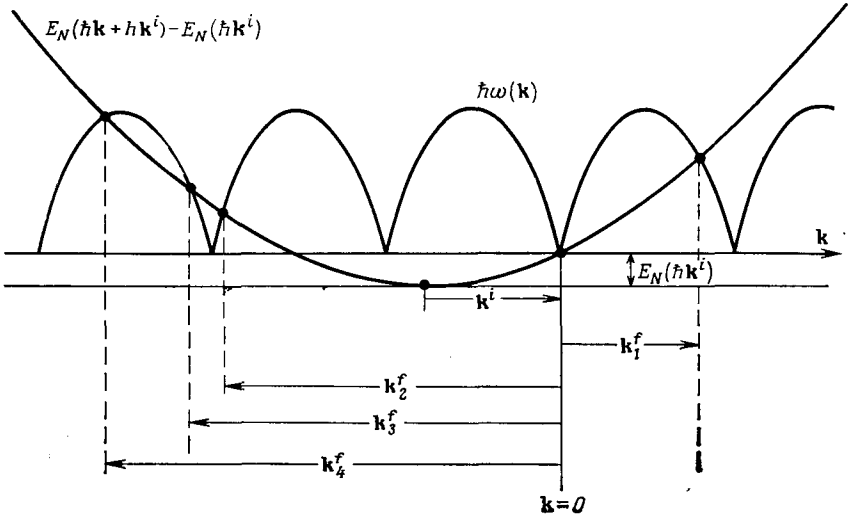
Фиг. 24.5. Одномерная иллюстрация того факта, что законы сохранения для однофононного поглощения могут всегда выполняться для падающих нейтронов с нулевой энергией.
Уравнение $\hbar^2k^2/2M_n = \hbar\omega(\mathbf{k})$ выполняется каждый раз, когда две кривые пересекаются.

при малых p' квадратична по p', тогда как величина $\hbar\omega_s(\mathbf{p}'/\hbar)$ либо стремится к нулю по линейному закону (для акустической ветви), либо достигает постоянного значения (для оптической ветви). Поэтому при достаточно малых p' при любом направлении вектора $\mathbf{p}'$ энергия нейтрона всегда меньше энергии фонона. Однако с возрастанием p' энергия нейтрона может неограниченно возрастать, в то время как величина $\hbar\omega_s(\mathbf{p}'/\hbar)$ ограничена сверху максимальной энергией фонона в данной ветви. Из соображений непрерывности тогда следует, что при каждом направлении $\mathbf{p}'$ существует хотя бы одно значение p', при котором левая и правая части уравнения (24.16) равны друг другу. Должно существовать по меньшей мере одно решение для каждой ветви s фононного спектра. Обычно имеется более одного решения (см. фиг. 24.5). Это происходит потому, что конечная энергия нейтрона сравнительно мала (даже когда вектор $\mathbf{p}'/\hbar$ достигает поверхности зоны Бриллюэна), поскольку нейтрон с волновым вектором $\mathbf{q}$ (измеренным в обратных ангстремах) обладает энергией

$$E_N = 2{,}1(q\,[\text{Å}^{-1}])^2 \cdot 10^{-3}\ \text{эВ},$$
$$\frac{E_N}{k_B} = 24\,(q\,[\text{Å}^{-1}])^2\ \text{К}. \qquad (24.17)$$

Таким образом, величина E_N/k_B мала по сравнению с типичными температурами Θ_D, даже когда q лежит на границе зоны.

Если энергия падающего нейтрона не равна нулю, то по-прежнему будут существовать решения, отвечающие поглощению фонона в каждой из ветвей (фиг. 24.6). Когда энергия превысит определенное пороговое значение, становятся возможными дополнительные решения, соответствующие испусканию



Фиг. 24.6. Графическое решение однофононных уравнений сохранения, когда падающий нейтрон имеет волновой вектор $\mathbf{k}^i$

Закон сохранения при поглощении фонона можно записать в виде

$$E_N(\hbar\mathbf{k}+\hbar\mathbf{k}^i)-E_N(\hbar\mathbf{k}^i)=\hbar\omega(\mathbf{k}),$$

где $\hbar\mathbf{k}$ — изменение импульса рассеянного нейтрона, а $E_N(\mathbf{p})=p^2/2M_N$. Чтобы изобразить левую часть этого уравнения, нужно сместить кривую зависимости энергии от импульса для нейтрона в горизонтальном направлении на величину $\mathbf{k}^i$ (в результате центр кривой будет располагаться при $\mathbf{k}=-\mathbf{k}^i$, а не при $\mathbf{k}=0$), а затем сместить ее вниз на величину $E_N(\hbar\mathbf{k}^i)$. Решения определяются точками пересечения смещенной кривой с кривой дисперсии фононов $\hbar\omega(\mathbf{k})$. В показанном случае решения имеются для четырех различных волновых векторов $\mathbf{k}_1^f \ldots \mathbf{k}_4^f$, описывающих изменение импульса рассеянных нейтронов.

фонона. Итак, в однофононных максимумах нет недостатка; соответственно предложено много остроумных методов нахождения спектра фононов в кристалле вдоль различных направлений в k-пространстве, позволяющих восстанавливать спектр с хорошей точностью (до нескольких процентов) и найти значения частот в большом числе точек.

РАССЕЯНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛОМ

В точности те же законы сохранения (энергии и квазиимпульса) применимы к рассеянию фотонов на ионах, образующих кристалл, однако в случае фотонов из-за совершенно иной количественной формы соотношения между энергией и импульсом получить простую прямую информацию о всем фононном спектре гораздо труднее, чем в случае рассеяния нейтронов [1]). Наиболее распространены два метода (каждый из которых имеет свои пределы применимости) — это методы, в которых используется неупругое рассеяние рентгеновских лучей и видимого света.

[1]) Скорость фотонов $c = 3\cdot10^{10}$ см/с значительно больше скорости нейтронов. Это главная причина различия в рассеянии фотонов и нейтронов.— *Прим. ред.*

РЕНТГЕНОВСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ ФОНОННЫХ СПЕКТРОВ

Наше обсуждение рассеяния рентгеновских лучей в гл. 6 основывалось на модели статической решетки (именно поэтому оно эквивалентно рассмотрению бесфононного упругого рассеяния, проведенному при обсуждении рассеяния нейтронов). Если отказаться от предположения о жесткой статической решетке ионов, то рентгеновские лучи, подобно нейтронам, могут испытывать неупругое рассеяние с испусканием и (или) поглощением одного или более фононов. Однако изменение энергии неупругорассеянного фотона измерить чрезвычайно трудно. Типичная энергия рентгеновского излучения составляет несколько килоэлектрон-вольт (10^3 эВ), тогда как типичная энергия фонона — несколько миллиэлектрон-вольт (10^{-3} эВ) и во всяком случае не выше нескольких сотых электрон-вольт при Θ_D порядка комнатной температуры. Обычно добиться разрешения таких ничтожных сдвигов частоты фотона бывает настолько трудно, что удается измерить как функцию угла рассеяния лишь *полное* рассеянное излучение на всех частотах, отделив его от диффузного фона, обнаруживаемого при углах, не удовлетворяющих условию Брэгга. Ввиду трудности получения необходимого разрешения по энергии характерная структура однофононных процессов оказывается утерянной и их вклад в полное излучение, рассеянное под произвольным углом, нельзя уже просто отделить от вклада многофононных процессов.

Определенную информацию все же удается получить, поступая несколько иным способом. В приложении О показано, что вклад однофононных процессов в полную интенсивность излучения, рассеянного в данном направлении, определяется простой функцией частот и поляризаций тех нескольких фононов, которые принимают участие в таких процессах. Поэтому закон дисперсии фононов может быть найден из измерений интенсивности рассеянного рентгеновского излучения как функции от угла рассеяния и частоты падающих рентгеновских лучей, если удастся найти какой-то способ вычесть из этой интенсивности вклад многофононных процессов. Обычно это пытаются сделать путем теоретического расчета многофононного вклада. Дополнительно следует, однако, учитывать, что рентгеновское излучение в отличие от нейтронов сильно взаимодействует с электронами. Поэтому интенсивность будет содержать вклад, обусловленный неупругим рассеянием на электронах (так называемый «комптоновский фон»), что требует внесения соответствующей поправки.

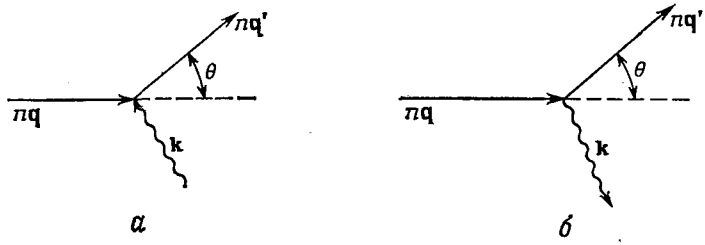
В силу всех этих обстоятельств рассеяние рентгеновских лучей представляет собой гораздо менее эффективный способ анализа фононных спектров, чем рассеяние нейтронов. Большое преимущество нейтронов заключается в том, что при их использовании можно получить хорошее разрешение по энергиям, а когда энергии рассеянных частиц удается разделить, мы можем идентифицировать однофононные процессы, дающие большую информацию.

ОПТИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ ФОНОННЫХ СПЕКТРОВ

Если фотоны видимого света (чаще всего используются лазерные пучки высокой интенсивности) рассеиваются с испусканием или поглощением фононов, то сдвиги энергии (или частоты) по-прежнему очень малы, однако их все же удается измерить, обычно с помощью интерференционных методов. Поэтому удается выделить вклад однофононных процессов в рассеянном свете и определить значения $\omega_s(\mathbf{k})$ для фононов, принимающих участие в таких процессах. Поскольку, однако, волновые векторы фотонов (порядка 10^5 см$^{-1}$) малы по сравнению с размерами зоны Бриллюэна (порядка 10^8 см$^{-1}$), информацию удает-

ся получить лишь о фононах в непосредственной близости к точке $\mathbf{k} = 0$. Процесс называют *бриллюэновским рассеянием*, когда испускается или поглощается акустический фонон, и *рамановским рассеянием* [1]), когда этот фонон относится к оптической ветви.

При рассмотрении законов сохранения для таких процессов необходимо иметь в виду, что волновые векторы фотонов внутри кристалла отличаются



Фиг. 24.7. Рассеяние фотона на угол θ, которое сопровождается поглощением фонона с волновым вектором **k** (антистоксов процесс) (*а*) и испусканием фонона с волновым вектором k (стоксов процесс) (*б*).

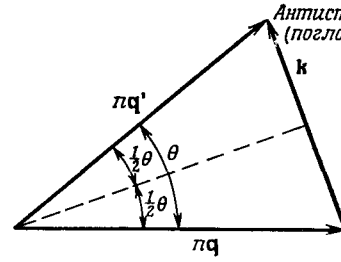
Волновой вектор фотона в пустом пространстве равен q до рассеяния и q′ после рассеяния. Волновые векторы фотона в кристалле равны $n\mathbf{q}$ и $n\mathbf{q}'$, где n — показатель преломления.

от своих значений в пустом пространстве множителем $1/n$, где n — показатель преломления кристалла (частота света в кристалле не меняется, а скорость становится равной c/n). Поэтому, если в пустом пространстве волновые векторы падающего и рассеянного фотонов равны $\mathbf{q}$ и $\mathbf{q}'$, а соответствующие частоты есть ω и ω', то требование сохранения энергии и квазиимпульса в однофононных процессах приводит к условиям

$$\hbar\omega' = \hbar\omega \pm \hbar\omega_s(\mathbf{k}), \qquad (24.18)$$

$$\hbar n\mathbf{q}' = \hbar n\mathbf{q} \pm \hbar\mathbf{k} + \hbar\mathbf{K}. \qquad (24.19)$$

Здесь верхний знак относится к процессам, в которых происходит поглощение фонона (они дают *антистоксову* компоненту рассеянного излучения), а нижний — к процессам с испусканием фонона (*стоксова* компонента). Поскольку волновые векторы фотонов $\mathbf{q}$ и $\mathbf{q}'$ малы по величине по сравнению с размерами зоны Бриллюэна, для волновых векторов фононов k, лежащих в первой зоне Бриллюэна, закон сохранения квазиимпульса (24.19) может быть выполнен, лишь если вектор **K** обратной решетки равен нулю.

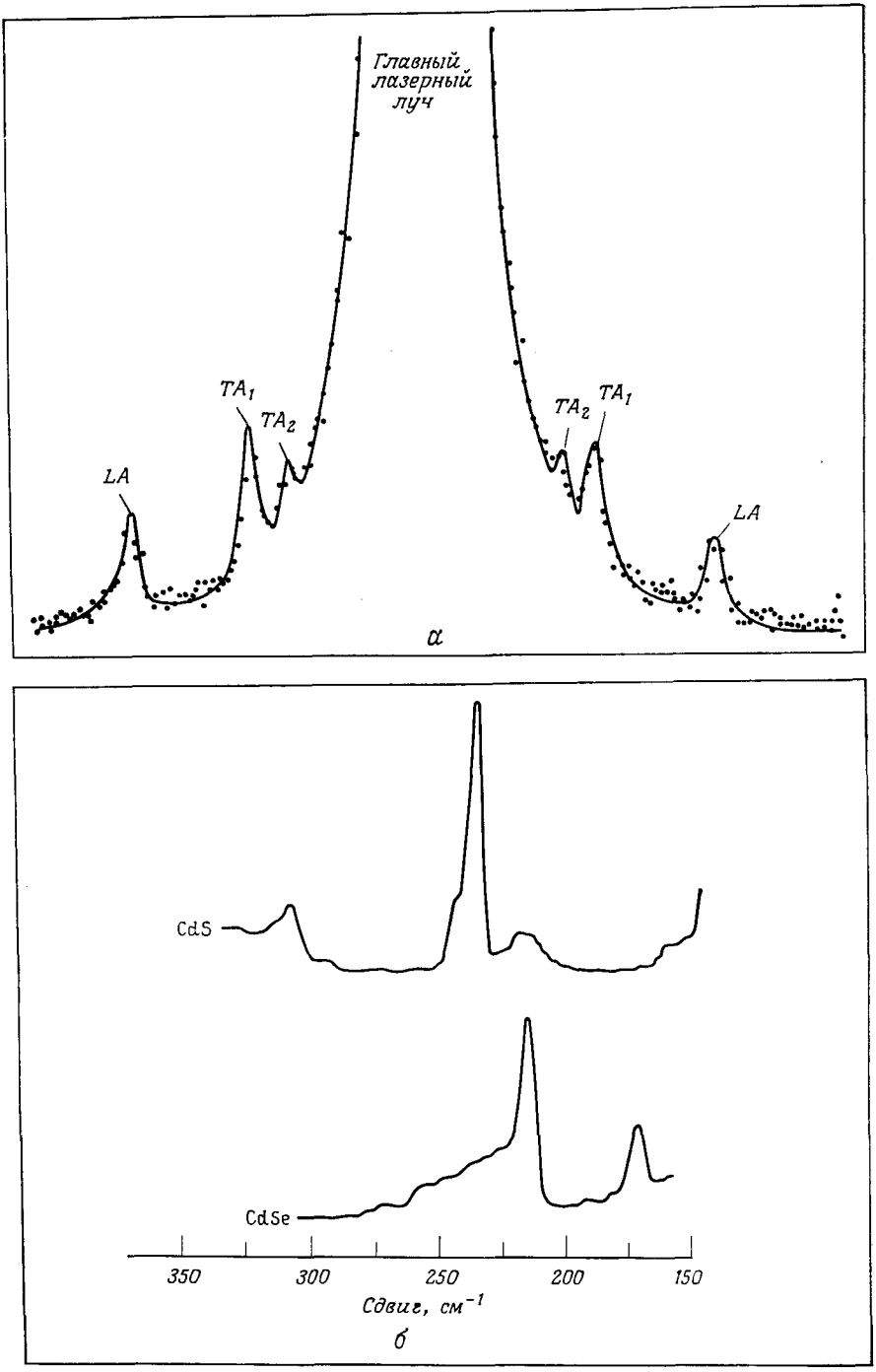


Фиг. 24.8. Геометрический вывод формулы (24.20).

Поскольку энергия фотона практически не меняется, треугольник равнобедренный. Процесс осуществляется внутри кристалла, поэтому волновые векторы фотона равны $n\mathbf{q}$ и $n\mathbf{q}'$, где n — показатель преломления кристалла. Построение проведено для случая поглощения фонона (антистоксов процесс). Оно описывает также случай испускания фонона (стоксов процесс), если направление вектора k изменить на обратное.

Два типа процессов показаны на фиг. 24.7, а ограничения, накладываемые законом сохранения квазиимпульса, поясняются на фиг. 24.8. Поскольку энергия любого фонона по порядку величины не превосходит $\hbar\omega_D \approx 10^{-2}$ эВ, энергия фотона, а поэтому и абсолютная величина волнового вектора фотона меняются чрезвычайно мало, т. е. треугольник на фиг. 24.8 почти равнобед-

[1]) В нашей литературе это рассеяние называется рассеянием Мандельштама — Рамана. — *Прим. ред.*



Фиг. 24.9. *а* — характерная структура бриллюэновского спектра (зависимость интенсивности от частоты). (Из работы [4]).

На частотах ниже и выше частоты главного лазерного луча имеются хорошо различимые максимумы, отвечающие одной продольной и двум поперечным акустическим ветвям.

б — рамановские спектры CdS и CdSe, на которых видны максимумы, связанные с продольными и поперечными оптическими фононами. (Из работы [5].)

ренный. Отсюда сразу же следует, что абсолютная величина k волнового вектора фонона связана с угловой частотой света и углом рассеяния θ соотношением

$$k = 2nq \sin\frac{\theta}{2} = (2\omega n/c)\sin\frac{\theta}{2}. \qquad (24.20)$$

Направление вектора $\mathbf{k}$ определяют построением, изображенным на фиг. 24.8, а частоту $\omega_s(\mathbf{k})$ находят из измерения (малого) сдвига частоты фотона.

В случае бриллюэновского рассеяния на фононе в процессе участвует акустический фонон с волновым вектором вблизи начальной точки в k-пространстве, а зависимость $\omega_s(\mathbf{k})$ имеет вид $\omega_s(\mathbf{k}) = c_s(\hat{\mathbf{k}})k$ [формула (22.65)]. Тогда соотношение (24.20) связывает скорость звука $c_s(\hat{\mathbf{k}})$ с углом рассеяния и сдвигом $\Delta\omega$ в энергии фотона:

$$c_s(\hat{\mathbf{k}}) = \frac{\Delta\omega}{2\omega}\frac{c}{n}\left(\operatorname{cosec}\frac{\theta}{2}\right). \qquad (24.21)$$

Типичные экспериментальные данные приведены на фиг. 24.9.

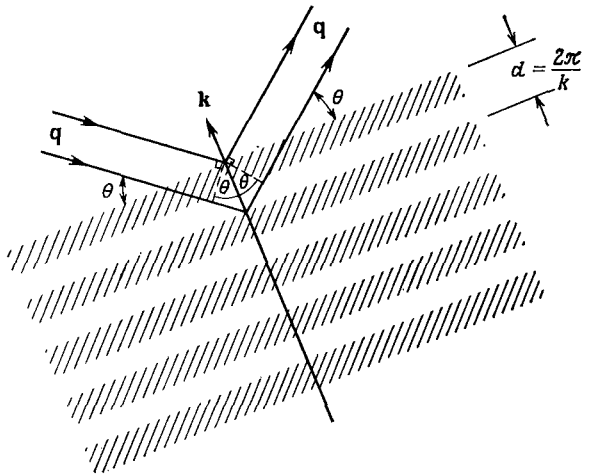
ВОЛНОВАЯ КАРТИНА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ С КОЛЕБАНИЯМИ РЕШЕТКИ

В проведенном выше анализе нейтроны (или фотоны) и фононы рассматривались как частицы, для которых очень важные уравнения (24.3) и (24.6) выражают законы сохранения энергии и квазиимпульса. Однако те же условия можно получить, рассматривая фононы и падающее излучение не как частицы, а как волны. Для электромагнитного рассеяния это естественный классический подход, и именно его первоначально придерживался Бриллюэн при построении своей теории. Для рассеяния нейтронов волновая картина остается квантовой, поскольку, хотя фонон уже не рассматривается как частица, мы считаем волной нейтрон. Подобная альтернативная точка зрения не может дать никаких новых физических результатов, но ее все же полезно иметь в виду, так как иногда она позволяет лучше разобраться в качественной стороне явлений.

Рассмотрим, например, взаимодействие волны с частотой $E/\hbar$ и волновым вектором $\mathbf{q} = \mathbf{p}/\hbar$ с какой-либо нормальной модой кристалла, имеющей частоту ω и волновой вектор $\mathbf{k}$. Мы предполагаем, что возбуждена только эта нормальная мода, т. е. рассматриваем взаимодействие волны лишь с одним из фононов. Будем также пока пренебрегать микроскопической структурой кристалла, рассматривая интересующую нас нормальную моду как волновое возмущение в сплошной среде. Если бы такое возмущение не двигалось, для падающего излучения оно представляло бы собой периодическое изменение плотности, действующее подобно дифракционной решетке (фиг. 24.10), и тогда рассеянная волна определялась бы законом Брэгга. Однако возмущение не стационарно, а движется с фазовой скоростью фонона, которая направлена вдоль $\mathbf{k}$ и имеет величину ω/k:

$$\mathbf{v} = \frac{\omega}{k}\hat{\mathbf{k}}. \qquad (24.22)$$

Эту трудность можно обойти, описывая дифракцию в системе отсчета, которая движется с фазовой скоростью $\mathbf{v}$. В такой системе отсчета возмущение неподвижно и можно пользоваться условием Брэгга. Волновые векторы (как волн колебаний решетки, так и падающей и рассеянной волн) не меняются при



Фиг. 24.10. Рассеяние нейтрона фононом в системе отсчета, в которой фазовая скорость фонона равна нулю.

Фонону соответствует неподвижная дифракционная решетка, т. е. чередующиеся области с высокой и низкой плотностью ионов. Условие Брэгга $m\lambda = 2d \sin\theta$ (m — целое) может быть записано в виде

$$\frac{2\pi m}{q} = \frac{4\pi}{k} \sin$$

или

$$mk = 2q \sin\theta,$$

или

$$mk = (\mathbf{q}' - \mathbf{q})\cdot\hat{\mathbf{k}}.$$

Поскольку брэгговское отражение зеркально (угол падения равен углу отражения), а абсолютная величина q' равна абсолютной величине q, отсюда следует, что вектор $\mathbf{q}' - \mathbf{q}$ должен быть параллелен $\mathbf{k}$ и поэтому $\mathbf{q}' - \mathbf{q} = m\mathbf{k}$.

изменении системы отсчета, поскольку она не влияет ни на расстояние между плоскостями равной фазы, ни на их ориентацию [1]). Однако частоты испытывают доплеровский сдвиг:

$$\begin{aligned} \bar{\omega} &= \omega - \mathbf{k}\cdot\mathbf{v}, \\ \frac{\bar{E}}{\hbar} &= \frac{E}{\hbar} - \mathbf{q}\cdot\mathbf{v}, \\ \frac{\bar{E}'}{\hbar} &= \frac{E'}{\hbar} - \mathbf{q}'\cdot\mathbf{v}. \end{aligned} \tag{24.23}$$

Поскольку при брэгговском отражении от неподвижной решетки частота падающей волны остается неизменной, энергия $\bar{E}'$ должна быть равна $\bar{E}$. Тогда из закона преобразования (24.23) следует, что в исходной системе отсчета частота рассеянной волны должна испытывать сдвиг:

$$\frac{E'}{\hbar} = \frac{E}{\hbar} + (\mathbf{q}' - \mathbf{q})\cdot\mathbf{v} \tag{24.24}$$

Изменение волнового вектора при брэгговском отражении имеет вид

$$\mathbf{q}' = \mathbf{q} + m\mathbf{k}, \tag{24.25}$$

[1]) Точнее, изменение волнового вектора является релятивистским эффектом, которым мы пренебрегаем, поскольку скорость $\mathbf{v}$ мала по сравнению со скоростью света c. Формулы доплеровского сдвига (24.23) также записаны в нерелятивистской форме.

где целое число m есть порядок брэгговского отражения (как показано на фиг. 24.10) [1]). Данное соотношение выполняется в любой системе отсчета, поскольку волновые векторы инвариантны относительно изменения системы отсчета.

Подставляя (24.25) в (24.24), находим, что сдвиг частоты в исходной системе отсчета дается выражением

$$\frac{E'}{\hbar} = \frac{E}{\hbar} + m\mathbf{k}\cdot\mathbf{v}. \tag{24.26}$$

Теперь подставим в (24.26) явное выражение (24.22) для фазовой скорости $\mathbf{v}$; это дает

$$E' = E + m\hbar\omega. \tag{24.27}$$

Соотношения (24.25) и (24.27) показывают, что брэгговское отражение m-го порядка в движущейся системе отсчета соответствует процессу, который мы описали бы в лабораторной системе отсчета как поглощение или испускание m фононов данного типа. Многофононные процессы с участием нескольких нормальных мод будут, очевидно, отвечать последовательным брэгговским отражениям от соответствующих движущихся дифракционных решеток.

Может показаться, что в условии (24.25) для волновых векторов отсутствует произвольный добавочный вектор обратной решетки, входящий в закон сохранения квазиимпульса (24.6). В действительности, однако, он неявно содержится и в условии (24.25) — необходимо учесть только, что кристалл представляет собой не сплошную среду, а дискретную систему. Лишь в сплошной среде можно однозначно поставить в соответствие каждой нормальной моде некоторый волновой вектор $\mathbf{k}$. В дискретной решетке волновой вектор нормальной моды определен лишь с точностью до аддитивного произвольного вектора обратной решетки (см. стр. 67).

Таким образом, с волновой точки зрения закон сохранения энергии указывает просто на наличие доплеровского сдвига для волны, испытавшей отражение от движущейся дифракционной решетки; закон сохранения квазиимпульса есть условие Брэгга для такой решетки, причем в наличии аддитивного вектора обратной решетки проявляется свобода в выборе ориентации дифракционной решетки, что обусловлено дискретной периодической структурой кристалла, для рассмотрения которого решетка была введена.

ЗАДАЧИ

1. а) Нарисуйте диаграммы, изображающие возможные двухфононные процессы, в которых падающий нейтрон имеет импульс $\mathbf{p}$, а рассеянный — импульс $\mathbf{p}'$. При расстановке индексов на диаграммах учтите законы сохранения.

б) Проделайте то же самое для трехфононных процессов.

2. а) Повторите метод графического решения, представленный на фиг. 24.6, для случая испускания фонона.

б) Покажите, что при энергии падающего нейтрона, равной нулю, решения отсутствуют.

в) Обсудите качественно зависимость числа решений от величины волнового вектора $\mathbf{k}_i$ падающего нейтрона.

---

[1]) Обратите внимание, что число m может иметь любой знак в зависимости от того, с какой стороны решетки падает на нее волна.

3. Эта задача основана на приложениях М и О.

а) Пользуясь определением (О.17) величины W и выражением (М.14) для $\mathbf{u}(\mathbf{R})$, покажите, что фактор Дебая — Валлера имеет вид

$$e^{-2W} = \exp\left\{-v\int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^d}\sum_s \frac{\hbar}{2M\omega_s(\mathbf{k})}(\mathbf{q}\cdot\boldsymbol{\varepsilon}_s(\mathbf{k}))^2 \operatorname{cth}\frac{1}{2}\beta\hbar\omega_s(\mathbf{k})\right\}, \tag{24.28}$$

где v — соответствующий объем ячейки.

б) Покажите, что в одно- и двумерном случаях $e^{-2W} = 0$. (Рассмотрите поведение подынтегрального выражения при малых k.) К каким это приводит выводам в отношении возможного существования одно- и двумерного кристаллического упорядочения?

в) Оцените величину фактора Дебая — Валера для трехмерного кристалла.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Yarnell J. et al.*, Lattice Dynamics, ed. Wallis R. F., Pergamon, New York, 1965.
2. *Gobert G., Jacrot B.*, J. Phys. Radium, **19** (1959).
3. *Pelah I. et al.*, Phys. Rev., **108**, 1091 (1957).
4. *Fray S. et al.*, Light Scattering Spectra of Solids, ed. Wright G. B., Springer, New York, 1969.

ГЛАВА 25

АНГАРМОНИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ

ФУНДАМЕНТАЛЬНАЯ НЕАДЕКВАТНОСТЬ ГАРМОНИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ
ОБЩИЕ ЧЕРТЫ АНГАРМОНИЧЕСКИХ ТЕОРИЙ
УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ И ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ КРИСТАЛЛА
ПАРАМЕТР ГРЮНАЙЗЕНА
ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ МЕТАЛЛОВ
СТОЛКНОВЕНИЯ ФОНОНОВ
РЕШЕТОЧНАЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ
ПРОЦЕССЫ ПЕРЕБРОСА
ВТОРОЙ ЗВУК

В гл. 21 мы познакомились с фактами, заставляющими отказаться от модели статической решетки ионов [1]), и в последующих трех главах уже не применяли эту излишне упрощенную модель. Наше рассмотрение основывалось, однако, на следующих двух менее жестких упрощающих предположениях.

1. Предположение о малых колебаниях. Предполагалось, что, хотя ионы и не привязаны жестко к своим положениям равновесия, их смещения от положений равновесия малы.

2. Гармоническое приближение. Предполагалось, что мы можем точно определить свойства твердого тела, сохраняя в разложении энергии взаимодействия ионов вблизи ее равновесного значения лишь первый неисчезающий член.

Предположение о малости колебаний кажется разумным для большинства твердых тел при температурах, лежащих гораздо ниже точки плавления (важное исключение составляет твердый гелий). Во всяком случае, мы вынуждены прибегать к нему, поскольку оно существенно упрощает проведение расчетов. Когда это предположение несправедливо, приходится строить чрезвычайно сложные аппроксимационные схемы, применимость которых далеко не ясна.

Может показаться, что в том случае, когда выполняется предположение о малых колебаниях, поправки к гармоническому приближению важны лишь в очень точных вычислениях. Это неверно. Существует множество важных физических явлений, которые не удается объяснить в чисто гармонической теории, поскольку они *полностью* обусловлены высшими членами в разложении энергии взаимодействия ионов вблизи ее равновесного значения, которыми обычно пренебрегают.

В этой главе мы обсудим ряд явлений, объяснение которых основано на наличии подобных *ангармонических членов*. Два примера нам уже встречались.

1. Квантовая теория гармонического кристалла предсказывает, что удельная теплоемкость при высоких температурах ($T \gg \Theta_D$) должна подчиняться классическому закону Дюлонга и Пти. В действительности теплоемкость при

[1]) Мы по-прежнему пользуемся термином «ион» в широком смысле, называя, например, «ионами» нейтральные атомы или молекулы, образующие молекулярный кристалл.

высоких температурах не стремится к значению Дюлонга и Пти, что обусловлено ангармоническим эффектом (см. стр. 57, а также стр. 82).

2. При обсуждении рассеяния нейтронов (гл. 24) говорилось, что в поперечном сечении неупругого рассеяния нейтронов должны иметься бесконечно узкие максимумы при энергиях, удовлетворяющих законам сохранения для однофононных процессов. Однако наблюдаемые максимумы, будучи достаточно узкими, имеют все же заметную ширину (см. фиг. 24.4). Мы объясняли это уширение тем, что собственные значения гармонического гамильтониана не являются истинными стационарными состояниями кристалла, т. е. ангармонические поправки к гармоническому приближению играют существенную роль. Ширина однофононных максимумов служит прямой характеристикой величины ангармонической части энергии взаимодействия ионов.

Дополнительные явления, основную роль в которых играют ангармонические члены, можно разделить на равновесные и неравновесные.

1. Равновесные свойства. Целый ряд равновесных свойств кристаллов, проявляющихся при любой температуре, удается удовлетворительно объяснить лишь при учете ангармонических членов в энергии взаимодействия ионов. Важнейшее из них — эффект теплового расширения. У строго гармонического кристалла равновесные размеры не зависели бы от температуры. На существование ангармонических членов указывает зависимость упругих постоянных от объема и температуры, а также несовпадение адиабатических и изотермических упругих постоянных.

2. Кинетические свойства. Теплопроводность диэлектриков ограничена (в случае идеального кристалла) лишь ангармоническими членами в энергии взаимодействия ионов. Строго гармонический кристалл обладал бы бесконечной теплопроводностью. Вероятно, это наиболее важное кинетическое свойство, определяемое ангармоническими членами, однако их роль существенна также почти во всех других процессах передачи энергии колебаниями решетки.

ОБЩИЕ ЧЕРТЫ АНГАРМОНИЧЕСКИХ ТЕОРИЙ

Стандартное описание ангармонических членов в принципе довольно просто; трудности возникают лишь из-за громоздких обозначений. Сохраняет силу предположение о малости колебаний, поэтому мы можем ограничиться лишь главными поправками к гармоническим членам в разложении энергии взаимодействия ионов U по степеням ионных смещений $\mathbf{u}$. Следовательно, вместо (22.8) и (22.10) имеем

$$U = U^{\mathrm{eq}} + U^{\mathrm{harm}} + U^{\mathrm{anh}}, \tag{25.1}$$

где [см. (22.10)] ангармонические поправочные члены записываются в виде

$$U^{\mathrm{anh}} = \sum_{n=3}^{\infty} \frac{1}{n!} \sum_{\mathbf{R}_1 \cdots \mathbf{R}_n} D^{(n)}_{\mu_1 \ldots \mu_n}(\mathbf{R}_1 \ \ldots \ \mathbf{R}_n)\, u_{\mu_1}(\mathbf{R}_1) \ \ldots \ u_{\mu_n}(\mathbf{R}_n). \tag{25.2}$$

Здесь

$$D^{(n)}_{\mu_1 \ldots \mu_n}(\mathbf{R}_1 \ \ldots \ \mathbf{R}_n) = \partial^n U / \partial u_{\mu_1}(\mathbf{R}_1) \ \ldots \ \partial u_{\mu_n}(\mathbf{R}_n)\,|_{\mathbf{u}=0}. \tag{25.3}$$

В духе предположения о малости колебаний можно попытаться оставить в U^{anh} только ведущие (кубические по $\mathbf{u}$) члены; часто именно так и поступают. Существуют, однако, две причины, в силу которых наряду с кубическими членами необходимо сохранять члены четвертого порядка.

1. Гамильтониан, в котором оставлены только ангармонические члены третьего порядка, оказывается неустойчивым: выбирая подходящим образом значения $\mathbf{u}$, можно сделать потенциальную энергию сколь угодно большой по величине и отрицательной (см. задачу 1). Это означает, что кубический гамильтониан не имеет основного состояния [1]). Следовательно, взяв вместо полного гамильтониана выражение, оборванное на кубических ангармонических членах, мы заменили тем самым исходную хорошо определенную физическую задачу другой задачей, в которой присутствует эффектная, хотя и искусственно возникшая математическая патология. Тем не менее добавочные кубические члены часто рассматривают как малое возмущение, получая при этом вполне разумные физические результаты, несмотря на формальную абсурдность такой процедуры. Однако, если вы хотите иметь дело с хорошо определенной задачей, необходимо оставлять также члены четвертого порядка.

2. Аномальное поведение вкладов от кубических членов часто обусловлено не указанной выше причиной, а чрезвычайно жесткими ограничениями, налагаемыми законами сохранения на процессы, отвечающие этим членам. Когда это происходит, даже при справедливости предположения о малых колебаниях члены четвертого порядка могут стать сравнимыми с кубическими по важности.

При подробных расчетах почти никогда не сохраняют членов выше четвертого порядка, кроме случаев, когда ведется доказательство очень общих результатов или когда имеют дело с кристаллами (в особенности с твердым гелием), для которых справедливость предположения о малости колебаний весьма сомнительна. Более того, на практике часто предпочитают ограничиваться лишь кубическими ангармоническими членами, однако в таких случаях *не следует забывать о возможности описанных выше ловушек.*

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ И ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ КРИСТАЛЛА

Чтобы найти уравнение состояния, запишем давление в виде $P = -(\partial F/\partial V)_T$, где $F = U - TS$ — свободная энергия. Поскольку энтропия S и внутренняя энергия U связаны соотношением

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \tag{25.4}$$

мы можем выразить давление лишь через внутреннюю энергию [2]):

$$P = -\frac{\partial}{\partial V}\left[U - T\int_0^T \frac{dT'}{T'}\frac{\partial}{\partial T'}U(T', V)\right]. \tag{25.5}$$

Если справедливо предположение о малых колебаниях, то внутренняя энергия диэлектрика должна с хорошей точностью определяться выражением (23.11), полученным в гармоническом приближении:

$$U = U^{\text{eq}} + \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{k}s}\hbar\omega_s(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{k}s}\frac{\hbar\omega_s(\mathbf{k})}{e^{\beta\hbar\omega_s(\mathbf{k})}-1}. \tag{25.6}$$

---

[1]) См., например, статью Бейма [1].

[2]) Для определения постоянной интегрирования мы пользуемся тем, что при $T = 0$ энтропия обращается в нуль (третий закон термодинамики).

Подставляя его в общее выражение (25.5), находим [1])

$$P = -\frac{\partial}{\partial V}\left[U^{\text{eq}} + \sum \frac{1}{2}\hbar\omega_s(\mathbf{k})\right] + \sum_{\mathbf{k}s}\left[-\frac{\partial}{\partial V}(\hbar\omega_s(\mathbf{k}))\right]\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_s(\mathbf{k})}-1}. \tag{25.7}$$

Этот результат имеет очень простую структуру. Первое слагаемое (единственное, остающееся при $T = 0$) представляет собой взятую с обратным знаком производную по объему от энергии основного состояния. При отличных от нуля температурах его следует дополнить взятой с обратным знаком производной по объему от фононных энергий, причем вклад от каждого фононного уровня берется с весом, равным его среднему числу заполнения.

Согласно формуле (25.7), в состоянии равновесия давление зависит от температуры лишь потому, что частоты нормальных мод зависят от равновесного объема кристалла. Если бы, однако, потенциальная энергия кристалла имела строго гармоническую форму [формулы (22.46) и (22.8)]

$$U^{\text{eq}} + \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{R}\mathbf{R}'} \mathbf{u}(\mathbf{R})\,\mathsf{D}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')\,\mathbf{u}(\mathbf{R}'), \tag{25.8}$$

где силовые постоянные D не зависят от $\mathbf{u}(\mathbf{R})$, то частоты нормальных мод вообще не могли бы зависеть от объема [2]).

Чтобы увидеть это, заметим, что для определения зависимости частот нормальных мод от объема мы должны исследовать задачу о малых колебаниях не только для исходной решетки Бравэ, образуемой векторами $\mathbf{R}$, но также и для увеличенной в размерах (или сжатой) решетки, образуемой векторами [3]) $\bar{\mathbf{R}} = (1+\varepsilon)\,\mathbf{R}$, объем которой отличается множителем $(1+\varepsilon)^3$ от объема исходной решетки. Если потенциальная энергия строго описывается выражением (25.8), даже когда смещения $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ не малы, новая задача о малых колебаниях легко сводится к старой. Действительно, координаты ионов $\mathbf{r}(\mathbf{R}) = \bar{\mathbf{R}} + \bar{\mathbf{u}}(\bar{\mathbf{R}})$ можно записать и как $\mathbf{r}(\mathbf{R}) = \mathbf{R} + \mathbf{u}(\mathbf{R})$, если считать, что смещения $\mathbf{u}$ по отношению к исходной решетке связаны со смещениями $\bar{\mathbf{u}}$ по отношению к увеличенной в размерах (или сжатой) решетке следующим образом:

$$\mathbf{u}(\mathbf{R}) = \varepsilon\mathbf{R} + \bar{\mathbf{u}}(\bar{\mathbf{R}}). \tag{25.9}$$

Если потенциальная энергия строго описывается выражением (25.8), то для расчета энергии конфигурации, определяемой координатами $\mathbf{r}(\mathbf{R}) = \bar{\mathbf{R}} + \bar{\mathbf{u}}(\bar{\mathbf{R}})$, можно не проводить нового разложения энергии U по отношению к новым равновесным положениям ионов $\bar{\mathbf{R}}$ — достаточно просто подставить в формулу (25.8) эквивалентные смещения $\mathbf{u}$, определяемые выражением (25.9). В результате мы получаем выражение для потенциальной энергии новой конфигурации, в которой ионы смещены на векторы $\bar{\mathbf{u}}(\bar{\mathbf{R}})$ от своих равновесных

---

[1]) См. задачу 2.

[2]) Это утверждение является обобщением известного результата, заключающегося в том, что частота гармонического осциллятора не зависит от амплитуды колебаний.

[3]) Для простоты мы рассматриваем только моноатомные решетки Бравэ, симметрия которых такова, что при постоянном изотропном сжатии (или растяжении) возникает новая *равновесная* конфигурация [в отличие, например, от кристаллов с ромбической симметрией, в которых масштабный множитель $(1+\varepsilon)$ был бы различным для разных кристаллических осей]. Окончательный результат, однако, носит совершенно общий характер.

положений в точках $\bar{\mathbf{R}}$ [1]):

$$U^{\text{eq}} + \frac{1}{2}\varepsilon^2 \sum_{\mathbf{RR}'} \mathbf{RD}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')\mathbf{R}' + \frac{1}{2}\sum_{\mathbf{RR}'} \bar{\mathbf{u}}(\mathbf{R})\,\mathbf{D}(\mathbf{R}-\mathbf{R}')\,\bar{\mathbf{u}}(\mathbf{R}'). \quad (25.10)$$

Первые два слагаемых в выражении (25.10) не зависят от новых смещений $\bar{\mathbf{u}}$ и дают потенциальную энергию новой равновесной конфигурации. Динамика определяется квадратичными по $\bar{\mathbf{u}}$ членами. Поскольку коэффициенты в этом слагаемом совпадают с коэффициентами в соответствующем слагаемом в выражении (25.8), динамика колебаний относительно новых равновесных положений будет такой же, как и для исходной решетки. Таким образом, на частоты нормальных мод не влияет изменение равновесного объема кристалла.

Поскольку частоты нормальных мод строго гармонического кристалла не меняются с изменением объема, определяемое формулой (25.7) давление зависит только от объема, но не от температуры. Следовательно, в строго гармоническом кристалле давление, необходимое для поддержания заданного объема, не меняется с температурой. Так как справедливо соотношение

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{(\partial P/\partial T)_V}{(\partial P/\partial V)_T}, \quad (25.11)$$

отсюда также вытекает, что при фиксированном давлении равновесный объем не может зависеть от температуры. Поэтому коэффициент теплового расширения [2])

$$\alpha = \frac{1}{l}\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{3V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{3B}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (25.12)$$

должен быть равен нулю.

Отсутствие теплового расширения в строго гармоническом кристалле влечет за собой ряд других термодинамических аномалий. Удельные теплоемкости при постоянном объеме и постоянном давлении связаны соотношением

$$c_p = c_v - \frac{T}{V}\frac{(\partial P/\partial T)_V^2}{(\partial P/\partial V)_T} \quad (25.13)$$

и должны поэтому совпадать в таком твердом теле. Это справедливо также для адиабатической и изотермической сжимаемостей, поскольку

$$\frac{c_p}{c_v} = \frac{(\partial P/\partial V)_S}{(\partial P/\partial V)_T}. \quad (25.14)$$

Все эти результаты не соответствуют действительности, поскольку в реальных кристаллах силовые постоянные $\mathbf{D}$, входящие в выражение для потенциальной энергии в гармоническом приближении, зависят от той равновесной решетки, по отношению к которой проводится разложение. Эта зависимость неявно учитывает тот факт, что для реальных кристаллов гармоническое приближение не является точным. Фактически изменение частот нормальных мод при увеличении равновесных векторов решетки от $\mathbf{R}$ до $(1+\varepsilon)\,\mathbf{R}$ удается выразить через коэффициенты ангармонических членов, входящих в разло-

---

[1]) Линейные по $\bar{\mathbf{u}}$ члены должны сокращаться, если только новые узлы $\mathbf{R}$ действительно отвечают равновесной конфигурации кристалла.

[2]) Мы по-прежнему считаем кристалл настолько симметричным, что с изменением температуры все его линейные размеры меняются одинаковым образом. В кристаллах с некубической симметрией коэффициенты расширения зависят от направления. Мы пользуемся модулем всестороннего сжатия B, определяемым как $B = -V\,(\partial P/\partial V)_T$ [формула (2.35)].

жение потенциальной энергии [1]) относительно положений равновесия **R**. Таким образом, результаты измерений коэффициента теплового расширения позволяют получить информацию о величине ангармонических поправок к энергии.

ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ. ПАРАМЕТР ГРЮНАЙЗЕНА

Установив, что фононные частоты реального кристалла зависят от равновесного объема, мы можем продолжить наш анализ уравнения состояния (25.7). Подставляя выражение (25.7) для P в формулу (25.12), находим, что коэффициент теплового расширения может быть записан следующим образом:

$$\alpha = \frac{1}{3B} \sum_{\mathbf{k}s} \left(-\frac{\partial}{\partial V} \hbar\omega_{\mathbf{k}s} \right) \frac{\partial}{\partial T} n_s(\mathbf{k}), \tag{25.15}$$

где $n_s(\mathbf{k}) = [e^{\beta\hbar\omega_s(\mathbf{k})} - 1]^{-1}$. Сравнение с формулой (23.12) для удельной теплоемкости, которую можно записать в виде

$$c_v = \sum_{\mathbf{k}s} \frac{\hbar\omega_s(\mathbf{k})}{V} \frac{\partial}{\partial T} n_s(\mathbf{k}), \tag{25.16}$$

показывает, что коэффициент теплового расширения α допускает следующее представление.

Определим вначале величину

$$c_{vs}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar\omega_s(\mathbf{k})}{V} \frac{\partial}{\partial T} n_s(\mathbf{k}), \tag{25.17}$$

которая представляет собой вклад в удельную теплоемкость за счет нормальной моды $\mathbf{k}$, s. Далее, определим величину $\gamma_{\mathbf{k}s}$, называемую *параметром Грюнайзена* для моды $\mathbf{k}s$, как отрицательную логарифмическую производную частоты этой моды по объему, т. е.

$$\gamma_{\mathbf{k}s} = -\frac{V}{\omega_s(\mathbf{k})} \frac{\partial\omega_s(\mathbf{k})}{\partial V} = -\frac{\partial(\ln\omega_s(\mathbf{k}))}{\partial(\ln V)}. \tag{25.18}$$

Наконец, определим полный *параметр Грюнайзена*:

$$\gamma = \frac{\sum_{\mathbf{k},s} \gamma_{\mathbf{k}s} c_{vs}(\mathbf{k})}{\sum_{\mathbf{k},s} c_{vs}(\mathbf{k})}. \tag{25.19}$$

Он представляет собой взвешенное среднее величин $\gamma_{\mathbf{k}s}$, в котором вклад каждой нормальной моды берется с весом, равным ее вкладу в удельную теплоемкость. Пользуясь данным определением, можно записать выражение (25.15) в весьма простой форме:

$$\alpha = \frac{\gamma c_v}{3B}. \tag{25.20}$$

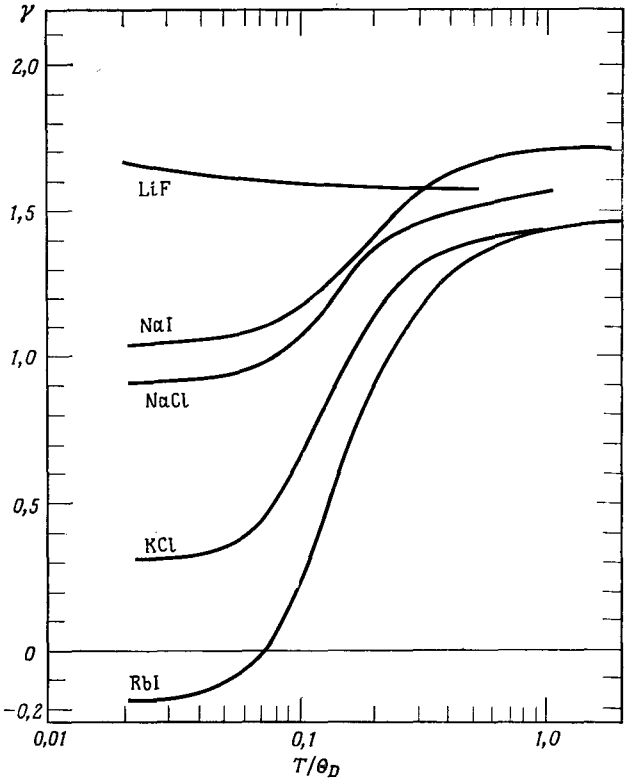
Коэффициент теплового расширения представлен в таком довольно необычном виде в связи с тем, что в простейших моделях зависимость частот нормальных мод от объема содержится в одинаковом для всех мод множителе и поэтому величины $\gamma_{\mathbf{k}s}$ совпадают для всех нормальных мод. В этих условиях

[1]) См. задачу 4.

формула (25.15) непосредственно сводится к формуле (25.20) без всяких промежуточных определений. В модели Дебая, например, все частоты нормальных мод меняются линейно при изменении частоты обрезания ω_D, поэтому

$$\gamma_{ks} = -\frac{\partial (\ln \omega_D)}{\partial (\ln V)}. \qquad (25.21)$$

Модуль всестороннего сжатия, входящий в знаменатель выражения (25.20), очень слабо зависит от температуры [1]), поэтому все теории, в которых пара-



Фиг. 25.1. Зависимость параметра Грюнайзена от величины T/Θ_D для некоторых щелочно-галоидных кристаллов. (Из работы [2].)

метры γ_{ks} считаются постоянными, предсказывают, что коэффициент теплового расширения должен иметь такую же зависимость от температуры, как и удельная теплоемкость. В частности, он должен приближаться к постоянному значению при температурах, больших по сравнению с Θ_D, и должен стремиться к нулю пропорционально T^3 при $T \to 0$.

Такое поведение в предельных случаях сохраняется и в общей формуле (25.20). В реальном твердом теле величины γ_{ks} не одинаковы для всех нормальных мод, поэтому параметр γ зависит от температуры. Тем не менее из выражения (25.19) следует, что при $T \to 0$ параметр γ стремится к постоянному значению; он стремится также к (другому) предельному значению при температу-

[1]) Поскольку величина B допускает непосредственное измерение, можно учесть ее слабую зависимость от температуры.

рах, больших по сравнению с Θ_D. Таким образом, даже в общем случае зависимость коэффициента теплового расширения от температуры в двух предельных случаях имеет вид

$$\begin{aligned} &\alpha \sim T^3, && T \to 0; \\ &\alpha \sim \text{const}, && T \gg \Theta_D. \end{aligned} \tag{25.22}$$

Параметры Грюнайзена для ряда веществ и их изменение с температурой приведены в табл. 25.1 и показаны на фиг. 25.1.

Таблица 25.1

Коэффициенты линейного расширения[a]) и параметры Грюнайзена для некоторых щелочно-галоидных кристаллов

T, К		LiF	NaCl	NaI	KCl	KBr	KI	RbI	CsBr
0	α	0	0	0	0	0	0	0	0
	γ	1,70	0,90	1,04	0,32	0,29	0,28	—0,18	2,0
20	α	0,063	0,62	5,1	0,74	2,23	4,5	6,0	10,0
	γ	1,60	0,96	1,22	0,53	0,74	0,79	0,85	—
65	α	3,6	15,8	27,3	17,5	22,5	26,0	28,0	35,2
	γ	1,59	1,39	1,64	1,30	1,42	1,35	1,35	—
283	α	32,9	39,5	45,1	36,9	38,5	40,9	39,2	47,1
	γ	1,58	1,57	1,71	1,45	1,49	1,47	—	2,0

[a]) Значения коэффициента линейного расширения α даны в единицах 10^{-6} К$^{-1}$. Данные взяты из статьи Уайта [2].

ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

Выше мы предполагали, что твердое тело имеет только ионные степени свободы, т. е. является диэлектриком. Для металла влияние дополнительных электронных степеней свободы можно учесть по формуле (25.12). И в этом случае модуль всестороннего сжатия очень слабо зависит от температуры и может быть заменен его значением при $T = 0$. Для грубой оценки электронного вклада в $(\partial P/\partial T)_V$ мы просто добавим к вкладу колебаний решетки соответствующую величину для газа свободных электронов. Поскольку уравнение состояния газа свободных электронов [см. (2.101)] имеет вид [1])

$$P = \frac{2}{3}\frac{U}{V}, \tag{25.23}$$

отсюда следует, что

$$\left(\frac{\partial P^{\mathrm{el}}}{\partial T}\right)_V = \frac{2}{3} c_v^{\mathrm{el}}, \tag{25.24}$$

а коэффициент теплового расширения описывается выражением

$$\alpha = \frac{1}{3B}\left(\gamma c_v^{\mathrm{ion}} + \frac{2}{3} c_v^{\mathrm{el}}\right). \tag{25.25}$$

[1]) Формула (25.23) верна для электронного газа с квадратичным законом дисперсии, у которого плотность состояний пропорциональна $\mathscr{E}^{1/2}$. В общем случае столь простое соотношение между энергией U и давлением P отсутствует. — *Прим. ред*

Так как параметр Грюнайзена обычно имеет порядок единицы, электронный вклад в температурную зависимость коэффициента расширения существен лишь при температурах, при которых электронный вклад в удельную теплоемкость сравним с вкладом ионов, т. е. при температурах порядка 10К и ниже [см. (23.30)] [1]). Следовательно, наиболее важное предсказываемое различие между тепловым расширением металлов и диэлектриков заключается в том, что в металлах при очень низких температурах коэффициент α должен убывать как T, а в диэлектриках — как T^3. Такое поведение подтверждается экспериментом [2]).

Типичные значения коэффициента теплового расширения для металлов приведены в табл. 25.2.

Таблица 25.2

Коэффициенты линейного расширения некоторых металлов при комнатной температуре

Металл	Коэффициент [a])	Металл	Коэффициент [a])
Li	45	Ca	22,5
Na	71	Ba	18
K	83	Nb	7,1
Rb	66	Fe	11,7
Cs	97	Zn	61 ($\parallel$)
Cu	17,0		14 ($\perp$)
Ag	18,9	Al	23,6
Au	13,9	In	—7,5 ($\parallel$)
Be	9,4 ($\parallel$)		50 ($\perp$)
	11,7 ($\perp$)	Pb	28,8
Mg	25,7 ($\parallel$)	Ir	6,5
	24,3 ($\perp$)		

[a]) В единицах 10^{-6} К$^{-1}$. Для некубических кристаллов по отдельности указаны коэффициенты расширения в направлении оси наивысшей симметрии и перпендикулярно ей.
Данные взяты из книги Пирсона [4].

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ РЕШЕТКИ. ОБЩИЙ ПОДХОД

Как уже отмечалось в гл. 22 и 23, тепловая энергия может содержаться в колебательных нормальных модах кристалла. Эти моды представляют собой упругие волны, поэтому соответствующий волновой пакет из нормальных мод может обусловливать распространение тепловой энергии по решетке ионов, подобное распространению импульса по натянутой упругой струне, которую дернули на одном конце. При низких температурах критическое значение имеет тот факт, что разрешенные энергии нормальных мод квантованы, поэтому гораздо удобнее описывать подобную передачу энергии с помощью представления о фононах. В фононной картине для описания передачи энергии считают, что фонон локализован в некоторой области пространства, которая мала по сравнению с макроскопическими размерами кристалла, но велика по сравнению с расстояниями между ионами. Поскольку отдельной нормальной моде с определенным волновым вектором $\mathbf{k}$ соответствует движение ионов во всем кристалле, подобное локализованное возмущение кристалла не может быть описано как

[1]) Разумеется, электроны будут давать значительный вклад в модуль всестороннего сжатия (почти не зависящий от температуры). См. т. 1, стр. 52—53.
[2]) См. статьи Уайта [2] и Андреса [3].

состояние с одним фононом с волновым вектором $\mathbf{k}$. Однако, образуя суперпозицию таких состояний кристалла, в каждом из которых возбуждена всего одна нормальная мода с волновым вектором из некоторой малой окрестности $\Delta\mathbf{k}$ вокруг $\mathbf{k}$, можно построить локализованные фононоподобные возмущения. Обоснование перехода от волнового представления к представлению о частицах основывается на свойствах волновых пакетов. Не вдаваясь в детали математической теории волновых пакетов (сравнительно мало способствующие пониманию физики дела), подчеркнем аналогию со случаем электронов [1]) и позволим себе ту же вольность с фононами: пожертвовав некоторой точностью в задании волнового вектора фонона, мы можем построить фононные волновые функции [2]), локализованные с точностью до $\Delta x \approx 1/\Delta k$.

В идеально гармоническом кристалле фононные состояния являются стационарными. Поэтому если установилось какое-то распределение фононов, отвечающее ненулевому потоку тепла (например, из-за избытка фононов с направленными в одну сторону групповыми скоростями), то это распределение не будет меняться с течением времени, так что поток тепла никогда не затухнет. *Идеально гармонический кристалл имел бы бесконечную теплопроводность* [3]).

Теплопроводность реальных диэлектриков [4]) не бесконечна по ряду обстоятельств.

1. Неизбежные несовершенства решетки, примеси, изотопические неоднородности и т. п. (гл. 30), всегда присутствующие в реальных кристаллах, играют роль рассеивающих центров для фононов и служат препятствиями тепловому потоку.

2. Даже в совершенном чистом кристалле фононы обязательно сталкиваются с поверхностью образца, что также ограничивает тепловой поток.

3. Даже в совершенном чистом бесконечном кристалле стационарные состояния гармонического гамильтониана представляют собой всего лишь приближенные стационарные состояния полного ангармонического гамильтониана, поэтому состояние с определенной совокупностью фононных чисел заполнения не будет оставаться неизменным с течением времени.

В настоящем обсуждении нас интересует в основном последняя из перечисленных причин, поскольку это единственный внутренне присущий всем телам механизм теплового сопротивления, от которого в принципе невозможно избавиться, переходя к более совершенным кристаллам и увеличивая их размеры.

Обычно при расчете эффекта ангармоничности принято рассматривать ангармонические поправки к гармоническому гамильтониану H_0 как возмуще-

---

[1]) См. т. 1, стр. 63 и 219. Ситуация здесь совершенно аналогична той, с которой мы уже встречались при переходе от квантового описания электронов к классической картине *локализованных частиц*. Перенос энергии тепловым потоком можно рассматривать совершенно так же, как и перенос заряда электрическим током. Носителями теперь служат фононы, а величина, переносимая каждым фононом, есть его энергия $\hbar\omega_s(\mathbf{k})$.

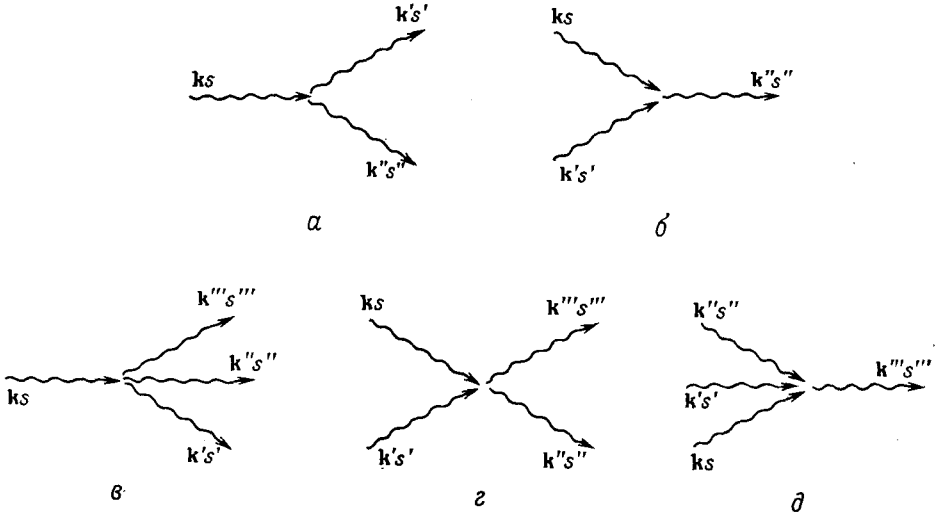
[2]) Обратите внимание, что если мы хотим приписать фонону волновой вектор с обычными свойствами, то неопределенность волнового вектора должна быть малой по сравнению с размерами зоны Бриллюэна. Так как размеры зоны имеют порядок обратной постоянной решетки, величина Δx должна быть большой по сравнению с межатомными расстояниями и, как легко догадаться, фононы не могут быть локализованы на микроскопическом промежутке.

[3]) Здесь мы имеем полную аналогию с тем фактом, что в идеально периодическом потенциале (без дефектов или колебаний решетки) электропроводность, обусловленная движением электронов, была бы бесконечно большой (см. т. 1, стр. 147).

[4]) Мы говорим о диэлектриках, хотя наши замечания применимы и к ионному вкладу в теплопроводность металлов. Последний, однако, обычно маскируется электронным вкладом, который на один или два порядка величины больше.

ния, которые вызывают переходы от одного гармонического собственного состояния к другому, т. е. приводят к рождению, уничтожению или рассеянию фононов. Таким образом, ангармоническая часть ионного взаимодействия играет в теории переноса тепла в диэлектриках такую же роль, какую играют примеси или электрон-фононное взаимодействие в теории переноса заряда в металлах.

Если ангармонические члены малы [1]) по сравнению с гармонической частью гамильтониана, то связанные с ними эффекты могут быть рассчитаны по теории



Фиг. 25.2. Процессы, отвечающие в низшем порядке теории возмущений ангармоническим членам третьего и четвертого порядка.

а — кубический процесс: один фонон распадается на два.
б — кубический процесс: два фонона сливаются в один.
в — процесс четвертого порядка: один фонон распадается на три.
г — процесс четвертого порядка: два фонона превращаются в два других (фонон-фононное рассеяние).
д — процесс четвертого порядка: три фонона сливаются в один.

возмущений; именно так обычно и поступают. Можно показать (приложение II), что в низшем порядке теории возмущений ангармонический член степени n по ионным смещениям $\mathbf{u}$ вызывает переходы между двумя собственными состояниями гармонического гамильтониана, у которых отличны в точности n фононных чисел заполнения. Таким образом, кубический ангармонический член может вызвать переходы, которые можно охарактеризовать следующим образом:

1. Фононные числа заполнения начального и конечного состояния совпадают, за исключением следующих изменений: $n_{\mathbf{k}s} \to n_{\mathbf{k}s} - 1$, $n_{\mathbf{k}'s'} \to n_{\mathbf{k}'s'} + 1$ и $n_{\mathbf{k}''s''} \to n_{\mathbf{k}''s''} + 1$. Очевидно, такой переход можно рассматривать как событие, в котором фонон s-й ветви с волновым вектором $\mathbf{k}$ распадается на два фонона с волновыми векторами $\mathbf{k}'$ и $\mathbf{k}''$ и номерами ветвей s' и s''.

2. Фононные числа заполнения начального и конечного состояния совпадают, за исключением следующих изменений: $n_{\mathbf{k}s} \to n_{\mathbf{k}s} - 1$, $n_{\mathbf{k}'s'} \to n_{\mathbf{k}'s'} - 1$ и $n_{\mathbf{k}''s''} \to n_{\mathbf{k}''s''} + 1$. Подобный переход можно считать событием, в котором два фонона с волновыми векторами $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$ и номерами ветвей s и s' сливаются, образуя один фонон ветви s'' с волновым вектором $\mathbf{k}''$.

Часто такие процессы изображают схематически (фиг. 25.2).

[1]) Некоторым указанием на малость этих членов служит то обстоятельство, что при рассеянии нейтронов на кристалле хорошо различимы однофононные максимумы (см. гл. 24).

Два других процесса, обусловленных кубическими членами, которые также можно себе представить (исчезновение трех фононов или рождение трех новых фононов), запрещены законом сохранения энергии. Поскольку полная энергия трех фононов должна быть положительной, энергия терялась бы при уничтожении трех фононов и возникала бы «из ничего» при рождении трех фононов.

Сходным образом члены четвертого порядка могут давать переходы, допускающие простое описание как распад одного фонона на три, слияние трех в один и замена двух фононов одного типа на два других (см. фиг. 25.2).

Ангармонические члены более высокого порядка также приводят к переходам, но в предположении о малых колебаниях наиболее важными должны быть члены третьего и четвертого порядка. Часто рассматривают лишь переходы, вызываемые кубическими членами. Однако, как мы уже отмечали, законы сохранения во многих случаях налагают очень жесткие ограничения на процессы, отвечающие кубическим членам. В результате, хотя члены четвертого порядка и меньше кубических, число разрешенных кубических процессов оказывается столь малым, что процессы обоих типов могут давать сравнимую частоту переходов.

При последующем обсуждении мы не пользуемся никакими конкретными характеристиками ангармонических членов, за исключением тех их свойств, которые выражаются законами сохранения энергии и квазиимпульса [1]). Если фононные числа заполнения были равны $n_{\mathbf{k}s}$ до перехода и стали равны $n'_{\mathbf{k}s}$ после него, то из закона сохранения энергии вытекает требование

$$\sum \hbar\omega_s(\mathbf{k})\, n_{\mathbf{k}s} = \sum \hbar\omega_s(\mathbf{k})\, n'_{\mathbf{k}s}, \tag{25.26}$$

а закон сохранения квазиимпульса дает

$$\sum \mathbf{k} n_{\mathbf{k}s} = \sum \mathbf{k} n'_{\mathbf{k}s} + \mathbf{K}, \tag{25.27}$$

где $\mathbf{K}$ — произвольный вектор обратной решетки.

Подобные переходы обычно называют «столкновениями», чтобы подчеркнуть аналогию с электронными явлениями переноса. Отметим, однако, что в случае фононов к «столкновениям» относят также процессы, в которых один фонон распадается на несколько, несколько фононов сливаются в один и т. п., т. е. процессы, допускаемые теорией с несохранением суммарного числа фононов. Если справедливо предположение о малости колебаний и ангармонические члены более высокого порядка несущественны, то в каждом отдельном «столкновении» принимает участие лишь небольшое число фононов. Поэтому перенос энергии фононами можно рассматривать с помощью уравнения Больцмана (гл. 16) со столкновительными членами, описывающими те процессы, в которых фононы могут рассеиваться со значительной вероятностью. В более элементарной качественной теории можно воспользоваться даже единым фононным временем релаксации τ, определяющим вероятность того, что за единицу времени фонон испытает столкновение одного из возможных типов [2]).

---

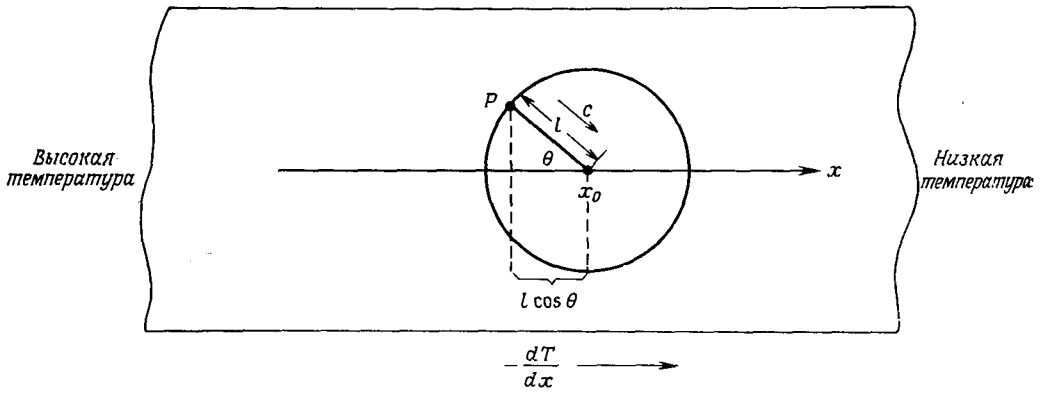
[1]) См. соотношение (H.18). Подробный анализ закона сохранения квазиимпульса дан в приложении H. См. также стр. 99.

[2]) Эта величина совершенно аналогична электронному времени релаксации, введенному при обсуждении модели Друде. Последующие рассуждения во многом напоминают рассуждения, проведенные при рассмотрении электронов; различие заключается лишь в том, что фононы не имеют заряда (отсутствует термоэлектрическое поле), плотность числа фононов зависит от температуры и число фононов может не сохраняться, в особенности на концах образца.

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ РЕШЕТКИ. ЭЛЕМЕНТАРНАЯ КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ

Мы не станем подробно излагать здесь теорию теплопроводности решетки, основанную на уравнении Больцмана для фононов, а обсудим вместо этого важнейшие физические особенности задачи. Для этого воспользуемся элементарным приближением времени релаксации, аналогичным тому, которое применялось при обсуждении электронных явлений переноса в металлах в гл. 1 и 2.

Для простоты мы по-прежнему рассматриваем лишь моноатомные решетки Бравэ, у которых фононный спектр содержит лишь акустические ветви. Поскольку нас интересуют главным образом качественные особенности теплопроводности, а не точные результаты, мы будем также пользоваться, когда это удобно, дебаевским приближением, считая, что закон дисперсии для фононов всех трех акустических ветвей имеет вид $\omega = ck$.



Фиг. 25.3. Перенос тепла фононами при наличии постоянного градиента температуры вдоль оси x.

Поток тепла в точке x_0 обусловливается фононами, испытавшими последнее столкновение в среднем на расстоянии $\ell = c\tau$ от x_0. Фононы, скорость которых в точке x_0 составляет угол θ с осью x, испытали последнее столкновение в точке P, расположенной на расстоянии $\ell \cos\theta$ выше по градиенту температуры, и поэтому переносимая ими плотность энергии равна $u(x_0 - \ell \cos\theta)$, а компонента скорости вдоль оси x равна $c\cos\theta$. Полный поток тепла пропорционален произведению этих величин, усредненному по телесному углу.

Предположим, что вдоль оси x в кристалле диэлектрика приложен небольшой градиент температуры (фиг. 25.3). Как и в модели Друде (см. т. 1, стр. 21), мы считаем, что локальное термодинамическое равновесие поддерживается просто благодаря столкновениям. Фононы, испытавшие столкновение в точке x, вносят в неравновесную плотность энергии вклад, пропорциональный равновесной плотности энергии при температуре $T(x)$, т. е. $u(x) = u^{\text{eq}}[T(x)]$. Каждый фонон в данной точке дает вклад в плотность теплового потока в направлении x, равный произведению x-компоненты его скорости на его вклад в плотность энергии [1]). Однако средний вклад фонона в плотность энергии зависит от положения точки его последнего столкновения. Поэтому существует корреляция между тем, откуда пришел фонон (т. е. направлением его скорости), и его вкладом в среднюю плотность энергии; в результате суммарный поток тепла оказывается отличным от нуля.

[1]) Более подробно эта процедура была описана при совершенно аналогичном выводе электронного вклада в теплопроводность металлов (см. т. 1, стр. 35—37).

Для вычисления потока тепла необходимо усреднить произведение плотности энергии на x-компоненту скорости по всем точкам, где фонон мог испытать последнее столкновение. Предполагая в духе модели Друде, что это столкновение происходило на расстоянии $\ell = c\tau$ от точки x (в которой мы вычисляем поток тепла) в направлении, составляющем угол θ с осью x (см. фиг. 25.3), находим

$$j = \langle c_x u\,(x_0 - \ell\cos\theta)\rangle_\theta = \int_0^\pi c\cos\theta u\,(x_0 - \ell\cos\theta)\,\frac{2\pi\,d\theta}{4\pi}\sin\theta = \frac{1}{2}\int_{-1}^{1}\mu\,d\mu c u\,(x_0 - \ell\mu). \quad (25.28)$$

В линейном порядке по градиенту температуры тогда имеем

$$j = -c\ell\,\frac{\partial u}{\partial x}\cdot\frac{1}{2}\int_{-1}^{1}\mu^2\,d\mu = \frac{1}{3}c\ell\,\frac{\partial u}{\partial T}\left(-\frac{\partial T}{\partial x}\right), \quad (25.29)$$

или

$$j = \varkappa\left(-\frac{\partial T}{\partial x}\right), \quad (25.30)$$

где теплопроводность $\varkappa$ определяется выражением

$$\varkappa = \frac{1}{3}c_v c\ell = \frac{1}{3}c_v c^2\tau. \quad (25.31)$$

Здесь c_v — удельная теплоемкость фононов. Это одна из величин, определяющих зависимость теплопроводности $\varkappa$ от температуры. Другой такой величиной [1]) служит фононная частота столкновений τ^{-1}. Мы уже анализировали зависимость $c_v(T)$ в гл. 23; что же касается зависимости τ^{-1} от температуры, то этот вопрос оказался весьма тонким и сложным — потребовалось много лет, чтобы в нем была достигнута полная ясность. Характер возникающих задач зависит от того, рассматриваем ли мы высокотемпературный ($T \gg \Theta_D$) или низкотемпературный ($T \ll \Theta_D$) режим.

Случай 1 ($T \gg \Theta_D$). При высоких температурах полное число фононов в кристалле пропорционально T, поскольку выражение для равновесных тепловых чисел заполнения приближенно можно представить в виде

$$n_s(\mathbf{k}) = \frac{1}{e^{\hbar\omega_s(\mathbf{k})/k_BT} - 1} \approx \frac{k_BT}{\hbar\omega_s(\mathbf{k})}. \quad (25.32)$$

Вероятность рассеяния отдельного фонона, вносящего вклад в тепловой поток, тем выше, чем больше число других фононов, на которых он может рассеяться, поэтому время релаксации должно падать с повышением температуры. Кроме того, поскольку при высоких температурах удельная теплоемкость подчиняется закону Дюлонга и Пти и не зависит от температуры, следует ожидать, что и теплопроводность будет падать с повышением температуры в пределе высоких температур.

Это подтверждается экспериментом. Теплопроводность обычно спадает по закону

$$\varkappa \sim \frac{1}{T^x}, \quad (25.33)$$

[1]) В модели Дебая скорость фононов c не зависит от температуры. Даже в более точной модели, где c^2 заменяется некоторым средним значением, это не дает заметного вклада в зависимость теплопроводности $\varkappa$ от температуры в отличие от классического газа, для которого $c^2 \sim k_BT$.

где значение x лежит между 1 и 2. Точная теория степенного закона довольно сложна, поскольку приходится учитывать конкуренцию между процессами рассеяния, отвечающими ангармоническим членам третьего и четвертого порядка [1]). Это как раз тот случай, когда процессы, отвечающие кубическим членам, столь жестко ограничены законами сохранения, что вклад от них становится сравнимым с вкладом от членов четвертого порядка; последние члены слабее, но зато разрешено гораздо большее число таких процессов.

Случай 2. ($T \ll \Theta_D$). При любой температуре T в достаточном числе присутствуют лишь фононы, энергии которых сравнимы с $k_B T$ или меньше этой величины. В частности, при $T \ll \Theta_D$ фононы будут иметь частоты $\omega_s(\mathbf{k}) \ll \omega_D$ и волновые векторы $k \ll k_D$. Помня об этом, рассмотрим какое-либо столкновение фононов, обусловленное ангармоническими членами третьего или четвертого порядка. Поскольку в нем участвует лишь небольшое число фононов, их суммарная энергия и суммарный квазиимпульс должны быть малыми по сравнению с $\hbar\omega_D$ и k_D. Так как энергия в столкновении сохраняется, суммарная энергия фононов после столкновения по-прежнему должна быть малой по сравнению с $\hbar\omega_D$. Это возможно лишь в том случае, если волновой вектор каждого фонона, а следовательно, и их суммарный волновой вектор малы по сравнению с k_D. Однако начальный и конечный суммарные волновые векторы могут быть малы по сравнению с вектором k_D (который сравним по величине с векторами обратной решетки) только в том случае, если аддитивный вектор **K** обратной решетки, входящий в закон сохранения квазиимпульса, равен нулю. Итак, при очень низких температурах с достаточной вероятностью могут происходить только те столкновения, при которых суммарный квазиимпульс сохраняется строго, а не с точностью до аддитивного произвольного вектора обратной решетки.

Этот очень важный вывод иногда формулируют как утверждение о различии между *нормальными* процессами и процессами *переброса*. Нормальный процесс есть такое фононное столкновение, в котором суммарные начальный и конечный квазиимпульсы строго равны друг другу; в процессе переброса они отличаются на ненулевой вектор обратной решетки. Очевидно, подобное различие зависит от того, какую примитивную ячейку мы выбрали для задания волнового вектора фонона (фиг. 25.4). В качестве такой ячейки почти всегда берут первую зону Бриллюэна [2]). Иногда влияние низких температур на сохранение квазиимпульса выражают вкратце утверждением, что *при достаточно низких температурах единственными процессами рассеяния, происходящими с заметной частотой, являются нормальные процессы, поскольку процессы переброса «вымерзают»*.

Вымерзание процессов переброса имеет критическое значение для низкотемпературной теплопроводности. Если имеют место лишь нормальные процессы, то должен сохраняться суммарный волновой вектор:

$$\sum_s \sum_{\text{1-я зона Бриллюэна}} \mathbf{k} n_s(\mathbf{k}). \tag{25.34}$$

---

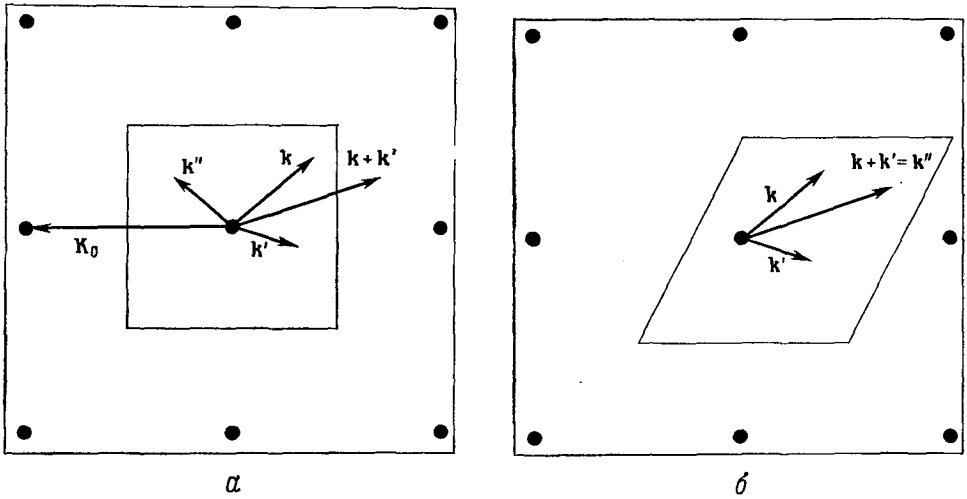
[1]) См., например, статью Херринга [5] и цитированные в ней работы.

[2]) Чтобы представление о вымерзании процессов переброса давало однозначное описание уменьшения при низких температурах частоты тех столкновений, в которых к суммарному квазиимпульсу добавляется вектор обратной решетки, выбранная примитивная ячейка должна удовлетворять определенным условиям. Именно, она должна содержать столь большую окрестность точки $\mathbf{k} = 0$, чтобы в нее попали все волновые векторы $\mathbf{k}$, для которых значение $\hbar\omega_s(\mathbf{k})$ велико по сравнению с $k_B T$. Первая зона Бриллюэна, очевидно, обладает этим свойством.

Однако в термодинамически равновесном состоянии со средними числами заполнения n_s^* фононов

$$n_s(\mathbf{k}) = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_s(\mathbf{k})} - 1} \tag{25.35}$$

суммарный волновой вектор фононов (25.34) равен нулю, так как $\omega_s(-\mathbf{k}) = \omega_s(\mathbf{k})$. Поэтому, если в начальном состоянии распределение фононов имело отличный от нуля суммарный импульс, то нормальные столкновения не могут



Фиг. 25.4. Процесс переброса (показан для двумерной квадратной решетки).

Черными кружками изображены точки обратной решетки, область в форме квадрата на фиг. *а* представляет собой первую зону Бриллюэна, а параллелограмм на фиг. *б* — другую примитивную ячейку. Закон сохранения квазиимпульса разрешает двум фононам с волновыми векторами $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$ слиться в один фонон с волновым вектором $\mathbf{k}''$. Если все волновые векторы фононов помещены в первой зоне Бриллюэна, то вектор $\mathbf{k}''$ отличается от вектора $\mathbf{k} + \mathbf{k}'$ на не равный нулю вектор $\mathbf{K}_0$ обратной решетки: такой процесс представляет собой процесс переброса. Если, однако, указать все волновые векторы в примитивной ячейке, изображенной на фиг. *б*, то $\mathbf{k}'' = \mathbf{k} + \mathbf{k}'$ и процесс оказывается нормальным. После задания примитивной ячейки, в которой следует указывать волновые векторы фононов, деление на процессы переброса и нормальные процессы становится однозначным, поскольку в такой ячейке каждый фононный уровень имеет вполне определенный волновой вектор, и суммы волновых векторов в начальном и конечном состояниях определены однозначно. Мы имеем нормальный процесс, если эти две суммы совпадают, и процесс переброса, если они отличаются на не равный нулю вектор обратной решетки. Однако, переходя к другой примитивной ячейке, можно сделать часть процессов переброса нормальными, и наоборот. (*Обратите внимание*, что векторы $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$ на *а* и *б* одни и те же.)

привести к установлению полного термодинамического равновесия *даже в отсутствие градиента температуры*. Фактически можно показать [1]), что в отсутствие градиента температуры фононная функция распределения за счет столкновений, сохраняющих квазиимпульс, будет релаксировать к стационарному выражению

$$n_s^{\mathbf{w}}(\mathbf{k}) = \frac{1}{e^{\beta(\hbar\omega_s(\mathbf{k}) - \mathbf{w}\cdot\mathbf{k})} - 1}, \tag{25.36}$$

[1]) Выражение (25.36) можно получить, исходя из уравнения Больцмана для фононов; см., например, гл. VIII в книге Займана [6]. Приводить его вывод здесь мы не станем, поскольку результат, который мы хотим получить, исходя из него, представляется интуитивно вполне правдоподобным. Если стационарная функция распределения отвечает ненулевому полному квазиимпульсу, то это приводит к нарушению симметрии, в силу которой тепловой поток обращается в нуль. Тогда, пренебрегая возможностью случайных сокращений, можно утверждать, что тепловой поток будет отличен от нуля. Аналогичная ситуация возникает в теории электропроводности металлов при низких температурах. См. стр. 153—154.

где w — постоянная, определяемая из условия, чтобы величина

$$\sum \mathbf{k} n_s^{\mathbf{w}}(\mathbf{k}) \tag{25.37}$$

была равна начальному квазиимпульсу всех фононов.

Видно, что функция распределения (25.36) не симметрична по $\mathbf{k}$ и, вообще говоря, приводит к ненулевой плотности теплового потока [1]):

$$\mathbf{j}^{\text{th}} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}s} \hbar\omega_s(\mathbf{k}) \frac{\partial\omega_s(\mathbf{k})}{\partial\mathbf{k}} n_s^{\mathbf{w}}(\mathbf{k}) \neq 0. \tag{25.38}$$

Это равносильно утверждению, что *в отсутствие процессов переброса диэлектрический кристалл имеет бесконечно большую теплопроводность* [2]).

Теплопроводность совершенного бесконечного ангармонического кристалла конечна при низких температурах лишь из-за того, что и в этих условиях имеется небольшая вероятность осуществления нарушающих закон сохранения квазиимпульса процессов переброса, которые уменьшают тепловой поток. Поскольку изменение суммарного квазиимпульса в процессе переброса равно отличному от нуля вектору обратной решетки (имеющему величину порядка k_D), это означает, что квазиимпульс по крайней мере одного из фононов, участвующих в процессе переброса третьего или четвертого порядка, не мал по сравнению с k_D. Такой фонон будет обладать энергией, не малой по сравнению с $\hbar\omega_D$. Отсюда в соответствии с законом сохранения энергии следует, что до начала столкновения присутствовал по меньшей мере один фонон с энергией, не малой по сравнению с $\hbar\omega_D$. Когда температура T мала по сравнению с Θ_D, среднее. число таких фононов есть

$$n_s(\mathbf{k}) = \frac{1}{e^{\hbar\omega_s(\mathbf{k})/k_B T} - 1} \approx \frac{1}{e^{\Theta_D/T} - 1} \approx e^{-\Theta_D/T}. \tag{25.39}$$

Поэтому с понижением температуры число фононов, способных принять участие в процессах переброса, спадает по экспоненте. Без процессов переброса теплопроводность имела бы бесконечно большую величину. Следовательно, можно ожидать, что при температурах гораздо ниже Θ_D эффективное время релаксации, входящее в теплопроводность, должно изменяться следующим образом:

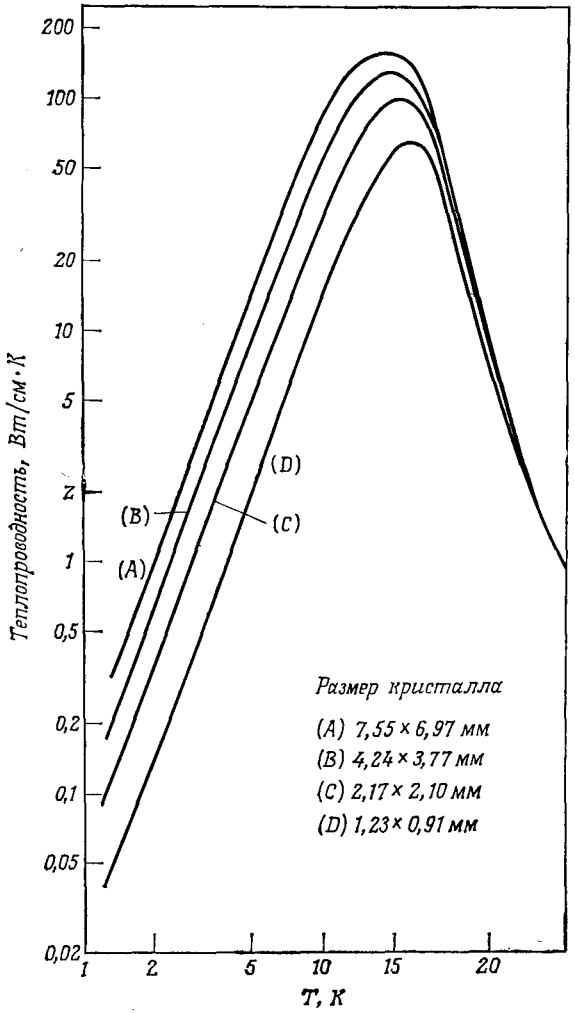
$$\tau \sim e^{T_0/T}, \tag{25.40}$$

где T_0 — температура порядка Θ_D. Точное определение величины T_0 требует весьма сложного анализа, позволяющего также найти предэкспоненциальный множитель, равный сумме различных степеней T. Все они, однако, представля-

---

[1]) В кристаллах с кубической симметрией этот поток параллелен вектору суммарного квазиимпульса; в общем же случае его направление незначительно отличается от направления суммарного квазиимпульса.

[2]) В проведенном рассмотрении неявно учтено, что фононы могут появляться и исчезать на концах образца. Это становится ясным, если попытаться применить те же рассуждения к разреженному классическому газу, в котором столкновения сохраняют истинный импульс. Такой газ, помещенный в длинный цилиндрический сосуд, не имеет бесконечной теплопроводности. Наши рассуждения оказываются в этом случае несправедливыми потому, что газ не может проникать через концы сосуда, поэтому молекулы накапливаются на его концах и возникают диффузионные потоки, обращающие в нуль суммарный импульс. Хотя фононы способны отражаться от концов кристаллического образца, имеющего форму цилиндра, они могут также поглощаться на его концах, передавая свою энергию тепловым резервуарам. Поэтому мы вправе предполагать, что повсюду в образце существует стационарное распределение с неравным нулю суммарным квазиимпульсом. Тепловой поток в кристалле в отсутствие процессов переброса похож на перенос тепла путем конвекции в газе, текущем через открытый на концах цилиндр.



Фиг. 25.5. Теплопроводность изотопически чистых кристаллов LiF (По работе [9].)

Примерно ниже 10 К теплопроводность ограничена рассеянием на поверхности. Поэтому вся зависимость от температуры возникает исключительно за счет удельной теплоемкости, пропорциональной T^3, причем чем больше поперечное сечение образца, тем выше теплопроводность. С повышением температуры процессы переброса становятся менее редкими и теплопроводность, достигнув максимума, начинает уменьшаться. Максимум имеет место, когда длина свободного пробега, отвечающая фонон-фононному рассеянию, становится сравнимой с длиной свободного пробега, отвечающего рассеянию на поверхности. При дальнейшем росте температуры теплопроводность быстро падает, поскольку стремительно нарастает частота фонон-фононного рассеяния, а величина фононной теплоемкости стремится к постоянному значению.

ют собой лишь малые поправки к основному экспоненциальному поведению, качественный вид которого непосредственно определяется «вымерзанием» процессов переброса.

Когда температура достигает точки, где начинается экспоненциальный рост теплопроводности, последняя столь быстро возрастает с уменьшением температуры, что длина свободного пробега фонона вскоре становится сравнимой со средней длиной свободного пробега при рассеянии фононов на дефектах решетки и примесях или даже с длиной свободного пробега, характеризующей рассеяние фононов поверхностью конечного образца. Когда это происходит,

длина свободного пробега в формуле (25.31) перестает быть величиной, определяемой только ангармоническими членами, и ее следует заменить температурно-независимой длиной пробега, определяемой пространственным распределением дефектов или же размерами [1]) образца. Для температурной зависимости теплопроводности начинает выполняться тогда тот же закон, что и для теплоемкости, которая спадает пропорционально T^3 при температурах гораздо ниже Θ_D [2]).

Итак, поведение теплопроводности во всем диапазоне температур должно быть следующим. При очень низких температурах теплопроводность будет ограничиваться температурно-независимыми процессами рассеяния, определяемыми геометрией образца и чистотой вещества, из которого он изготовлен. Поэтому она будет расти пропорционально T^3 так же, как удельная теплоемкость. Рост продолжается до тех пор, пока не будет достигнута температура, при которой процессы переброса становятся столь частыми, что длина свободного пробега оказывается меньше не зависящей от температуры длины свободного пробега. В этой точке теплопроводность достигает максимума, а затем начинает очень быстро падать за счет множителя $e^{T_0/T}$, отражающего экспоненциальное возрастание частоты процессов переброса с повышением температуры. Уменьшение продолжается до температур гораздо выше Θ_D, но резкое экспоненциальное падение скоро заменяется медленным степенным убыванием — просто из-за того, что при высоких температурах велико число фононов, способных принять участие в процессе рассеяния (с перебросом).

На фиг. 25.5 показаны типичные экспериментальные кривые температурной зависимости теплопроводности, иллюстрирующие наши общие выводы.

ВТОРОЙ ЗВУК

Как мы уже имели случай заметить, существует аналогия между фононами в диэлектрике и молекулами в обычном классическом газе. Подобно молекулам газа, фононы могут обмениваться энергией и (квази)импульсом при столкновениях, а также переносить тепловую энергию от одной области к другой. Однако в отличие от молекул газа число фононов может не сохраняться в каждом отдельном столкновении или на поверхностях «резервуара», в котором они содержатся (в случае фононов таким «резервуаром» служит сам кристалл). Наконец, хотя при столкновениях между молекулами в газе импульс всегда сохраняется, квазиимпульс фононов сохраняется только в нормальных столкновениях, а поэтому сохранение квазиимпульса есть хороший закон сохранения, лишь пока температура достаточно низка, чтобы «вымерзли» процессы переброса. Сопоставление свойств классического и фононного газа дано в табл. 25.3.

Одно из наиболее поразительных явлений, наблюдаемых в обычном газе,— это звук, т. е. волновое колебательное возмущение локальной плотности молекул. Согласно элементарной кинетической теории, звук может распространяться в газе, когда выполняются следующие условия.

а) При столкновениях между молекулами сохраняются их число, энергия и импульс.

---

[1]) Этот режим называют пределом Казимира [7]. (Длина свободного пробега фонона, обусловленная рассеянием на дефектах, зависит от его квазиимпульса, а поэтому средняя длина свободного пробега фононов зависит от температуры; см. книгу Займана [6].— *Прим. ред.*)

[2]) Насколько полученный результат зависит от *кристаллического* строения, видно из экспериментов со стеклами и другими аморфными материалами, где при $T \leqslant 1$ К теплопроводность нарастает примерно как T^2. См. работу Зеллера и Пола [8].

Таблица 25.3

Сравнение классического газа и газа фононов

	Классический газ молекул	Газ фононов
Резервуар	Сосуд с непроницаемыми стенками	Кристалл — среда, в которой существуют фононы
Столкновения	Молекулы сталкиваются друг с другом и со стенками сосуда	Фононы сталкиваются друг с другом, с поверхностью кристалла и с примесями
Энергия сохраняется в столкновениях	Да	Да
(Квази) импульс сохраняется в столкновениях	Да (кроме столкновений со стенками)	Да (кроме столкновений с поверхностью и примесями), при выполнении условия $T \ll \Theta_D$, необходимого для «вымерзания» процессов переброса
Число частиц сохраняется в столкновениях	Да	Нет

б) Частота столкновений $1/\tau$ велика по сравнению с частотой звуковой волны $\nu = \omega/2\pi$:

$$\omega \ll 1/\tau. \tag{25.41}$$

В силу условия «б» столкновения происходят настолько быстро, что в каждый момент времени возникает локальное состояние термодинамического равновесия, в котором мгновенные локальные плотность, давление и температура связаны между собой равновесным уравнением состояния однородного газа. Законы сохранения (условие «а») существенны для установления такого равновесия. Особенно важен закон сохранения импульса, так как требуется, чтобы мгновенное локальное равновесное распределение имело отличный от нуля суммарный импульс (иногда при этом говорят о «локальном равновесии в движущейся системе отсчета»), без чего осцилляции не могли бы распространяться.

При рассмотрении вопроса о том, будет ли для фононного газа существовать аналог звука, следует учитывать, что газ фононов отличается от обычного газа в двух важных отношениях.

1. В столкновениях не сохраняется число фононов.

2. Квазиимпульс не сохраняется точно, хотя он и начинает сохраняться со все большей точностью при понижении температуры и «вымерзании» процессов переброса.

Первое замечание не вызывает серьезных трудностей. Отсутствие одного из законов сохранения отражает тот факт, что равновесная функция распределения фононов

$$\frac{1}{e^{\hbar\omega_s(\mathbf{k})/k_BT} - 1} \tag{25.42}$$

полностью определяется температурой, тогда как равновесная функция распределения в идеальном газе зависит и от температуры, и от плотности. Поскольку число переменных, необходимое для задания локального равновесия, в газе

фононов на единицу меньше, чем в классическом газе, для поддержания такого равновесия необходимо на единицу меньшее число законов сохранения.

Что касается закона сохранения импульса, то он совершенно необходим для распространения звука, а это означает, что частота $1/\tau_u$ процессов переброса, не сохраняющих квазиимпульс, должна быть малой по сравнению с частотой колебаний:

$$\frac{1}{\tau_u} \ll \omega. \tag{25.43}$$

Подобное условие не имеет аналога в теории звука в обычном газе. Кроме него по-прежнему должно выполняться условие (25.41), где теперь под временем релаксации следует понимать время τ_N, характеризующее нормальные столкновения, при которых сохраняется (квази)импульс:

$$\omega \ll \frac{1}{\tau_N} \tag{25.44}$$

Это условие отражает тот факт, что локальное термодинамическое равновесие должно устанавливаться за время, малое по сравнению с периодом колебаний. Объединяя условия (25.43) и (25.44), мы видим, что частота должна лежать внутри «окна»:

$$\frac{1}{\tau_u} \ll \omega \ll \frac{1}{\tau_N} \tag{25.45}$$

Следовательно, аналог звука в газе фононов существует лишь при очень низких температурах, когда частота нормальных столкновений значительно превосходит частоту столкновений с перебросами; при этом частота такого звука лежит между частотами столкновений указанных двух типов. Подобное явление, называемое *вторым звуком*, можно рассматривать как колебания локальной плотности числа фононов (аналогично тому, как обычный звук есть колебания локальной плотности молекул) или же как колебания локальной плотности энергии, что, возможно, более уместно в случае фононов (так как их основное свойство состоит в том, что они переносят энергию). Поскольку локально-равновесные плотность числа фононов в кристалле и их энергия однозначно определяются локальной температурой, второй звук должен проявляться как волновое колебание температуры. Условия для его наблюдения наиболее благоприятны в твердых телах с очень высокой изотопической чистотой (так как любое отклонение от идеальной решетки Бравэ, включая случайное присутствие ионов с иной изотопической массой, приводит к столкновениям, в которых не сохраняется квазиимпульс), а также с достаточно сильными ангармоническими членами (поскольку для поддержания локального термодинамического равновесия требуется высокая частота нормальных столкновений фононов). В силу этих соображений наиболее подходящими для наблюдения второго звука оказываются твердый гелий и фторид натрия. Экспериментально установлено, что в обоих кристаллах распространение тепловых импульсов действительно происходит со скоростью, предсказываемой волновым уравнением для второго звука, а не осуществляется путем диффузии, что имело бы место при обычной теплопроводности [1]). Предсказание и обнаружение второго звука стало одним из крупных успехов теории колебаний решетки.

---

[1]) О наблюдении второго звука в твердом He^4 сообщали Аккерман и др. [10], а в твердом He^3 — Аккерман и Овертон [11]. Возникновение второго звука в NaF наблюдалось в работе Макнелли и др. [12]. Обзор работ в этой области дан в статье Аккермана и Гайера [13].

ЗАДАЧИ

1. ***Неустойчивость в теории, учитывающей лишь кубическую ангармоничность***

Покажите, что если оставить только кубические поправки к выражению для потенциальной энергии в гармоническом приближении, то потенциальную энергию можно сделать отрицательной и сколь угодно большой по абсолютной величине, подобрав подходящие смещения ионов $\mathbf{u}(\mathbf{R})$. (*Указание.* Возьмите произвольную совокупность смещений и рассмотрите, как скажется на полной потенциальной энергии умножение всех этих смещений на одно и то же число с одновременным обращением их знака.)

2. ***Уравнение состояния гармонического кристалла***

Выведите формулу (25.7) для давления в гармоническом приближении, подставляя в общее термодинамическое соотношение (25.5) выражение (25.6) для внутренней энергии U в гармоническом приближении. (*Указание.* Произведите замену переменной интегрирования T' на $x = \hbar\omega_s(\mathbf{k})/T'$ и возьмите интеграл по частям, обращая должное внимание на проинтегрированные члены.)

3. ***Параметры Грюнайзена в одномерном случае***

Рассмотрим цепочку из N атомов, взаимодействующих посредством парного потенциала $\phi(r)$, длина которой считается неизменной и равной $L = Na$ (т. е. величина равновесной постоянной решетки фиксирована и равна a).

а) Покажите, что если существенно лишь взаимодействие между ближайшими соседями, то параметры Грюнайзена, которые, вообще говоря, являются функциями k, в данном случае не зависят от k и даются выражением

$$\gamma = -\frac{a}{2}\frac{\phi'''(a)}{\phi''(a)}. \tag{25.46}$$

б) Покажите, что если учесть взаимодействие между следующими за ближайшими соседями, то параметры Грюнайзена для отдельных нормальных мод будут в общем случае зависеть от волнового вектора.

4. ***Общая формула для параметров Грюнайзена***

Если не пользоваться гармоническим приближением, полная потенциальная энергия ионов в моноатомной решетке Бравэ будет иметь вид

$$U^{\text{eq}} + \frac{1}{2}\sum_{\substack{\mu\nu\\ \mathbf{R}\mathbf{R}'}} u_\mu(\mathbf{R})\,u_\nu(\mathbf{R}')\,D_{\mu\nu}(\mathbf{R}-\mathbf{R}') + \frac{1}{6}\sum_{\substack{\mu\nu\lambda\\ \mathbf{R}\mathbf{R}'\mathbf{R}''}} u_\mu(\mathbf{R})\,u_\nu(\mathbf{R}')\,u_\lambda(\mathbf{R}'')\,D_{\mu\nu\lambda}(\mathbf{R},\mathbf{R}',\mathbf{R}'') + \ldots, \tag{25.47}$$

где $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ — смещение из равновесного положения $\mathbf{R}$.

а) Покажите, что если производить разложение не относительно равновесных положений $\mathbf{R}$, а относительно положений узлов $\overline{\mathbf{R}} = (1+\eta)\,\mathbf{R}$, то коэффициенты при квадратичных членах в новом разложении даются в линейном порядке по η следующим выражением:

$$\overline{D}_{\mu\nu}(\overline{\mathbf{R}}-\overline{\mathbf{R}}') = D_{\mu\nu}(\mathbf{R}-\mathbf{R}') + \eta\,\delta D_{\mu\nu}(\mathbf{R}-\mathbf{R}'), \tag{25.48}$$

где

$$\delta D_{\mu\nu}(\mathbf{R}-\mathbf{R}') = \sum_{\lambda R''} D_{\mu\nu\lambda}(\mathbf{R},\mathbf{R}',\mathbf{R}'')\,R_\lambda''. \tag{25.49}$$

Обратите внимание, что в этом порядке по η вклад в (25.47) дает только кубический член.

б) Покажите, что параметр Грюнайзена для нормальной моды равен

$$\gamma_{\mathbf{k}s} = \frac{\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{k}s)\,\delta\mathbf{D}(\mathbf{k})\,\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{k}s)}{6M\omega_s^2(\mathbf{k})}. \tag{25.50}$$

5. ***Трехфононные процессы в одномерном случае***

Рассмотрим процесс, в котором два фонона сливаются и образуют третий (или один фонон распадается на два других). Пусть все фононы — акустические, причем две поперечные ветви лежат ниже продольной ветви и для всех трех ветвей справедливо условие $d^2\omega/dk^2 \leqslant 0$.

а) Произведя графическое исследование законов сохранения для таких процессов (например, аналогично фиг. 24.5), покажите, что невозможен процесс, в котором все три фонона принадлежат одной ветви.

б) Покажите, что возможны только такие процессы, в которых имеющийся в единственном числе фонон относится к более высокой ветви, чем хотя бы один из членов пары, т. е.

Поперечный + Поперечный ↔ Продольный

или

Поперечный + Продольный ↔ Продольный.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Baym G.*, Phys. Rev., **117**, 886 (1960).
2. *White G. K.*, Proc. Roy. Soc., **A286**, 204 (1965).
3. *Andres K.*, Phys. Kondens. Mater., **2**, 294 (1964).
4. *Pearson W. B.*, A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys, Pergamon, New York, 1958.
5. *Herring C.*, Phys. Rev., **95**, 954 (1954).
6. *Ziman J. M.*, Electrons and Phonons, Oxford, 1960. (Имеется перевод: *Займан Дж.* Электроны и фононы.— М.: ИЛ, 1962.)
7. *Casimir H. B. G.*, Physica, **5**, 595 (1938).
8. *Zeller R. C., Pohl R. O.*, Phys. Rev., **B4**, 2029 (1971).
9. *Thatcher P. D.*, Phys. Rev., **156**, 975 (1967).
10. *Ackerman C. C. et al.*, Phys. Rev. Lett., **16**, 789 (1966).
11. *Ackerman C. C., Overton W. C., Jr.*, Phys. Rev. Lett., **22**, 764 (1969).
12. *McNelly T. F. et al.*, Phys. Rev. Lett., **24**, 100 (1970).
13. *Ackerman C. C., Guyer R. A.*, Ann. Phys., **50**, 128 (1968).

ГЛАВА 26

ФОНОНЫ В МЕТАЛЛАХ

ЭЛЕМЕНТАРНАЯ ТЕОРИЯ ЗАКОНА ДИСПЕРСИИ ФОНОНОВ
СКОРОСТЬ ЗВУКА
ОСОБЕННОСТИ КОНА
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ МЕТАЛЛА
ЭФФЕКТИВНОЕ ЭЛЕКТРОН-ЭЛЕКТРОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ
ФОНОННЫЙ ВКЛАД В ОДНОЭЛЕКТРОННУЮ ЭНЕРГИЮ
ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ
ЗАВИСЯЩЕЕ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ
УДЕЛЬНОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ
РОЛЬ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕБРОСА

Общая теория колебаний решетки, которая излагалась в гл. 22 и 23, относится как к диэлектрикам, так и к металлам. Однако ее непосредственное применение к описанию металлов осложнено двумя имеющимися в этом случае особенностями.

1. Ионы заряжены. Это приводит к трудностям, связанным с очень большим радиусом непосредственного электростатического взаимодействия между ионами [1]).

2. Присутствуют электроны проводимости. Даже простейшая теория колебаний решетки в металлах должна учитывать наличие электронов, не привязанных жестко к ионному остову. Электроны проводимости взаимодействуют с ионами посредством электростатических сил, которые столь же велики, как и прямые кулоновские силы, действующие между ионами, поэтому важно знать, каково поведение этих электронов при колебаниях решетки.

Как оказывается, именно учет подвижных электронов проводимости позволяет решить проблемы, связанные с большим радиусом непосредственного электростатического взаимодействия между ионами.

ЭЛЕМЕНТАРНАЯ ТЕОРИЯ ЗАКОНА ДИСПЕРСИИ ФОНОНОВ

Предположим, что мы могли бы пренебречь силами, действующими со стороны электронов проводимости на ионы. Тогда теория колебаний решетки в металлах ничем не отличалась бы от теории нормальных мод для совокупности N заряженных частиц с зарядом Ze и массой M, находящихся в объеме V. В пределе больших длин волн эта задача совпадает с задачей, которую мы уже решали в гл. 1, за исключением различия в массе частиц и знаке заряда [2]) (см. т. 1, стр. 34—35) Там мы установили, что в электронном газе могут существо-

---

[1]) Как мы видели в гл. 20, эти трудности возникают также в ионных кристаллах. Теория колебаний решетки в таких кристаллах будет рассмотрена в гл. 27.

[2]) Мы пренебрегаем также тем, что в отличие от электронного газа ионы в равновесии размещены в узлах решетки и испытывают отталкивание на малых расстояниях друг от друга. Более подробный анализ проведен в задаче 1.

вать самоподдерживающиеся колебания плотности электронов, происходящие с плазменной частотой ω_p, величина которой определяется выражением

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi n_e e^2}{m}. \tag{26.1}$$

Производя замену $e \to Ze$, $m \to M$, $n_e \to n_i = n_e/Z$, мы можем прийти к заключению, что в системе заряженных точечных ионов также должны наблюдаться длинноволновые колебания с плазменной частотой Ω_p:

$$\Omega_p^2 = \frac{4\pi n_i (Ze)^2}{M} = \left(\frac{Zm}{M}\right)\omega_p^2. \tag{26.2}$$

Это противоречит полученному в гл. 22 выводу, согласно которому в пределе больших длин волн частоты нормальных мод моноатомной решетки Бравэ должны стремиться к нулю линейно по k. Прежний результат неприменим в данном случае потому, что приближение (22.64), приводящее к линейному выражению для $\omega(\mathbf{k})$ при малых k, справедливо только в том случае, когда силы взаимодействия между ионами, расположенными на расстоянии R друг от друга, пренебрежимо малы при R порядка $1/k$. Но сила, пропорциональная обратному квадрату расстояния, столь медленно спадает с расстоянием, что, каким бы малым ни был волновой вектор k, взаимодействие ионов, находящихся на расстоянии $R \gtrsim 1/k$, может вносить существенный вклад в динамическую матрицу (22.59) [1]. И тем не менее совершенно ясно, что фононный спектр металлов содержит ветви, в которых ω стремится к нулю линейно по k. Это непосредственно видно из данных по рассеянию нейтронов и следует из того, что в удельной теплоемкости металлов [2]) имеется член, пропорциональный T^3, который характерен для подобной линейной зависимости [3]).

Чтобы понять, почему частота фононов линейна по k при малых k, рассмотрение движения ионов необходимо проводить с учетом влияния электронов проводимости.

Для описания реакции электронов используется адиабатическое приближение (см. гл. 22, стр. 53), согласно которому в любой момент времени электроны распределены в пространстве таким образом, как если бы ионы были «заморожены» в их мгновенных положениях. Напомним также, что, как мы видели в гл. 17, в присутствии распределенного внешнего заряда (в данном случае создаваемого мгновенным распределением ионов) электроны располагаются в пространстве таким образом, чтобы экранировать поле внешних зарядов. Следовательно, при сравнительно медленных колебаниях ионов пространственное распределение легко подвижных электронов проводимости непрерывно подстраивается так, чтобы компенсировать длиннодействующую часть поля ионов. В результате возникает эффективное ионное поле, которое оказывается короткодействующим и способно поэтому привести к закону дисперсии фононов, линейному по k при больших длинах волн.

Часто исходное прямое кулоновское взаимодействие называют «голым» ион-ионным взаимодействием, а короткодействующее эффективное взаимодействие, возникающее вследствие электронной экранировки, называют «одетым».

Чтобы рассчитать, основываясь на этой картине, реальные час оты фононов, будем считать, что мгновенное пространственное расположение ионов, отве-

---

[1]) Вспомним, например, что расположенные в одной плоскости заряженные астицы создают электрическое поле, не зависящее от расстояния до этой плоскости. См. также гл. 22, примечание 2 на стр. 68.

[2]) См. задачу 2.

[3]) См. задачу 2 в гл. 23

чающее фонону с волновым вектором $\mathbf{k}$, служит для электронов проводимости волной плотности внешнего заряда [1]) с волновым вектором $\mathbf{k}$. Согласно формуле (17.36), связанное с таким распределением поле уменьшается (за счет экранирующего действия электронов) в $\varepsilon(\mathbf{k})$ раз [$\varepsilon(\mathbf{k})$ — диэлектрическая проницаемость электронного газа]. Поскольку квадрат фононной частоты $\omega^2(\mathbf{k})$ пропорционален возвращающей силе, а следовательно, полю, мы должны уменьшить величину (26.2) в $\varepsilon(\mathbf{k})$ раз, ибо она была получена нами без учета экранировки. Это дает «одетую» фононную частоту:

$$\omega^2(\mathbf{k}) = \frac{\Omega_p^2}{\varepsilon(\mathbf{k})}. \tag{26.3}$$

При $k \to 0$ диэлектрическая проницаемость определяется формулой Томаса — Ферми (17.51):

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = 1 + \frac{k_0^2}{k^2}. \tag{26.4}$$

поэтому при $k \to 0$

$$\omega_{\mathbf{k}}^2 \approx ck, \qquad c^2 = \frac{\Omega_p^2}{k_0^2} = \frac{Zm}{M}\frac{\omega_p^2}{k_0^2}. \tag{26.5}$$

Чтобы убедиться, что эта формула дает разумную величину для скорости фонона, возьмем в качестве оценки для k_0 его значение (17.55) в модели свободных электронов [2]), которое определяется соотношением

$$\frac{4\pi e^2}{k_0^2} = \frac{\hbar^2\pi^2}{mk_F}, \tag{26.6}$$

и воспользуемся при вычислении электронной плазменной частоты выражением (2.21):

$$n_e = \frac{k_F^2}{3\pi^2}. \tag{26.7}$$

---

[1]) Мы пренебрегаем усложнениями, обусловленными дискретностью решетки (а следовательно, неоднозначностью вектора $\mathbf{k}$, который определяется с точностью до произвольного вектора обратной решетки).

[2]) Возможен и иной подход. Воспользуемся точным длинноволновым соотношением (17.50)

$$\frac{4\pi e^2}{k_0^2} = \frac{1}{\partial n_e/\partial\mu},$$

а также термодинамическим тождеством

$$\frac{\partial n}{\partial n/\partial\mu} = \frac{\partial P}{\partial n}$$

и запишем (26.5) в виде

$$c^2 = \frac{\partial P_{\text{el}}}{\partial\rho_{\text{ion}}}, \qquad \rho_{\text{ion}} = \frac{Mn_e}{Z}.$$

Как известно, механика сплошных сред (без учета анизотропии) утверждает, что скорость звука в любой среде равна корню квадратному из производной давления по плотности. Следовательно, формула (26.5) справедлива в приближении, в котором сжимаемость металла определяется в основном вкладом от электронов (главный вклад в плотность, разумеется, дают ионы), а для справедливости формулы (26.8) необходимо, чтобы в сжимаемости преобладал вклад *свободных* электронов. По случайным причинам эти условия почти точно выполняются в щелочных металлах (см. т. 1, стр. 53). Очевидно, однако, что формула (26.8) не учитывает по меньшей мере эффекты электрон-электронного взаимодействия и отталкивания между ионными сердцевинами.

Тогда для скорости звука получаем формулу

$$\boxed{c^2 = \frac{1}{3} Z \frac{m}{M} v_F^2,} \tag{26.8}$$

которую называют соотношением Бома — Ставера [1].

Поскольку отношение массы электрона к массе иона обычно порядка 10^{-4}—10^{-5}, получаемая скорость составляет примерно сотую долю от скорости Ферми, т. е. $\sim 10^6$ см/с, что согласуется по порядку величины с наблюдаемыми значениями. Кроме того, поскольку

$$\frac{\Theta_D}{T_F} = \frac{\hbar c k_D / k_B}{{}^1/_2 \hbar k_F v_F / k_B} = \frac{2k_D}{k_F} \frac{c}{v_F} \approx \frac{c}{v_F}, \tag{26.9}$$

формула (26.8) объясняет, почему в металлах температура Дебая обычно порядка комнатной температуры, в то время как температура Ферми составляет десятки тысяч градусов.

ОСОБЕННОСТИ КОНА [1]

Как мы показали, при более точном рассмотрении кулоновскую часть эффективного ионного взаимодействия нужно поделить на электронную диэлектрическую проницаемость. Это обстоятельство влияет на вид коротковолнового спектра нормальных мод. При волновых векторах, не малых по сравнению с k_F, вместо диэлектрической проницаемости Томаса — Ферми необходимо использовать более точное выражение Линдхарда [2], содержащее особенность [3] при волновом векторе возмущения $\mathbf{q}$, равном по абсолютной величине значению $2k_F$. Кон обратил внимание [2], что за счет экранированного ион-ионного взаимодействия спектр фононов также должен обнаруживать эту особенность в виде слабых, но различимых изломов (обращение в бесконечность величины $\partial\omega/\partial\mathbf{q}$) при векторах $\mathbf{q}$, отвечающих экстремальным диаметрам поверхности Ферми. Для обнаружения таких особенностей необходимы чрезвычайно точные нейтронные измерения спектра $\omega(\mathbf{q})$. Когда подобные измерения были проведены [3], они показали, что расположение особенностей хорошо согласуется с геометрией поверхности Ферми, определенной с помощью других, независимых экспериментальных методов.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ МЕТАЛЛА

Обсуждение экранировки в гл. 17 было основано на модели электронного газа, в которой ионы рассматривались как инертный однородный фон положительного заряда. При этом не учитывалось, что электрическое поле, создаваемое в металле внешним источником заряда, может быть связано не только с изменением пространственного распределения электронов, но и с искажением распределения ионного заряда. В некоторых случаях интерес действительно представляет лишь экранирующее воздействие электронов [4]. Однако часто бывает желательно учитывать экранировку внешнего источника всеми заряженными

---

[1]) В советской литературе их также называют особенностями Мигдала — Кона.— *Прим. перев.*

[2]) См. т. 1, гл. 17, стр. 342.

[3]) Логарифмически расходится производная от диэлектрической проницаемости.

[4]) Например, при получении соотношения Бома — Ставера (26.8). При его выводе мы считали, что ионы представляют собой источник заряда, внешний по отношению к электронному газу, и не участвуют в экранировке.

частицами в металле — ионами и электронами. Теперь мы в состоянии провести элементарное рассмотрение дополнительного ионного механизма экранировки.

Определим обычным образом (см. гл. 17) полную диэлектрическую проницаемость металла как коэффициент пропорциональности между фурье-образом полного потенциала в металле и фурье-образом потенциала внешнего заряда:

$$\varepsilon\phi^{\text{total}} = \phi^{\text{ext}}. \tag{26.10}$$

Полезно получить соотношения между полной диэлектрической проницаемостью ε и диэлектрической проницаемостью ε^{el} электронного газа, диэлектрической проницаемостью $\varepsilon^{\text{ion}}_{\text{bare}}$ «голых» (bare) ионов и диэлектрической проницаемостью $\varepsilon^{\text{ion}}_{\text{dressed}}$, отвечающей «одетым» (dressed) ионам, характеризующей систему «частиц» (ионов со своими облаками экранирующих электронов), взаимодействующих через экранированный потенциал V^{eff}.

Если бы мы рассматривали как среду только электроны, а ионы вместе с истинно внешними источниками включили бы в полный «внешний» потенциал $\phi^{\text{ext}} + \phi^{\text{ion}}$ тогда мы могли бы записать

$$\varepsilon^{\text{el}}\phi^{\text{total}} = \phi^{\text{ext}} + \phi^{\text{ion}}. \tag{26.11}$$

С другой стороны, мы могли бы также считать, что среда состоит из одних лишь «голых» ионов, рассматривая электроны как дополнительный источник внешнего потенциала; тогда мы имели бы соотношение

$$\varepsilon^{\text{ion}}_{\text{bare}}\phi^{\text{total}} = \phi^{\text{ext}} + \phi^{\text{el}}. \tag{26.12}$$

Суммируя два последних равенства и вычитая из них определение (26.10) величины ε, находим

$$(\varepsilon^{\text{el}} + \varepsilon^{\text{ion}}_{\text{bare}} - \varepsilon)\,\phi^{\text{total}} = \phi^{\text{ext}} + \phi^{\text{el}} + \phi^{\text{ion}}. \tag{26.13}$$

Поскольку справедливо равенство $\phi^{\text{total}} = \phi^{\text{ext}} + \phi^{\text{el}} + \phi^{\text{ion}}$, отсюда имеем [1])

$$\boxed{\varepsilon = \varepsilon^{\text{el}} + \varepsilon^{\text{ion}}_{\text{bare}} - 1.} \tag{26.14}$$

Формула (26.14) связывает диэлектрическую проницаемость металла с диэлектрической проницаемостью электронов и «голых» ионов. Часто, однако, удобнее иметь дело не с «голыми», а с «одетыми» ионами. Под «одетыми» ионами мы понимаем ионы вместе с их облаками экранирующих электронов, т. е. те частицы, взаимодействию которых отвечает эффективный потенциал, каким *является потенциал «голых» ионов, экранированный электронами.* Диэлектрическая проницаемость $\varepsilon^{\text{ion}}_{\text{dressed}}$ характеризует полный потенциал, который установился бы в системе таких частиц в присутствии заданного внешнего потенциала. Чтобы описать отклик на этот потенциал всего металла (а не только системы «одетых» ионов), необходимо учесть, что электроны не только «одевают» ионы, но и экранируют внешний потенциал, т. е. «внешний потенциал», который экранируется «одетыми» ионами, есть не «голый» внешний потенциал, а уже экранированный электронами.

---

[1]) В терминах поляризуемостей, определяемых как $\alpha = (\varepsilon - 1)/4\pi$, мы имеем здесь частный случай утверждения, что поляризуемость среды, образованной несколькими типами носителей заряда, равна сумме поляризуемостей для отдельных типов носителей.

Поэтому отклик металла на потенциал ϕ^{ext} можно рассматривать как отклик системы «одетых» ионов на потенциал $(1/\varepsilon^{\text{el}})\,\phi^{\text{ext}}$; следовательно, мы имеем

$$\phi^{\text{total}} = \frac{1}{\varepsilon^{\text{ion}}_{\text{dressed}}} \frac{1}{\varepsilon^{\text{el}}} \phi^{\text{ext}}. \tag{26.15}$$

Сравнивая этот результат с определением ε (26.10), находим

$$\boxed{\frac{1}{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon^{\text{ion}}_{\text{dressed}}} \frac{1}{\varepsilon^{\text{el}}}.} \tag{26.16}$$

Этим выражением необходимо пользоваться вместо выражения (26.14), когда мы хотим при описании использовать представление об «одетых», а не о «голых» ионах. Разумеется, обе формулировки должны быть эквивалентны. Записывая (26.14) в виде

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{1}{\varepsilon^{\text{el}}} \frac{1}{1 + (\varepsilon^{\text{ion}}_{\text{bare}} - 1)/\varepsilon^{\text{el}}}, \tag{26.17}$$

мы видим, что для соответствия с формулой (26.16) должно выполняться соотношение [1])

$$\varepsilon^{\text{ion}}_{\text{dressed}} = 1 + \frac{1}{\varepsilon^{\text{el}}} (\varepsilon^{\text{ion}}_{\text{bare}} - 1). \tag{26.18}$$

Чтобы провести грубую количественную оценку ионного вклада в диэлектрическую проницаемость, обратимся к простейшим выражениям для величин ε^{el} и $\varepsilon^{\text{ion}}_{\text{bare}}$. Для первой из них воспользуемся результатом Томаса — Ферми (26.4) [2]). Для второй можно просто взять выражение (1.37) для диэлектрической проницаемости газа заряженных частиц, заменив в нем электронную плазменную частоту (26.1) соответствующей ионной частотой (26.2) [3]). Тогда после подстановки

$$\varepsilon^{\text{ion}}_{\text{bare}} = 1 - \frac{\Omega_p^2}{\omega^2} \tag{26.19}$$

полная диэлектрическая проницаемость (26.14) приобретает вид

$$\boxed{\varepsilon = 1 + \frac{k_0^2}{q^2} - \frac{\Omega_p^2}{\omega^2},} \tag{26.20}$$

---

[1]) В терминах поляризуемостей это соотношение выглядит вполне разумно:

$$\alpha^{\text{ion}}_{\text{dressed}} = \frac{\alpha^{\text{ion}}_{\text{bare}}}{\varepsilon^{\text{el}}}$$

[2]) Пользуясь статической диэлектрической проницаемостью для электронов, мы ограничиваем наше рассмотрение возмущениями с волновыми векторами q, частоты которых настолько малы, что выполняется условие $\omega \ll qv_F$.

[3]) Формула (26.19) [как и (1.37), из которой она была получена] не учитывает зависимости от волнового вектора q. Это справедливо, если характерное расстояние, проходимое частицей за период внешнего возмущения, мало по сравнению с длиной волны возмущения: $v/\omega \gg 1/q$ или $\omega \gg qv$. Поскольку типичная скорость ионов гораздо меньше v_F, существует большая область частот и волновых векторов, в которой можно одновременно пользоваться приближением $\varepsilon(q, \omega) \approx \varepsilon(q, \omega = 0)$ для электронов (ср. предыдущее примечание) и приближением $\varepsilon(q, \omega) \approx \varepsilon(q = 0, \omega)$ для «голых» ионов.

а диэлектрическая проницаемость (26.18) «одетых» ионов запишется следующим образом:

$$\boxed{\varepsilon^{\text{ion}}_{\text{dressed}} = 1 - \frac{\Omega_p^2/\varepsilon^{\text{el}}}{\omega^2} = 1 - \frac{\omega^2(\mathbf{q})}{\omega^2}}, \tag{26.21}$$

Мы воспользовались соотношением (26.3), учитывающим экранировку, введя «одетую» фононную частоту $\omega(\mathbf{q})$. Заметим, что выражение для $\varepsilon^{\text{ion}}_{\text{dressed}}$ имеет такой же вид, как и выражение для $\varepsilon^{\text{ion}}_{\text{bare}}$, если заменить «голую» фононную частоту Ω_p «одетой».

Подставляя (26.21) в выражение (26.16) для полной диэлектрической проницаемости, получаем

$$\boxed{\frac{1}{\varepsilon} = \left(\frac{1}{1 + k_0^2/q^2}\right)\left(\frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega^2(\mathbf{q})}\right)}. \tag{26.22}$$

Эта формула, конечно, эквивалентна формуле (26.20).

Наиболее важную роль формула (26.22) играет при анализе эффективного электрон-электронного взаимодействия в металлах. Поэтому мы перейдем теперь к обсуждению этого вопроса.

ЭФФЕКТИВНОЕ ЭЛЕКТРОН-ЭЛЕКТРОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

В гл. 17 отмечалось, что во многих задачах следует принимать во внимание экранировку электрон-электронного кулоновского взаимодействия и для этого необходимо поделить фурье-образ потенциала взаимодействия на электронную диэлектрическую проницаемость:

$$\frac{4\pi e^2}{k^2} \to \frac{4\pi e^2}{k^2 \varepsilon^{\text{el}}} = \frac{4\pi e^2}{k^2 + k_0^2}, \tag{26.23}$$

учитывая тем самым экранировку взаимодействия между данной парой, обусловленную остальными электронами. Однако ионы также экранируют взаимодействие, поэтому нам следовало бы взять не величину ε^{el}, а полную диэлектрическую проницаемость. Пользуясь выражением (26.22), находим, что вместо (26.23) должно тогда выполняться соотношение

$$\frac{4\pi e^2}{k^2} \to \frac{4\pi e^2}{k^2 \varepsilon} = \frac{4\pi e^2}{k^2 + k_0^2}\left(1 + \frac{\omega^2(\mathbf{k})}{\omega^2 - \omega^2(\mathbf{k})}\right). \tag{26.24}$$

Таким образом, ионы приводят к появлению поправочного множителя к величине (26.23), зависящего не только от волнового вектора, но и от частоты. Зависимость от частоты отражает тот факт, что экранирующее действие ионов осуществляется не мгновенно, а ограничено по времени скоростью распространения упругих волн в решетке (которая мала по сравнению с v_F). В результате та часть эффективного электрон-электронного взаимодействия, за которую ответственны ионы, оказывается запаздывающей.

Пользуясь выражением (26.24) в качестве потенциала эффективного взаимодействия между парой электронов, следует располагать информацией о том, как ω и $\mathbf{k}$ зависят от квантовых чисел пары. Из анализа, проведенного в гл. 17, мы знаем, что, когда потенциал эффективного взаимодействия берется в не зависящем от частоты виде (26.23), величину $\mathbf{k}$ необходимо считать равной разности волновых векторов двух электронных уровней. По аналогии, когда

потенциал эффективного взаимодействия зависит от частоты, мы должны считать частоту ω равной разности частот (т. е. энергий, поделенных на $\hbar$), отвечающих этим уровням. Таким образом, будем считать, что эффективное взаимодействие двух электронов с волновыми векторами $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$ и энергиями $\mathscr{E}_{\mathbf{k}}$ и $\mathscr{E}_{\mathbf{k}'}$ описывается следующим выражением [1]):

$$v^{\text{eff}}_{\mathbf{k},\,\mathbf{k}'} = \frac{4\pi e^2}{q^2 + k_0^2}\left[1 + \frac{\omega^2(\mathbf{q})}{\omega^2 - \omega^2(\mathbf{q})}\right]; \quad \mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}', \quad \omega = \frac{\mathscr{E}_{\mathbf{k}} - \mathscr{E}_{\mathbf{k}'}}{\hbar}. \tag{26.25}$$

Выражение для v^{eff} обладает двумя важными качественными особенностями [2]).

1. «Одетая» фононная частота $\omega(\mathbf{q})$ равна по порядку величины ω_D или меньше этого значения. Поэтому, когда энергии двух электронов различаются гораздо сильнее, чем на $\hbar\omega_D$, поправка за счет фононов к потенциалу эффективного взаимодействия пренебрежимо мала. Поскольку энергии электронов лежат в интервале от 0 до $\mathscr{E}_F$, а величина $\mathscr{E}_F$ обычно в 10^2—10^3 раз больше $\hbar\omega_D$, фононы оказывают существенное влияние лишь на взаимодействие электронов с очень близкими энергиями.

2. Однако в том случае, когда разность между энергиями электронов меньше величины $\hbar\omega_D$, фононный вклад противоположен по знаку взаимодействию, экранированному только электронами, и больше по абсолютной величине; следовательно, эффективное электрон-электронное взаимодействие меняет знак. Подобный эффект, называемый «переэкранировкой», играет решающую роль в современной теории сверхпроводимости. Мы вернемся к нему в гл. 34.

ФОНОННЫЙ ВКЛАД В ЗАКОН ДИСПЕРСИИ ЭЛЕКТРОНОВ

Оставляя в стороне проблемы сверхпроводимости, где эффективное взаимодействие (26.25) играет столь существенную роль, обсудим сейчас другие, менее впечатляющие свойства электронов проводимости, в которых оно проявляется. В гл. 17 мы отмечали, что простейшей поправкой к электронной энергии $\mathscr{E}_{\mathbf{k}}$, учитывающей электрон-электронное взаимодействие, служит обменный член теории Хартри — Фока:

$$\Delta\mathscr{E}_{\mathbf{k}} = -\int \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3}\frac{4\pi e^2}{|\mathbf{k} - \mathbf{k}'|^2} f(\mathbf{k}'). \tag{26.26}$$

Было обнаружено, что эта поправка ведет к ложной особенности в величине $\partial\mathscr{E}/\partial\mathbf{k}$ при $k = k_F$, которая исчезает после учета экранировки, для чего потенциал взаимодействия в (26.26) необходимо поделить на электронную диэлектрическую проницаемость. При более строгом рассмотрении экранировку следует

---

[1]) Это выражение было получено в работах Фрёлиха [4], а также Бардина и Пайнса [5]. Приведенные рассуждения следует рассматривать скорее как свидетельство правдоподобия выражения (26.25), а не как его строгий вывод. Систематический вывод этого выражения, а также определение условий, при которых оно реально описывает эффективное взаимодействие, требуют использования методов теории поля (функций Грина).

[2]) Выражение (26.25) обращается в нуль при $\omega = 0$, однако к этому не следует относиться серьезно. Равенство нулю величины v^{eff} означало бы, что при очень медленно меняющихся возмущениях ионы успевают перестраиваться таким образом, чтобы полностью компенсировать поле электронов. Такого явления не наблюдается хотя бы потому, что электроны представляют собой точечные частицы, а ионы имеют непроницаемую сердцевину. Мы пренебрегали этим обстоятельством при определении «голой» ионной диэлектрической проницаемости, в которой учитывалось лишь кулоновское взаимодействие между ионами. Более точные расчеты, принимающие во внимание эффекты конечного размера ионов, устраняют возможность указанной полной компенсации.

описывать не одной лишь электронной диэлектрической проницаемостью, а полной диэлектрической проницаемостью металла. С учетом формулы (26.25) это означает, что благодаря экранировке обменный член Хартри — Фока принимает вид

$$\Delta\mathscr{E}_{\mathbf{k}} = -\int \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|^2+k_0^2} \left\{1 + \frac{\omega^2(\mathbf{k}-\mathbf{k}')}{[(\mathscr{E}_{\mathbf{k}}-\mathscr{E}_{\mathbf{k}'})/\hbar]^2-\omega^2(\mathbf{k}-\mathbf{k}')]}\right\} f(\mathbf{k}'). \quad (26.27)$$

Так как ионный вклад в экранировку зависит от энергии электрона, это довольно сложное интегральное уравнение для $\mathscr{E}_{\mathbf{k}}$. Однако, воспользовавшись тем, что энергия фонона $\hbar\omega(\mathbf{k}-\mathbf{k}')$ очень мала по сравнению с $\mathscr{E}_F$, наиболее важную информацию удается получить из уравнения (26.27), не решая полного интегрального уравнения (см. задачу 3). Наиболее важные выводы таковы.

1. Значение $\mathscr{E}_F$ и форма поверхности Ферми не испытывает изменений при учете ионной поправки к экранировке, т. е. при их точном определении можно отбросить второе слагаемое в фигурных скобках в (26.27).

2. Когда разность $\mathscr{E}_{\mathbf{k}} - \mathscr{E}_F$ порядка $\hbar\omega_D$ и меньше, справедливо равенство

$$\mathscr{E}_{\mathbf{k}} - \mathscr{E}_F = \frac{\mathscr{E}_{\mathbf{k}}^{TF} - \mathscr{E}_F}{1+\lambda}, \quad (26.28)$$

где $\mathscr{E}_{\mathbf{k}}^{TF}$ — энергия, рассчитываемая без учета ионного вклада в экранирование, а величина λ дается интегралом по поверхности Ферми:

$$\lambda = \int \frac{dS'}{8\pi^3\hbar v(\mathbf{k}')} \frac{4\pi e^2}{(\mathbf{k}-\mathbf{k}')^2+k_0^2}, \quad (26.29)$$

В частности, отсюда следует, что из-за наличия фононов скорость электронов и плотность уровней на поверхности Ферми становятся равными [1]):

$$\begin{aligned} \mathbf{v}(\mathbf{k}) &= \frac{1}{\hbar}\frac{\partial\mathscr{E}}{\partial\mathbf{k}} = \frac{1}{1+\lambda}\mathbf{v}^0(\mathbf{k}), \\ g(\mathscr{E}_F) &= (1+\lambda)\, g^0(\mathscr{E}_F). \end{aligned} \quad (26.30)$$

Полученные поправки относятся лишь к одноэлектронным энергетическим уровням, лежащим вблизи $\mathscr{E}_F$ в узком интервале (уже $\hbar\omega_D$). Однако при температурах намного ниже комнатной ($k_BT \ll \hbar\omega_D$) именно эти электронные уровни в основном определяют свойства металла, поэтому поправки, связанные с ионной экранировкой, следует принимать во внимание. Особенно ясно это видно, если произвести оценку величины λ.

Поскольку k_0 порядка k_F [см. (17.55)], имеем

$$\lambda \leqslant \frac{4\pi e^2}{k_0^2} \int \frac{dS'}{8\pi^3\hbar v(\mathbf{k}')}. \quad (26.31)$$

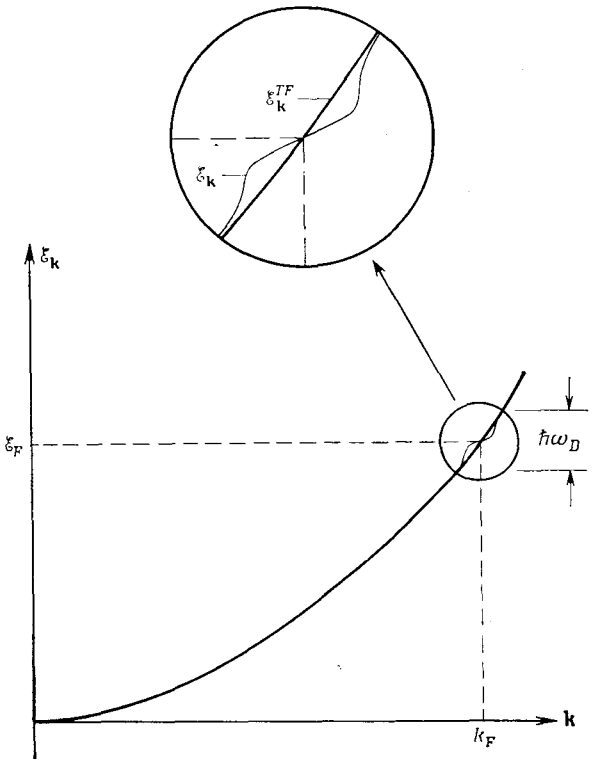
Однако из (17.50) и (8.63) следует

$$\frac{4\pi e^2}{k_0^2} = \frac{\partial n}{\partial\mu} = \frac{1}{g(\mathscr{E}_F)} = \left[\int \frac{dS'}{4\pi^3\hbar v(\mathbf{k}')}\right]^{-1}. \quad (26.32)$$

Поэтому значение λ, получаемое в этой простой модели, немного меньше единицы. В результате во многих металлах поправка из-за ионной экранировки электрон-электронного взаимодействия (обычно называемая «фононной поправкой») служит основной причиной отклонения плотности уровней от ее значения

---

[1]) Мы считаем поверхность Ферми сферой, так что скорость v^0 постоянна. Верхний индекс ^{0} указывает, что величина определена в приближении Томаса — Ферми.



Фиг. 26.1. Поправка к зависимости $\mathscr{E}$ от $\mathbf{k}$ для электронов, учитывающая экранировку ионами (электрон-фононная поправка).

Эта поправка (тонкая линия) существенна лишь в интервале $\hbar\omega_D$ около $\mathscr{E}_F$, где наклон по сравнению с неисправленной кривой может значительно понизиться.

для свободных электронов и гораздо более важна, чем эффекты зонной структуры или же поправки, обусловленные прямым электрон-электронным взаимодействием [1]).

3. Когда разность $\mathscr{E}_{\mathbf{k}} - \mathscr{E}_F$ больше нескольких $\hbar\omega_D$, справедливо равенство

$$\mathscr{E}_{\mathbf{k}} - \mathscr{E}_F = (\mathscr{E}_{\mathbf{k}}^{TF} - \mathscr{E}_F)\left[1 - O\left(\frac{\hbar\omega_D}{\mathscr{E}_{\mathbf{k}} - \mathscr{E}_F}\right)^2\right]. \tag{26.33}$$

Эти результаты иллюстрируются на фиг. 26.1.

ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Согласно формуле (26.27), при учете ионного экранирования к энергии электрона с волновым вектором $\mathbf{k}$ добавляется величина

$$v_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}^{\text{eff}} = \frac{1}{V}\left(\frac{4\pi e^2}{(\mathbf{k}-\mathbf{k}')^2 + k_0^2}\right)\left(\frac{[\hbar\omega\,(\mathbf{k}-\mathbf{k}')]^2}{[\hbar\omega\,(\mathbf{k}-\mathbf{k}')]^2 - (\mathscr{E}_{\mathbf{k}} - \mathscr{E}_{\mathbf{k}'})^2}\right) \tag{26.34}$$

[1]) При расчете влияния электрон-фононного взаимодействия на различные одноэлектронные характеристики недостаточно просто заменить неисправленную плотность уровней выражением (26.30). Обычно требуется заново провести все рассуждения, учитывая эффективное взаимодействие (26.27). Оказывается, например, что удельная теплоемкость (2.80) получает поправочный множитель $(1 + \lambda)$, тогда как восприимчивость Паули [формула (31.69)] не меняется (см. гл. 31, примечание 1 на стр. 280).

на каждый занятый электронный уровень $\mathbf{k}'$ (с тем же спином). Существует, однако, иной способ расчета влияния деформации решетки на энергию электронов. Ничего не говоря об экранировке, можно просто рассчитать изменение полной энергии металла за счет того, что электроны (заряженные частицы) могут взаимодействовать с фононами (волнами плотности в заряженной решетке ионов). Если это взаимодействие описывается некоторым гамильтонианом взаимодействия V^{ep}, изменение энергии металла за счет такого взаимодействия будет даваться во втором порядке теории возмущений выражением вида

$$\Delta E = \sum_i \frac{|\langle 0 | V^{ep} | i \rangle|^2}{E_0 - E_i}. \tag{26.35}$$

Наиболее важными возбужденными состояниями $|i\rangle$ можно считать те состояния, в которых электрон, имевший в основном состоянии волновой вектор $\mathbf{k}$, испустил фонон с волновым вектором $\mathbf{q}$, оказавшись после этого в возбужденном состоянии с волновым вектором $\mathbf{k}'$. (Процессы с поглощением фонона при $T = 0$ происходить не могут из-за отсутствия фононов. Что касается многофононных процессов, можно показать, что их вклад гораздо меньше.)

Поскольку полный квазиимпульс должен сохраняться [1]), из этого следует, что с точностью до произвольного вектора обратной решетки справедливо равенство $\mathbf{k}' + \mathbf{q} = \mathbf{k}$. Энергия промежуточного состояния отличается от энергии основного состояния на энергию добавочного фонона и разность энергий нового и старого электронных уровней:

$$E_i - E_0 = \mathscr{E}_{\mathbf{k}'} + \hbar\omega(\mathbf{k} - \mathbf{k}') - \mathscr{E}_{\mathbf{k}}. \tag{26.36}$$

В исходной электронной конфигурации основного состояния каждой паре, состоящей из занятого и незанятого одноэлектронных уровней, может соответствовать по одному такому промежуточному состоянию. Если обозначить через $g_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ матричный элемент оператора V^{ep} между основным состоянием и указанным возбужденным состоянием, то сумма по i в выражении (26.35) равна просто сумме по всем парам волновых векторов занятых и незанятых уровней. В результате получаем

$$\Delta E = \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} n_{\mathbf{k}}(1 - n_{\mathbf{k}'}) \frac{|g_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}|^2}{\mathscr{E}_{\mathbf{k}} - \mathscr{E}_{\mathbf{k}'} - \hbar\omega(\mathbf{k} - \mathbf{k}')}. \tag{26.37}$$

Естественно [2]) отождествить v^{eff} в формуле (26.34) с величиной

$$v^{\text{eff}}_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} = \frac{\partial^2 \Delta E}{\partial n_{\mathbf{k}}\, \partial n_{\mathbf{k}'}}. \tag{26.38}$$

Равенство (26.37) тогда дает

$$v^{\text{eff}}_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} = -|g_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}|^2 \left(\frac{1}{\mathscr{E}_{\mathbf{k}} - \mathscr{E}_{\mathbf{k}'} - \hbar\omega(\mathbf{k} - \mathbf{k}')} + \frac{1}{\mathscr{E}_{\mathbf{k}'} - \mathscr{E}_{\mathbf{k}} - \hbar\omega(\mathbf{k}' - \mathbf{k})} \right) =$$

$$= |g_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}|^2 \left[\frac{2\hbar\omega(\mathbf{k} - \mathbf{k}')}{[\hbar\omega(\mathbf{k} - \mathbf{k}')]^2 + (\mathscr{E}_{\mathbf{k}} - \mathscr{E}_{\mathbf{k}'})^2} \right]. \tag{26.39}$$

Потребовав, чтобы эта формула для эффективного взаимодействия согласовывалась с результатом (26.34), мы можем найти «константу» электрон-фононной

[1]) См. приложение Н.

[2]) Это доказательство (не являющееся строгим) отвечает по своему духу подходу Ландау (гл. 17), в котором энергии соответствующих квазичастиц получаются из первой производной величины (26.37) (по числу заполнения), а изменения этих энергий за счет изменения чисел заполнения таких уровней даются второй производной.

связи

$$\boxed{|g_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}|^2 = \frac{1}{V}\frac{4\pi e^2}{|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|^2+k_0^2}\frac{1}{2}\hbar\omega_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}.} \tag{26.40}$$

Наиболее важная особенность найденного результата состоит в том, что в пределе малых $|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|$ величина g^2 стремится к нулю линейно по $|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|$. Записав основанную на модели свободных электронов оценку (26.6) для k_0 в форме

$$\frac{4\pi e^2}{k_0^2} = \frac{2\mathscr{E}_F}{3n_e}, \tag{26.41}$$

получим

$$\boxed{|g_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}|^2 \approx \frac{\hbar\omega\,(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\,\mathscr{E}_F}{3n_eV} = \frac{\hbar\omega\,(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\,\mathscr{E}_F}{3NZ}, \quad |\mathbf{k}-\mathbf{k}'| \ll k_0.} \tag{26.42}$$

Тот факт, что квадрат константы электрон-фононной связи стремится к нулю пропорционально волновому вектору фонона, имеет важное значение для теории электросопротивления металла.

ЗАВИСЯЩЕЕ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

Мы уже отмечали [1]), что блоховские электроны в идеально периодическом потенциале могут поддерживать электрический ток даже в отсутствие вызывающего его электрического поля, т. е. обусловленная ими проводимость бесконечна. Конечная проводимость металлов определяется исключительно отклонениями от идеальной периодичности в решетке ионов. Чаще всего такие отклонения связаны с тепловыми колебаниями ионов относительно их положений равновесия. Эта причина столкновений присуща самому кристаллу и существует даже в идеальных кристаллах, свободных от таких несовершенств структуры, как примеси, дефекты и границы образца.

Количественная теория температурной зависимости сопротивления, связанного с колебаниями решетки, основана на том, что периодический потенциал системы жестких ионов

$$U^{\text{per}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} V(\mathbf{r}-\mathbf{R}) \tag{26.43}$$

есть лишь некоторое приближение к истинному апериодическому потенциалу:

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} V[\mathbf{r}-\mathbf{R}-\mathbf{u}(\mathbf{R})] = U^{\text{per}}(\mathbf{r}) - \sum_{\mathbf{R}} \mathbf{u}(\mathbf{R})\cdot\nabla V(\mathbf{r}-\mathbf{R}) + \ldots. \tag{26.44}$$

Разность между этими двумя выражениями можно считать возмущением, которое действует на стационарные одноэлектронные уровни периодического гамильтониана, вызывая переходы между блоховскими уровнями, приводящие к разрушению тока.

Как и обычно в случаях переходов, вызванных колебаниями решетки, их можно рассматривать как процессы, в которых электрон поглощает или испускает фонон (или фононы), изменяя тем самым свою энергию на величину энергии фонона и меняя свой волновой вектор (с точностью до произвольного вектора

[1]) См., например, т. 1, гл. 12, стр. 218.

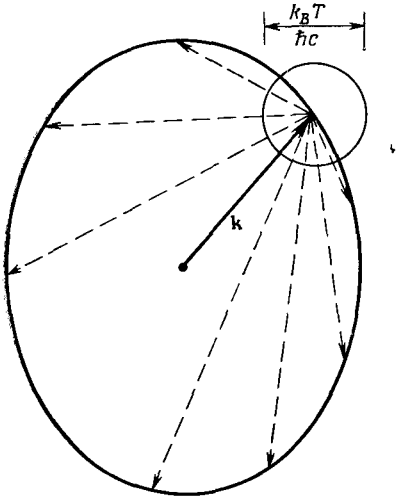
обратной решетки) на величину волнового вектора фонона. Фактически такая картина рассеяния электронов на колебаниях решетки очень похожа на описанную в гл. 24 картину рассеяния нейтронов на этих колебаниях.

В простейших теориях решеточного вклада в сопротивление металлов принимают, что главную роль в рассеянии играют процессы, в которых электрон испускает (или поглощает) один фонон. Если электронный переход происходит с уровня с волновым вектором $\mathbf{k}$ и энергией $\mathscr{E}_{\mathbf{k}}$ на уровень с волновым вектором $\mathbf{k}'$ и энергией $\mathscr{E}_{\mathbf{k}'}$, то из законов сохранения энергии и квазиимпульса [1]) следует, что энергия участвующего в процессе фонона должна удовлетворять соотношению

$$\mathscr{E}_{\mathbf{k}} = \mathscr{E}_{\mathbf{k}'} \pm \hbar\omega\,(\mathbf{k}-\mathbf{k}'), \qquad (26.45)$$

где знак плюс (минус) отвечает испусканию (поглощению) фонона [и где мы предположили, что $\omega\,(-\mathbf{q}) = \omega\,(\mathbf{q})$]. Это равенство можно рассматривать как ограничение, накладываемое на волновые векторы $\mathbf{q}$ фононов, способных участвовать в однофононном процессе вместе с электроном с волновым вектором $\mathbf{k}$. Действительно, оно дает

$$\omega\,(\mathbf{q}) = \pm\frac{1}{\hbar}[\mathscr{E}_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \mathscr{E}_{\mathbf{k}}]. \qquad (26.46)$$



Фиг. 26.2. Построение волновых векторов для фононов, которым законы сохранения разрешают испытывать однофононное рассеяние с участием электрона, обладающего волновым вектором $\mathbf{k}$.

Поскольку энергия фонона не превышает $\hbar\omega_D \ll \mathscr{E}_F$, поверхность, которая содержит концы волновых векторов фононов, исходящих из точки $\mathbf{k}$, лишь слегка отличается от поверхности Ферми. При температурах гораздо ниже Θ_D реально участвовать в актах рассеяния могут лишь фононы с волновыми векторами, концы которых лежат внутри малой сферы диаметром $k_B T/\hbar c$ вокруг конца волнового вектора $\mathbf{k}$.

Как и в случае рассеяния нейтронов, это требование, будучи единственным ограничением, определяет двумерную поверхность разрешенных волновых векторов в трехмерном пространстве волновых векторов фонона. Фактически, поскольку величина $\hbar\omega\,(\mathbf{q})$ составляет лишь малую долю от характерных энергий электронов, поверхность разрешенных векторов $\mathbf{q}$ при заданном $\mathbf{k}$ очень близка к геометрическому множеству векторов, соединяющих вектор $\mathbf{k}$ со всеми другими точками на изоэнергетической поверхности $\mathscr{E}_{\mathbf{k}'} = \mathscr{E}_{\mathbf{k}}$ (фиг. 26.2).

При высоких температурах ($T \gg \Theta_D$) число фононов в каждой нормальной моде определяется выражением

$$n\,(\mathbf{q}) = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega(\mathbf{q})}-1} \approx \frac{k_B T}{\hbar\omega\,(\mathbf{q})}. \qquad (26.47)$$

Поэтому полное число фононов на поверхности разрешенных волновых векторов, отвечающей рассеянию данного электрона, прямо пропорционально температуре T. Поскольку число рассеивателей линейно растет с температурой, так же ведет себя и сопротивление:

$$\boxed{\rho \sim T, \quad T \gg \Theta_D.} \qquad (26.48)$$

[1]) См. приложение Н.

При низких температурах ($T \ll \Theta_D$) ситуация оказывается гораздо более сложной. Заметим прежде всего, что электроны могут поглощать или испускать только фононы с энергией $\hbar\omega(\mathbf{q})$, сравнимой с величиной $k_B T$. Это условие представляется совершенно очевидным в случае поглощения — лишь такие фононы присутствуют в достаточных количествах. Оно справедливо также и в случае испускания. Действительно, электрон, способный испустить фонон, должен находиться настолько выше уровня Ферми, чтобы конечный электронный уровень [энергия которого ниже на $\hbar\omega(\mathbf{q})$] был незанятым; поскольку заняты лишь уровни в слое шириной порядка $k_B T$ выше $\mathscr{E}_F$, а свободны только уровни в слое шириной порядка $k_B T$ ниже этой энергии, испускаться могут лишь фононы с энергиями $\hbar\omega(\mathbf{q})$ порядка $k_B T$.

Гораздо ниже температуры Дебая условие $\hbar\omega(\mathbf{q}) \lesssim k_B T$ требует, чтобы вектор q был мал по сравнению с k_D. Для этих фононов ω порядка cq, поэтому волновые векторы q имеют порядок $k_B T/\hbar c$ и менее. Следовательно, реально участвовать в процессах поглощения и испускания могут не все фононы с волновыми векторами на поверхности, разрешенной законами сохранения, а лишь фононы с волновыми векторами на малой части этой поверхности, линейные размеры которой пропорциональны температуре T, а площадь пропорциональна T^2.

Мы приходим к выводу, что число фононов, на которых могут рассеиваться электроны при температурах, значительно более низких, чем температура Дебая, спадает как T^2. Однако частота рассеяния электронов спадает еще быстрее, ибо когда вектор q мал, квадрат константы электрон-фононной связи (26.42) линеен по q. При температурах гораздо ниже Θ_D фононы, играющие важную роль в физических процессах, имеют волновые векторы q порядка $k_B T/\hbar c$, а поэтому вероятность рассеяния (пропорциональная квадрату константы связи) для тех процессов, которые могут происходить, линейно убывает с понижением температуры T.

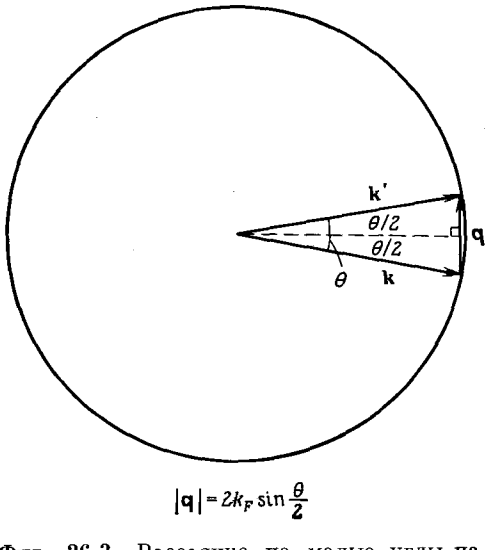
С учетом этих двух замечаний можно заключить, что при температурах $T \ll \Theta_D$ полная частота электрон-фононного рассеяния уменьшается пропорционально T^3:

$$\boxed{\frac{1}{\tau^{\text{el-ph}}} \sim T^3, \qquad T \ll \Theta_D.} \tag{26.49}$$

Однако низкотемпературное электрон-фононное рассеяние представляет собой один из случаев, когда скорость, с которой происходит уменьшение тока, не просто пропорциональна частоте рассеяния. Это связано с тем, что при $T \ll \Theta_D$ каждый отдельно взятый однофононный процесс может изменить волновой вектор электрона лишь на очень малую величину, а именно на волновой вектор участвующего в нем фонона, который мал по сравнению с k_D и k_F. Если электронная скорость $\mathbf{v}(\mathbf{k})$ не испытывает больших изменений между точками поверхности Ферми, разделенными очень малым вектором $\mathbf{q}$, эта скорость также не будет сильно меняться в отдельном акте рассеяния. Таким образом, при понижении температуры рассеяние все в большей мере происходит почти без изменения направления, а следовательно, оказывается все менее эффективным в ослаблении тока.

Чтобы сделать отсюда количественные выводы относительно обусловленного рассеянием на фононах сопротивления при низких температурах, воспользуемся анализом, проведенным в т. 1, гл. 16 (стр. 324—326). Там мы показали, что в случае упругого рассеяния в изотропном металле эффективная частота рассеяния, входящая в формулу для сопротивления, пропорциональна среднему по углам от реальной частоты рассеяния, взятой с весом $1 - \cos\theta$, где θ —

угол рассеяния (фиг. 26.3). При очень низких температурах рассеяние на фононах является почти упругим (изменение энергии мало по сравнению с $\hbar\omega_D$) [1]) и мы можем довольно уверенно пользоваться этим результатом хотя бы в металлах с изотропными поверхностями Ферми. Поскольку $\sin(\theta/2) = q/2k_F$ (фиг. 26.3), $1 - \cos\theta = 2\sin^2(\theta/2) = {}^1/_2\,(q/k_F)^2$. Но $q = O(k_B T/\hbar c)$ при T гораздо ниже Θ_D, что приводит к появлению еще одного, последнего, множителя T^2 в законе изменения сопротивления при низких температурах.



Фиг. 26.3. Рассеяние на малые углы на сферической поверхности Ферми.

Поскольку рассеяние является почти упругим, справедливо соотношение $k \approx k' \approx k_F$. Когда волновой вектор фонона $\mathbf{q}$ (а следовательно, и угол θ) мал, мы имеем $\theta/2 \approx q/2k_F$.

Дополнительный множитель T^2, учитывающий возрастание роли процессов рассеяния вперед при понижении температуры, возникает даже в анизотропных металлах (некоторые исключения обсуждаются в следующем разделе). В сочетании с кубической температурной зависимостью частоты рассеяния он приводит к «закону Блоха T^5»:

$$\boxed{\rho \sim T^5, \qquad T \ll \Theta_D.} \tag{26.50}$$

МОДИФИКАЦИЯ ЗАКОНА T^5 ПРИ УЧЕТЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕБРОСА

Появление в сопротивлении при низких температурах множителя T^2, связанного с преобладанием процессов рассеяния вперед, зависит от предположения, что электроны, находящиеся на уровнях с почти одинаковыми волновыми векторами, имеют почти одинаковые скорости. Однако, если поверхность имеет достаточно сложную форму и если возможно межзонное рассеяние, это предположение может уже не выполняться. В таких случаях может происходить эффективное понижение тока, несмотря на то что изменение волнового вектора (но не скорости) мало в каждом из актов рассеяния, поэтому сопротивление при низких температурах может и не убывать пропорционально T^5.

С одним из наиболее важных примеров большого изменения скорости при малом изменении волнового вектора мы встречаемся в том случае, когда поверхность Ферми почти свободных электронов близко подходит к брэгговской плоскости (фиг. 26.4). Тогда малый волновой вектор $\mathbf{q}$ может соединять точки на поверхности Ферми, лежащие по разные стороны плоскости, и электроны в этих точках имеют почти противоположно направленные скорости. Подобное событие называют «процессом переброса» [2]). В рамках модели почти свободных электронов возникающее большое изменение скорости можно рассматривать как результат индуцированного фононом брэгговского отражения [3]).

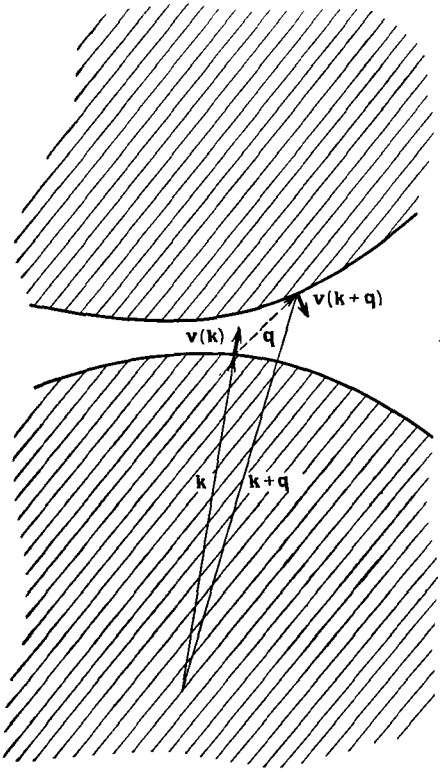
[1]) Получение формулы (26.50), строго говоря, основано только на том обстоятельстве, что тепловой фонон имеет квазиимпульс, значительно меньший, чем размеры поверхности Ферми (p_F). В результате столкновений с фононами электрон диффундирует по поверхности Ферми. Время релаксации (величина, обратная частоте рассеяния) есть время диффузии на величину $\sim p_F$. — *Прим. ред.*

[2]) Ср. обсуждение в гл. 25 на стр. 129.

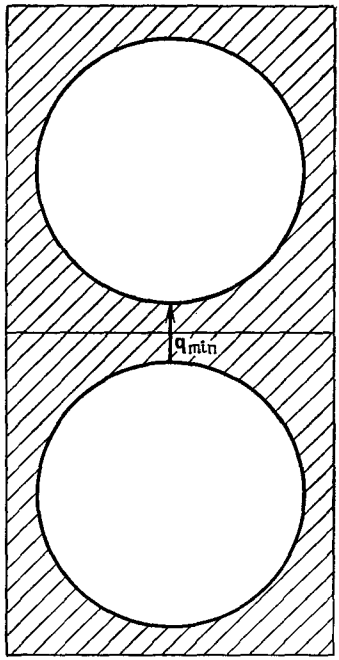
[3]) Если поверхность Ферми изображена в первой зоне, а не в схеме расширенных зон, то изменение мало лишь с точностью до вектора обратной решетки. Иногда говорят, что про-

УВЛЕЧЕНИЕ ФОНОНОВ

Пайерлс [6] обратил внимание, что при некоторых условиях сопротивление при низких температурах может падать быстрее, чем по закону T^5. Это поведение до сих пор не наблюдалось в экспериментах, по-видимому, из-за того, что



Фиг. 26.4. Простой процесс переброса.
Волновые векторы $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}+\mathbf{q}$ отличаются на величину, малую по сравнению с k_F (или k_D), но скорости $\mathbf{v}(\mathbf{k})$ и $\mathbf{v}(\mathbf{k}+\mathbf{q})$ не близки друг другу.



Фиг. 26.5. Схема расширенных зон для металла, поверхность Ферми которого целиком содержится в первой зоне Бриллюэна. Здесь $q_{\min}$ — минимальный волновой вектор фонона, способного участвовать в процессе переброса. При температурах ниже той, которая отвечает энергии этого фонона, вклад процессов переброса должен спадать по экспоненте.

оно перекрывается не зависящим от температуры вкладом в сопротивление за счет рассеяния на дефектах (который при достаточно низких температурах всегда становится преобладающим).

При выводе закона T^5 мы предполагали, что фононы находятся в состоянии теплового равновесия, тогда как в действительности при наличии тока распре-

цессы переброса представляют собой процессы, в которых отличен от нуля аддитивный вектор обратной решетки в законе сохранения квазиимпульса. Как подчеркивалось в гл. 25, такое различие зависит от выбора примитивной ячейки. Для электрон-фононного рассеяния решающую роль играет то обстоятельство, могут ли малые изменения квазиимпульса электрона (возможно, с точностью до аддитивного вектора обратной решетки) приводить к большим изменениям скорости электрона. При такой постановке вопроса критерий процесса переброса не зависит от выбора примитивной ячейки.

деление электронов имеет неравновесный характер; следовательно, за счет *электрон-фононного рассеяния распределение фононов также не будет равновесным*. Предположим (взяв простейший случай), что поверхность Ферми расположена внутри первой зоны Бриллюэна. Определим процессы переброса как процессы, в которых не сохраняется суммарный квазиимпульс, при условии, что отдельные волновые векторы электронов и фононов задаются в примитивной ячейке, совпадающей с первой зоной Бриллюэна. Если суммарный квазиимпульс объединенной электрон-фононной системы был отличен от нуля в начальный момент времени, то в отсутствие процессов переброса он оставался бы отличным от нуля во все последующие моменты времени, даже когда нет электрического поля [1]), и поэтому электрон-фононная система не могла бы прийти в полное термодинамическое равновесие. Вместо этого электроны и фононы совершали бы совместное дрейфовое движение, сохраняя отличные от нуля квазиимпульс и электрический ток.

Металлы (свободные от дефектов) обладают конечными проводимостями *только потому, что в них могут происходить процессы переброса*. Именно они уменьшают суммарный квазиимпульс и делают возможным затухание тока в отсутствие вынуждающего его электрического поля. Если, однако, поверхность Ферми целиком помещается внутри первой зоны, то существуют минимальные волновой вектор и энергия фонона (фиг. 26.5), ниже которых процессы переброса происходить не могут. Когда величина k_BT гораздо ниже такой энергии, число фононов, способных участвовать в этих процессах, должно стать пропорциональным $\exp(-\hbar\omega_{\min}/k_BT)$ и поэтому сопротивление должно падать как экспонента от $1/T$.

ЗАДАЧИ

1. ***Более детальный анализ закона дисперсии фононов в металле***

При выводе соотношения Бома — Ставера (26.8) мы рассматривали ионы как точечные частицы, взаимодействующие только посредством кулоновских сил. В более реалистической модели ионы следовало бы рассматривать как протяженные в пространстве распределения заряда и учитывать непроницаемость ионной сердцевины с помощью эффективного ион-ионного взаимодействия, дополняющего кулоновскую силу. Поскольку отталкивание между сердцевинами ионов является короткодействующим, оно не создает никаких трудностей при обычном рассмотрении колебаний решетки и может быть описано динамической матрицей $\mathbf{D}^c$, подобно тому как это было сделано в гл. 22. Поэтому мы можем изучать колебания решетки в металлах с помощью методов гл. 22, учитывая лишь, что полная динамическая матрица $\mathbf{D}$ равна $\mathbf{D}^c$ плюс член, обусловленный кулоновским взаимодействием между ионными распределениями заряда с учетом экранировки его электронами.

Пусть ион в точке $\mathbf{R}+\mathbf{u}(\mathbf{R})$ имеет распределение заряда $\rho[\mathbf{r}-\mathbf{R}-\mathbf{u}(\mathbf{R})]$, так что электростатическая сила, действующая на него, дается выражением

$$\int d\mathbf{r}\, \mathbf{E}(\mathbf{r})\, \rho[\mathbf{r}-\mathbf{R}-\mathbf{u}(\mathbf{R})],$$

где $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ — уменьшенное из-за экранировки электронами [2]) электрическое поле, создаваемое всеми другими ионами, плотность заряда которых равна

$$\sum_{\mathbf{R}'\neq\mathbf{R}} \rho[\mathbf{r}-\mathbf{R}'-\mathbf{u}(\mathbf{R}')].$$

---

[1]) *Ср. с очень похожим обсуждением теплопроводности диэлектриков в гл. 25.*

[2]) Теория экранировки, излагавшаяся в гл. 17, была основана на предположении, что внешний потенциал является для электронного газа всего лишь слабым возмущением. Поскольку это не справедливо для потенциала ионов, соотношение вида $\phi^{\text{total}}(\mathbf{q}) = (1/\varepsilon)\,\phi^{\text{ion}}(\mathbf{q})$ строго уже не выполняется. *Можно* найти линейное соотношение между *отклонениями* полного и ионного потенциалов от их равновесных значений. Чтобы получить его, однако, необходимо взять в качестве системы, возмущаемой ионами, не газ свободных электронов, а газ электронов *в присутствии полного равновесного периодического* потенциала. Формула, описывающая экранировку, оказывается поэтому более сложной. Подобные дополнительные трудности часто характеризуют как «эффекты зонной структуры». Мы пренебрегаем ими в настоящей задаче.

а) Разложите это дополнительное электростатическое взаимодействие по степеням ионных смещений $\mathbf{u}$ и, считая, что электронная экранировка описывается статической диэлектрической проницаемостью [1] $\varepsilon(\mathbf{q})$, покажите в линейном по $\mathbf{u}$ приближении, что динамическую матрицу, входящую в формулу (22.57), теперь следует взять в виде

$$D_{\mu\nu}(\mathbf{k}) = D^{c}_{\mu\nu}(\mathbf{k}) + V_{\mu\nu}(\mathbf{k}) + \sum_{\mathbf{K}\neq 0} [V_{\mu\nu}(\mathbf{k}+\mathbf{K}) - V_{\mu\nu}(\mathbf{K})], \tag{26.51}$$

$$V_{\mu\nu}(\mathbf{q}) = \frac{4\pi n q_\mu q_\nu |\rho(\mathbf{q})|^2}{q^2 \varepsilon(q)}.$$

б) Покажите, что если не учитывать электронную экранировку ($\varepsilon \equiv 1$), то, согласно формуле (26.51), в длинноволновом пределе продольная нормальная мода будет иметь ионную плазменную частоту (26.2).

в) Покажите, что если учесть экранировку с помощью диэлектрической проницаемости Томаса — Ферми (26.4), то все фононные частоты будут стремиться к нулю линейно по k для больших длин волн, хотя дисперсионное соотношение и не имеет простой формы Бома — Ставера (26.5).

2. *Электронный и ионный вклады в теплоемкость металлов*

а) Воспользовавшись для оценки скорости звука в металле соотношением Бома — Ставера (26.8), покажите, что

$$\frac{\hbar\omega_D}{\mathscr{E}_F} = \left(\frac{2^{8/3}}{3}\frac{Z^{1/3}m}{M}\right)^{1/2}. \tag{26.52}$$

б) Пользуясь этим результатом и формулой (23.30), покажите, что низкотемпературные электронный и ионный вклады в теплоемкость связаны соотношением

$$\frac{c_v^{\text{el}}}{c_v^{\text{ion}}} = \left(\frac{5}{12\pi^2}\right) Z \left(\frac{4Zm}{3M}\right)^{3/2} \left(\frac{\mathscr{E}_F}{k_B T}\right)^2. \tag{26.53}$$

в) Определяя массу иона как AM_p, где A — массовое число, а M_p — масса протона ($M_p = 1836\, m$), покажите, что электронная теплоемкость превышает ионный вклад, если температура становится ниже следующего значения:

$$T_0 = 5{,}3 Z^{1/2} \left(\frac{Z}{A}\right)^{3/4} \left(\frac{a_0}{r_s}\right)^2 \cdot 10^2 \text{ К}. \tag{26.54}$$

г) Вычислите температуру T_0 для натрия, алюминия и свинца.

д) Покажите, что главный (кубический) член в удельной теплоемкости решетки превышает кубическую поправку к электронной удельной теплоемкости [рассчитанную в приближении свободных электронов — см. формулу (2.102)], отличаясь от нее множителем

$$\frac{1}{Z}\left(\frac{3M}{Zm}\right)^{3/2}. \tag{26.55}$$

3. *Фононные поправки к энергии электронов*

В пределе $\omega_D \to 0$ поправка (26.27) к электронной энергии принимает форму, получаемую в приближении Хартри — Фока с учетом экранировки Томаса — Ферми (см. т. 1, гл. 17, стр. 343):

$$\mathscr{E}^{TF}_{\mathbf{k}} = \mathscr{E}^{0}_{\mathbf{k}} - \int_{k'<k_F} \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|^2 + k_0^2}. \tag{26.56}$$

Если не считать фононные частоты исчезающе малыми, выражение (26.27) существенно отличается от (26.56) лишь при тех значениях переменной интегрирования $\mathbf{k}'$, для которых $\mathscr{E}_{\mathbf{k}'}$ попадает в интервал $O(\hbar\omega_D)$ вблизи $\mathscr{E}_{\mathbf{k}}$. Поскольку энергия $\hbar\omega_D$ мала по сравнению с $\mathscr{E}_F$, область значений $\mathbf{k}'$, для которых эта поправка существенна, представляет собой тонкий (по сравнению с размерами зоны) слой вокруг поверхности $\mathscr{E}_{\mathbf{k}'} = \mathscr{E}_{\mathbf{k}}$. Мы

[1] Точнее, мы должны использовать зависящую от частоты диэлектрическую проницаемость $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$, где ω — частота рассматриваемой нормальной моды. Однако, так как ω меньше ω_D, зависимость диэлектрической проницаемости (17.60) от частоты пренебрежимо слаба. Это обстоятельство позволяет аналитически обосновать адиабатическое приближение.

можем воспользоваться этим обстоятельством, чтобы упростить поправочный член, записав интеграл по $\mathbf{k}'$ как интеграл по энергии $\mathscr{E}'$ и интеграл по поверхности постоянной энергии $\mathscr{E}_{\mathbf{k}'} = \mathscr{E}'$. Зависимость слагаемого $(\mathscr{E}_{\mathbf{k}} - \mathscr{E}_{\mathbf{k}'})^2$ от энергии $\mathscr{E}'$ очень существенна, так как при $\mathscr{E}' = \mathscr{E}_{\mathbf{k}}$ скобка в (26.27) обращается в нуль, а при $\mathscr{E}'$ вне интервала шириной $O(\hbar\omega_D)$ дробь очень мала. Однако остающаяся в подынтегральном выражении зависимость от $\mathscr{E}'$ (связанная с тем, что вектор $\mathbf{k}'$ обязан пробегать поверхность $\mathscr{E}_{\mathbf{k}'} = \mathscr{E}'$) в интервале шириной $O(\hbar\omega_D)$ вблизи $\mathscr{E}_F$ очень слаба. Поэтому в хорошем приближении можно заменить интегрирование по $\mathbf{k}'$ по поверхностям $\mathscr{E}_{\mathbf{k}'} = \mathscr{E}'$ интегрированием по одной поверхности $\mathscr{E}_{\mathbf{k}'} = \mathscr{E}_{\mathbf{k}}$. Тогда зависимость от $\mathscr{E}'$ обусловливается только членом с $\mathscr{E}'$ в знаменателе. Интегрирование по $\mathscr{E}'$ проводится затем элементарно.

а) Покажите, что в этом приближении справедливо выражение

$$\mathscr{E}_{\mathbf{k}} = \mathscr{E}_{\mathbf{k}}^{TF} - \int\limits_{\mathscr{E}_{\mathbf{k}'}=\mathscr{E}_{\mathbf{k}}} \frac{dS'}{8\pi^3\,|\,\partial\mathscr{E}/\partial\mathbf{k}\,|}\,\frac{4\pi e^2}{|\,\mathbf{k}-\mathbf{k}'\,|^2+k_0^2}\times$$

$$\times\,\frac{1}{2}\,\hbar\omega\,(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\ln\left|\frac{\mathscr{E}_F-\mathscr{E}_{\mathbf{k}}-\hbar\omega\,(\mathbf{k}-\mathbf{k}')}{\mathscr{E}_F-\mathscr{E}_{\mathbf{k}}+\hbar\omega\,(\mathbf{k}-\mathbf{k}')}\right|. \qquad (26.57)$$

б) Покажите, что из формулы (26.57) сразу же следует, что исправленная с учетом фононов поверхность Ферми $\mathscr{E}_{\mathbf{k}'} = \mathscr{E}_F$ совпадает с неисправленной поверхностью Ферми $\mathscr{E}_{\mathbf{k}}^{TF} = \mathscr{E}_F$.

в) Покажите, что, когда разность между $\mathscr{E}_{\mathbf{k}}$ и $\mathscr{E}_F$ равна нескольким $\hbar\omega_D$, фононная поправка отличается от поправки Томаса — Ферми на величину $O(\hbar\omega_D/\mathscr{E}_F)\times$ $\times\,(\hbar\omega_D/[\mathscr{E}_{\mathbf{k}} - \mathscr{E}_F])$.

г) Покажите, что, когда разность $\mathscr{E}_{\mathbf{k}} - \mathscr{E}_F$ мала по сравнению с $\hbar\omega_D$, формула (26.57) переходит в формулы (26.28) и (26.29).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Bohm D., Staver T.*, Phys. Rev., 84, 836 (1950).
2. *Kohn W.*, Phys. Rev. Lett., 2, 393 (1959).
3. *Stedman R. et al.*, Phys. Rev., 162, 545 (1967).
4. *Frölich H.*, Phys. Rev., 79, 845 (1950).
5. *Bardeen J., Pines D.*, Phys. Rev., 99, 1140 (1955).
6. *Peierls R. E.*, Ann. Phys. (5), 12, 154 (1932).

ГЛАВА 27

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИЗОЛЯТОРОВ

МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ МАКСВЕЛЛА (ЭЛЕКТРОСТАТИКА)
ТЕОРИЯ ЛОКАЛЬНОГО ПОЛЯ
СООТНОШЕНИЕ КЛАУЗИУСА — МОССОТТИ
ТЕОРИЯ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ
ДЛИННОВОЛНОВЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ МОДЫ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ
ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ
ОСТАТОЧНЫЕ ЛУЧИ
КОВАЛЕНТНЫЕ ДИЭЛЕКТРИКИ
ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ КРИСТАЛЛЫ

Поскольку в диэлектрике невозможно свободное перемещение заряда, в глубь его способны проникать достаточно сильные внешние поля. Существуют по меньшей мере три ситуации, когда нам важно знать, что происходит с внутренней (электронной и ионной) структурой диэлектрика, когда на электрическое поле, отвечающее периодическому потенциалу решетки, накладывается некоторое дополнительное электрическое поле.

1. Мы можем поместить образец диэлектрика в статическое электрическое поле, например в поле между пластинами конденсатора. Многие важные результаты возникающих искажений внутренней структуры удается определить, исходя из статической диэлектрической проницаемости ε_0 кристалла, вычисление которой составляет одну из важных задач микроскопической теории диэлектриков.

2. Нас могут интересовать оптические свойства диэлектрика, т. е. его реакция на высокочастотные электромагнитные поля, связанные с электромагнитным излучением. В этом случае важно вычислить зависящую от частоты диэлектрическую проницаемость $\varepsilon(\omega)$ или, что эквивалентно, показатель преломления $n = \sqrt{\varepsilon}$.

3. В ионном кристалле даже в отсутствие приложенных извне полей наряду с периодическим потенциалом решетки могут существовать дальнодействующие электростатические силы между ионами. Такие силы возникают, когда решетка деформирована по отношению к своей равновесной конфигурации (например, если возбуждена нормальная мода колебаний). Для рассмотрения таких сил лучше всего ввести создающее их дополнительное электрическое поле, источники которого являются внутренними по отношению к кристаллу.

При обсуждении всех этих явлений наиболее удобно воспользоваться макроскопическими уравнениями Максвелла в среде. Мы начнем с рассмотрения уравнений электростатики.

ЭЛЕКТРОСТАТИКА ДИЭЛЕКТРИКОВ

На атомных расстояниях плотность заряда $\rho^{\text{micro}}(\mathbf{r})$ в любом диэлектрике представляет собой очень быстро меняющуюся функцию координат, что отражает микроскопическую атомную структуру диэлектрика. В том же масштабе

электростатический потенциал $\phi^{\text{micro}}(\mathbf{r})$ и электрическое поле $\mathbf{E}^{\text{micro}}(\mathbf{r}) = -\nabla\phi^{\text{micro}}(\mathbf{r})$ также содержат быстрые и сильные вариации, поскольку они связаны с $\rho^{\text{micro}}(\mathbf{r})$ уравнением

$$\nabla\cdot\mathbf{E}^{\text{micro}}(\mathbf{r}) = 4\pi\rho^{\text{micro}}(\mathbf{r}). \tag{27.1}$$

С другой стороны, в обычной *макроскопической* электродинамике диэлектриков плотность заряда $\rho(\mathbf{r})$, потенциал $\phi(\mathbf{r})$ и электромагнитное поле $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ не обнаруживают таких быстрых изменений [1]. В частности, в диэлектрике, не содержащем добавочных зарядов, кроме заряда образующих его ионов (атомов или молекул), макроскопическое электростатическое поле определяется макроскопическим уравнением Максвелла [2]

$$\nabla\cdot\mathbf{D}(\mathbf{r}) = 0, \tag{27.2}$$

а также уравнением, связывающим макроскопическое электрическое поле $\mathbf{E}$ с электрической индукцией $\mathbf{D}$ и плотностью поляризации $\mathbf{P}$:

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}(\mathbf{r}) + 4\pi\mathbf{P}(\mathbf{r}). \tag{27.3}$$

Отсюда следует, что (в отсутствие свободных зарядов) макроскопическое электрическое поле должно удовлетворять уравнению

$$\nabla\cdot\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -4\pi\nabla\cdot\mathbf{P}(\mathbf{r}), \tag{27.4}$$

где величина $\mathbf{P}$ (которая подробнее будет определена ниже) обычно представляет собой плавно меняющуюся функцию координат в диэлектрике.

Хотя работать с макроскопическими уравнениями Максвелла очень удобно, важно знать также микроскопическое поле, действующее на отдельные ионы [3]. Поэтому следует всегда помнить о соотношении между макроскопическими и микроскопическими величинами. Это соотношение, впервые выведенное Лоренцом, может быть получено следующим образом [4].

Пусть мы имеем диэлектрик (не обязательно в состоянии равновесия), который описывается (в данный момент времени) микроскопической плотностью заряда $\rho^{\text{micro}}(\mathbf{r})$, отражающей детальное атомное расположение электронов и ядер и являющейся источником быстро меняющегося микроскопического поля $\mathbf{E}^{\text{micro}}(\mathbf{r})$. Макроскопическое поле $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ определяется тогда как среднее от $\mathbf{E}^{\text{micro}}$ по области вблизи точки $\mathbf{r}$, которая мала по макроскопическим масштабам, но велика по сравнению с характерными атомными расстояниями a (фиг. 27.1). Чтобы записать процедуру усреднения в явном виде, воспользуемся положительной нормированной весовой функцией f, удовлетворяющей условиям

$$f(\mathbf{r}) \geqslant 0, \quad r \leqslant r_0; \quad f(\mathbf{r}) = 0, \quad r > r_0; \quad \int d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) = 1; \quad f(-\mathbf{r}) = f(\mathbf{r}). \tag{27.5}$$

---

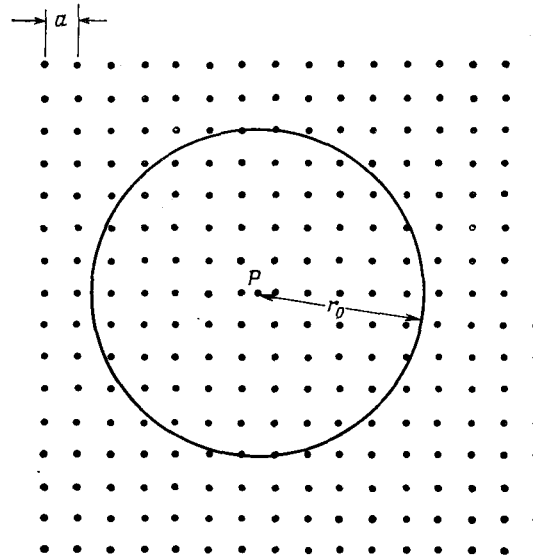
[1]) Действительно, в диэлектрической среде в отсутствие внешних полей потенциал $\phi(\mathbf{r})$ равен нулю (или постоянен).

[2]) В более общем случае $\nabla\cdot\mathbf{D} = 4\pi\rho$, где ρ — плотность так называемого «свободного заряда», т. е. та часть макроскопической плотности заряда, которая обязана добавочным зарядам, а не присуща данной среде. При последующем обсуждении мы предполагаем, что свободные заряды отсутствуют, так что макроскопическая плотность заряда всегда соответствует заряду, который в макроскопической электростатике принято называть «связанным». Учет свободного заряда не представляет труда, но это нам не понадобится в тех задачах, которые мы намерены решать.

[3]) Мы по-прежнему используем один термин «ион» для обозначения не только ионов в ионных кристаллах, но также и атомов или молекул, из которых состоит молекулярный кристалл.

[4]) Последующее рассмотрение очень близко к выводу всех макроскопических уравнений Максвелла, проведенному в работе Русакова [1].

Расстояние r_0, на котором функция f обращается в нуль, велико по сравнению с атомными размерами a, но мало по сравнению с характерной длиной изменения макроскопических величин [1]). Мы требуем также, чтобы функция f менялась плавно, т. е. чтобы величина $|\nabla f|/f$ не превышала существенно свое мини-



Фиг. 27.1. Значение макроскопической величины в точке P есть среднее от микроскопической величины, взятое по области с размерами r_0 вокруг точки P, причем значение r_0 велико по сравнению с расстоянием a между частицами.

мальное значение порядка $1/r_0$, требуемое условиями (27.5). За исключением этих предположений, вид макроскопической теории не зависит от свойств весовой функции f.

Теперь мы можем дать строгое определение макроскопического электрического поля $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ в точке $\mathbf{r}$: оно представляет собой среднее от микроскопического поля в области радиусом r_0 вокруг точки $\mathbf{r}$, причем точкам, смещенным на $-\mathbf{r}'$ от $\mathbf{r}$, приписывается вес, пропорциональный $f(\mathbf{r}')$, т. е.

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \mathbf{E}^{\text{micro}}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\, f(\mathbf{r}'). \tag{27.6}$$

Грубо говоря, операция, описываемая формулой (27.6), приводит к размытию всех деталей микроскопического поля на расстояниях, меньших r_0, и сохраняет лишь плавное изменение этой величины на расстояниях, превышающих r_0 (фиг. 27.2). Отметим, например, что, когда поле $\mathbf{E}^{\text{micro}}$ меняется очень плавно на расстояниях порядка r_0 (как это имеет место, если точка $\mathbf{r}$ находится в пустом пространстве вдали от диэлектрика), величина $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ совпадает с $\mathbf{E}^{\text{micro}}(\mathbf{r})$.

Из выражений (27.6) и (27.1) сразу же следует, что

$$\nabla\cdot\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \nabla\cdot\mathbf{E}^{\text{micro}}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\, f(\mathbf{r}') = 4\pi \int d\mathbf{r}' \rho^{\text{micro}}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\, f(\mathbf{r}'). \tag{27.7}$$

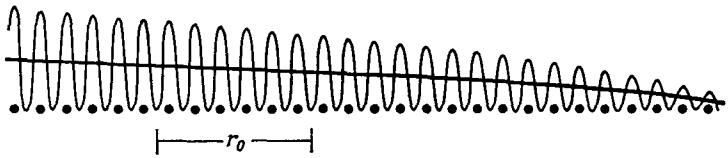
[1]) Точнее, макроскопические уравнения Максвелла справедливы лишь в том случае, если макроскопические поля меняются достаточно слабо, так что можно выбрать такое значение r_0, чтобы для минимальной характерной длины волны выполнялось условие $\lambda \gg r_0 \gg a$. Это условие может выполняться для поля, соответствующего видимому свету ($\lambda \sim 10^4\, a$), но не для поля, отвечающего рентгеновскому излучению ($\lambda \sim a$).

Поэтому для получения формулы (27.4) достаточно показать, что

$$\int d\mathbf{r}'\rho^{\text{micro}}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\,f(\mathbf{r}')\,d\mathbf{r}' = -\nabla\cdot\mathbf{P}(\mathbf{r}), \tag{27.8}$$

где $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ — плавно меняющаяся функция, которую можно рассматривать как плотность дипольного момента.

Мы обсудим лишь случай, когда микроскопическую плотность заряда можно разбить на сумму вкладов от отдельных ионов (атомов или молекул),



Фиг. 27.2. Характерное пространственное поведение микроскопической величины (быстро осциллирующая тонкая кривая) и соответствующей макроскопической величины (жирная кривая).

В макроскопической величине остаются лишь такие пространственные вариации, масштаб которых сравним с длиной r_0 или больше нее.

расположенных в точках $\mathbf{r}_j$ и характеризующихся индивидуальными распределениями заряда $\rho_j(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j)$

$$\rho^{\text{micro}}(\mathbf{r}) = \sum_j \rho_j(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j). \tag{27.9}$$

Такое разбиение совершенно естественно для ионных или молекулярных твердых тел, но его гораздо труднее провести в ковалентных кристаллах, где существенную часть распределения электронного заряда уже не так легко связать с отдельными узлами в кристалле. Наше обсуждение поэтому относится главным образом к первым двум классам диэлектриков. Для расчета диэлектрических свойств ковалентных кристаллов необходим совершенно иной подход. Мы вернемся к этому вопросу позднее.

Нас интересуют неравновесные состояния диэлектрика, в которых ионы смещены от равновесных положений $\mathbf{r}_j^0$ и деформированы по отношению к своей равновесной конфигурации [1]), описываемой распределением плотности заряда ρ_j^0. Поэтому в общем случае величина $\rho^{\text{micro}}(\mathbf{r})$ не равна равновесной микроскопической плотности заряда, даваемой выражением

$$\rho_0^{\text{micro}}(\mathbf{r}) = \sum_j \rho_j^0(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j^0). \tag{27.10}$$

Пользуясь формулой (27.9), мы можем переписать уравнение (27.7) в виде

$$\nabla\cdot\mathbf{E}(\mathbf{r}) = 4\pi\sum_j\int d\mathbf{r}'\rho_j(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j-\mathbf{r}')\,f(\mathbf{r}') =$$

$$= 4\pi\sum_j\int d\bar{\mathbf{r}}\rho_j(\bar{\mathbf{r}})\,f(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j^0-(\bar{\mathbf{r}}+\Delta_j)), \tag{27.11}$$

---

[1]) Будут рассмотрены а) случаи моноатомных решеток Бравэ (когда $\mathbf{r}_j^0$ есть просто векторы $\mathbf{R}$ решетки Бравэ и все функции ρ_j^0 совпадают) и б) случаи решеток с базисом, когда $\mathbf{r}_j^0$ пробегает через все векторы $\mathbf{R}$, $\mathbf{R}+\mathbf{d}$ и т. д. и число различных функций ρ_j^0 равно числу различных типов ионов в базисе.

где $\Delta_j = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_j^0$. Смещение j-го иона Δ_j по отношению к его равновесному положению представляет собой микроскопическое расстояние порядка a и менее. Кроме того, плотность заряда $\rho_j(\bar{r})$ обращается в нуль, когда $\bar{r}$ превышает некоторое микроскопическое расстояние порядка a. Поскольку изменение весовой функции f на расстояниях порядка a чрезвычайно мало, мы можем разложить (27.11) в ряд по степеням a/r_0, воспользовавшись разложением Тейлора:

$$f(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j^0-(\bar{r}+\Delta_j)) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!}\left[-(\bar{r}+\Delta_j)\cdot\nabla\right]^n f(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j^0). \tag{27.12}$$

Подставляя первые два члена ряда [1]) (27.12) в уравнение (27.11), находим

$$\nabla\cdot\mathbf{E}(\mathbf{r}) = 4\pi\left[\sum_j e_j f(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j^0) - \sum_j (\mathbf{p}_j + e_j\Delta_j)\cdot\nabla f(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j^0)\right], \tag{27.13}$$

где

$$e_j = \int d\bar{r}\rho_j(\bar{r}), \qquad \mathbf{p}_j = \int d\bar{r}\rho_j(\bar{r})\,\bar{r}. \tag{27.14}$$

Величины e_j и $\mathbf{p}_j$ представляют собой просто полные заряд и дипольный момент j-го иона.

В случае моноатомной решетки Бравэ заряд каждого «иона» должен быть равен нулю (поскольку кристалл нейтрален и все «ионы» одинаковы). Помимо того, равновесные положения $\mathbf{r}_j^0$ совпадают тогда с узлами $\mathbf{R}$ решетки Бравэ; следовательно, уравнение (27.13) сводится к уравнению

$$\nabla\cdot\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -4\pi\nabla\cdot\sum_{\mathbf{R}} f(\mathbf{r}-\mathbf{R})\,\mathbf{p}(\mathbf{R}), \tag{27.15}$$

где $\mathbf{p}(\mathbf{R})$ — дипольный момент атома, находящегося в узле $\mathbf{R}$.

Если произвести очевидное обобщение определения дипольного момента $\mathbf{p}(\mathbf{R})$, данный результат остается справедливым (в главном порядке по a/r_0) даже в случае, когда ионы заряжены и решетка имеет полиатомный базис. Чтобы увидеть это, предположим, что $\mathbf{r}_j^0$ теперь пробегает узлы $\mathbf{R}+\mathbf{d}$ решетки с базисом. Тогда для задания $\mathbf{p}_j$ и e_j можно воспользоваться вектором $\mathbf{R}$ решетки Бравэ и вектором $\mathbf{d}$, определяющим равновесное положение j-го иона [2]):

$$\mathbf{p}_j \to \mathbf{p}_{\mathbf{R}}(\mathbf{R},\ \mathbf{d}), \quad e_j \to e(\mathbf{d}), \quad \mathbf{r}_j^0 \to \mathbf{R}+\mathbf{d}, \quad \Delta_j \to \mathbf{u}(\mathbf{R},\ \mathbf{d}). \tag{27.16}$$

Поскольку d представляет собой микроскопическое расстояние порядка a, мы можем произвести дальнейшее разложение:

$$f(\mathbf{r}-\mathbf{R}-\mathbf{d}) \approx f(\mathbf{r}-\mathbf{R}) - \mathbf{d}\cdot\nabla f(\mathbf{r}-\mathbf{R}). \tag{27.17}$$

Подставляя это выражение в (27.13) и опуская члены выше первого порядка по a/r_0, мы вновь получаем уравнение (27.15), где теперь $\mathbf{p}(\mathbf{R})$ — дипольный

---

[1]) Мы увидим, что первый член ряда ($n = 0$) не дает вклада в (27.11), и поэтому, чтобы получить основной вклад, необходимо сохранить следующее слагаемое ($n = 1$).

[2]) Ионы, отстоящие друг от друга на вектор решетки Бравэ, имеют одинаковый полный заряд, поэтому e_j зависит лишь от $\mathbf{d}$, но не от $\mathbf{R}$.

момент полной элементарной ячейки [1]), отвечающей узлу R:

$$\mathbf{p}(\mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{d}} [e(\mathbf{d})\,\mathbf{u}(\mathbf{R},\ \mathbf{d}) + \mathbf{p}(\mathbf{R},\ \mathbf{d})]. \tag{27.18}$$

Сравнивая (27.15) с макроскопическим уравнением Максвелла (27.4), можно заметить, что эти два уравнения согласуются между собой, если плотность поляризации определена следующим образом:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} f(\mathbf{r}-\mathbf{R})\,\mathbf{p}(\mathbf{R}). \tag{27.19}$$

Если мы имеем дело лишь с такими ситуациями, когда форма искажений не меняется существенно по микроскопическим масштабам при переходе от одной ячейки к другой, то $\mathbf{p}(\mathbf{R})$ будет слабо меняться от ячейки к ячейке и величину 27.19) можно вычислить как интеграл:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \frac{1}{v}\sum_{\mathbf{R}} vf(\mathbf{r}-\mathbf{R})\,\mathbf{p}(\mathbf{R}) \approx \frac{1}{v}\int d\bar{\mathbf{r}} f(\mathbf{r}-\bar{\mathbf{r}})\,\mathbf{p}(\bar{\mathbf{r}}), \tag{27.20}$$

где $\mathbf{p}(\bar{\mathbf{r}})$—гладкая плавно меняющаяся непрерывная функция, описывающая поляризацию ячеек вблизи точки $\bar{\mathbf{r}}$, а v — равновесный объем элементарной ячейки.

Мы будем пользоваться макроскопическими уравнениями Максвелла лишь в тех случаях, когда изменение поляризации ячеек имеет существенную величину только на расстояниях, больших по сравнению с размером области усреднения r_0; это заведомо справедливо для полей, длины волн которых лежат в видимой части спектра или оказываются еще больше. Подынтегральное выражение в формуле (27.20) обращается в нуль, когда расстояние между точками $\bar{\mathbf{r}}$ и $\mathbf{r}$ превышает величину r_0; следовательно, если изменение момента $\mathbf{p}(\bar{\mathbf{r}})$ на расстоянии r_0 от $\bar{\mathbf{r}}$ пренебрежимо мало, можно заменить $\mathbf{p}(\bar{\mathbf{r}})$ на $\mathbf{p}(\mathbf{r})$ и вынести этот множитель из интеграла. Тогда получаем

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{p}(\mathbf{r})}{v}\int d\bar{\mathbf{r}} f(\mathbf{r}-\bar{\mathbf{r}}). \tag{27.21}$$

Так как $\int d\mathbf{r}' f(\mathbf{r}') = 1$, окончательно имеем

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \frac{1}{v}\mathbf{p}(\mathbf{r}). \tag{27.22}$$

Таким образом, если дипольный момент каждой ячейки существенно меняется лишь на макроскопических расстояниях, то справедливо макроскопическое уравнение Максвелла (27.4), в котором плотность поляризации $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ определяется как дипольный момент элементарной ячейки, расположенной вблизи точки $\mathbf{r}$, деленный на равновесный объем этой ячейки [2]).

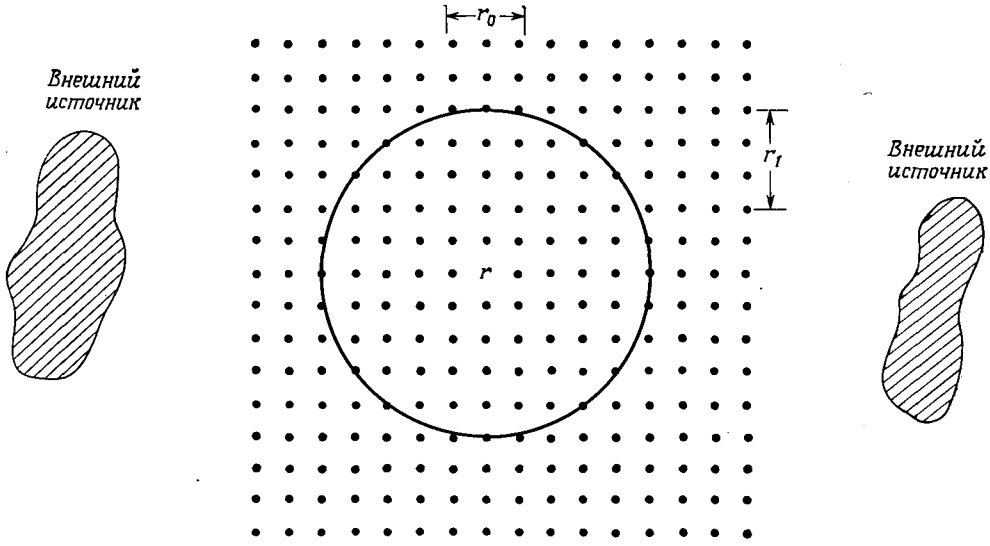
---

[1]) При выводе выражения (27.18) мы воспользовались тем, что полный заряд элементарной ячейки $\sum e(\mathbf{d})$ равен нулю. Мы пренебрегли также дополнительным членом $\sum \mathbf{d}e(\mathbf{d})$, дающим дипольный момент элементарной ячейки в недеформированном кристалле. В большинстве кристаллов этот член обращается в нуль при всяком достаточно естественном выборе элементарной ячейки. Если он все же оказывается отличным от нуля, то кристалл обладает определенной плотностью поляризации даже в равновесии, в отсутствие деформирующих сил или внешних электрических полей. Подобные кристаллы действительно существуют и называются пироэлектриками. Мы обсудим их позднее в этой главе; там же будет пояснено, что означает «достаточно естественный выбор элементарной ячейки» (см. стр. 178).

[2]) Приведенный вывод этого интуитивно вполне понятного результата позволит нам впоследствии оценить необходимые поправки к нему.

ТЕОРИЯ ЛОКАЛЬНОГО ПОЛЯ

Чтобы применять макроскопическую электростатику, необходимо располагать теорией, позволяющей установить связь между плотностью поляризации **P** и макроскопическим электрическим полем **E**. Поскольку каждый ион имеет микроскопические размеры, его смещение и деформация определяются силой,



Фиг. 27.3. При расчете локального поля в точке **r** удобно отдельно рассматривать вклад *дальней области* (к которой относится весь кристалл, за исключением сферы радиусом r_1 вокруг точки **r**, а также внешние источники поля) и вклад *ближней области* (образованной всеми точками, лежащими внутри сферы с центром в **r**).

Расстояние между любой точкой дальней области и точкой **r** должно быть большим по сравнению с размером r_0 области усреднения; при этих условиях микроскопическое поле, создаваемое зарядами из дальней области, равно своему макроскопическому среднему значению.

обусловленной *микроскопическим* полем в точке расположения иона, за вычетом вклада в это поле, вносимого самим ионом. Такое поле часто называют локальным (или эффективным); будем обозначать его как $\mathbf{E}^{\mathrm{loc}}(\mathbf{r})$.

Для упрощения расчета $\mathbf{E}^{\mathrm{loc}}(\mathbf{r})$ можно воспользоваться законами макроскопической электростатики, разбив для этого пространство на близкую и далекую от точки **r** области. Дальняя область должна содержать все внешние источники поля, все точки вне кристалла и те точки внутри его, расстояние которых от точки **r** велико по сравнению с размером r_0 области усреднения, использованной в соотношении (27.6). Все остальные точки будем считать принадлежащими ближней области (фиг. 27.3). Смысл этого разбиения заключается в том, что вклад в величину $\mathbf{E}^{\mathrm{loc}}(\mathbf{r})$ от всех зарядов из дальней области описывается функцией, которая почти не меняется на расстояниях порядка r_0 от точки **r** и на него не может повлиять процедура вычисления среднего согласно формуле (27.6). Поэтому вклад в величину $\mathbf{E}^{\mathrm{loc}}(\mathbf{r})$ за счет всех зарядов из дальней области равен просто макроскопическому полю $\mathbf{E}^{\mathrm{macro}}_{\mathrm{far}}(\mathbf{r})$, которое имелось бы в точке **r**, если бы присутствовали лишь заряды в этой дальней области:

$$\mathbf{E}^{\mathrm{loc}}(\,) = \mathbf{E}^{\mathrm{loc}}_{\mathrm{near}}(\mathbf{r}) + \mathbf{E}^{\mathrm{micro}}_{\mathrm{far}}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}^{\mathrm{loc}}_{\mathrm{near}}(\mathbf{r}) + \mathbf{E}^{\mathrm{macro}}_{\mathrm{far}}(\mathbf{r}). \qquad (27.23)$$

Учтем теперь, что $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ — полное макроскопическое поле в точке $\mathbf{r}$, которое получается путем усреднения по области радиусом r_0 вокруг точки $\mathbf{r}$ полного микроскопического поля, обусловленного всеми зарядами как в ближней, так и в дальней областях, т. е.

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_{\text{far}}^{\text{macro}}(\mathbf{r}) + \mathbf{E}_{\text{near}}^{\text{macro}}(\mathbf{r}), \tag{27.24}$$

где $\mathbf{E}_{\text{near}}^{\text{macro}}(\mathbf{r})$ представляет собой макроскопическое поле, которое существовало бы в точке $\mathbf{r}$, если бы имелись лишь заряды в ближней области [1]). Поэтому равенство (27.23) можно представить в виде

$$\boxed{\mathbf{E}^{\text{loc}}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}(\mathbf{r}) + \mathbf{E}_{\text{near}}^{\text{loc}}(\mathbf{r}) - \mathbf{E}_{\text{near}}^{\text{macro}}(\mathbf{r}).} \tag{27.25}$$

Итак, мы связали неизвестное локальное поле в точке $\mathbf{r}$ с макроскопическим электрическим полем [2]) в точке $\mathbf{r}$ и с некоторой дополнительной величиной, зависящей лишь от распределения зарядов в ближней области.

В дальнейшем мы будем применять соотношение (27.25) только к таким неравновесным конфигурациям кристалла, для которых изменения при переходе от одной ячейки к другой пренебрежимо малы на расстояниях порядка размера r_1 ближней области [3]). В таких случаях $\mathbf{E}_{\text{near}}^{\text{macro}}(\mathbf{r})$ представляет собой макроскопическое поле, создаваемое однородно поляризованной средой, заполняющей весь объем ближней области. Если выбрать в качестве этой области сферу, величину такого поля легко найти с помощью уравнений электростатики (см. задачу 1): повсюду в однородно поляризованной сфере макроскопическое поле равно $\mathbf{E} = -4\pi\mathbf{P}/3$, где $\mathbf{P}$ — плотность поляризации. Следовательно, если ближняя область представляет собой сферу и плотность поляризации $\mathbf{P}$ в ней практически постоянна, то равенство (27.25) приобретает вид

$$\mathbf{E}^{\text{loc}}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}(\mathbf{r}) + \mathbf{E}_{\text{near}}^{\text{loc}}(\mathbf{r}) + \frac{4\pi\mathbf{P}(\mathbf{r})}{3} \tag{27.26}$$

Нам осталось решить задачу о вычислении микроскопического локального поля $\mathbf{E}_{\text{near}}^{\text{loc}}(\mathbf{r})$ в сферической области с центром в точке расположения иона, на который действует это поле. Внутри области плотность заряда одинакова во всех ячейках (за исключением центральной, на которую действует вычисляемая сила). Обычно при расчете делают следующие два упрощающих предположения.

---

[1]) Включая, конечно, тот ион, для которого мы рассчитываем действующую на него силу.

[2]) В макроскопическом расчете появляется одно усложнение, не влияющее существенно на наши рассуждения, в которых поле $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ считается известным. Если внутренние поле и поляризация создаются заданным внешним полем $\mathbf{E}^{\text{ext}}$, в которое помещен образец, то для нахождения макроскопического поля $\mathbf{E}$ в глубине образца требуется решить еще задачу макроскопической электростатики. Это связано с тем, что скачок плотности поляризации $\mathbf{P}$ у поверхности образца действует подобно связанному поверхностному заряду и дает дополнительный вклад в величину макроскопического поля в глубине образца. Для некоторых образцов простой формы, помещенных в постоянные внешние поля, наведенная поляризация $\mathbf{P}$ и макроскопическое поле $\mathbf{E}$ в глубине образца также оказываются постоянными и параллельными полю $\mathbf{E}^{\text{ext}}$. Тогда можно записать $\mathbf{E} = \mathbf{E}^{\text{ext}} - N\mathbf{P}$, где «коэффициент деполяризации» N зависит от геометрии образца. Наиболее важным элементарным примером служит сфера, для которой $N = 4\pi/3$. Рассмотрение для произвольного эллипсоида (в котором поляризация $\mathbf{P}$ не обязательно параллельна полю $\mathbf{E}$) можно найти в статье Стонера [2]. [Аналогичное явление существует в магнетиках. Поэтому коэффициент N называют размагничивающим фактором. — *Прим. ред.*]

[3]) Заметим, что это — наиболее сильное требование, поскольку оно означает $\lambda \gg r_1 \gg r_0 \gg a$.

1. Пространственные размеры и смещение каждого иона из равновесия полагают столь малыми, что поляризующее поле, действующее на ион, можно считать однородным по всему иону и равным значению $\mathbf{E}^{\text{loc}}$ в точке равновесного положения иона.

2. Пространственные размеры и смещение от равновесия каждого иона полагают столь малыми, что вклад в локальное поле в точке равновесия данного иона, вносимый любым ионом с равновесным положением $\mathbf{R}+\mathbf{d}$, в точности определяется полем диполя с моментом $e(\mathbf{d})\mathbf{u}(\mathbf{R}+\mathbf{d})+\mathbf{p}(\mathbf{R}+\mathbf{d})$.

Поскольку ионы, расположенные в эквивалентных узлах решетки (т. е. отстоящие друг от друга на векторы решетки Бравэ) внутри ближней области, в которой изменение поляризации $\mathbf{P}$ пренебрежимо мало, имеют одинаковые дипольные моменты, расчет величины $\mathbf{E}^{\text{loc}}_{\text{near}}$ в точке равновесного положения иона сводится к нахождению решеточной суммы типа описанной в гл. 20. В частном случае, когда каждый равновесный узел в равновесном кристалле является центром кубической симметрии, такая решеточная сумма, как легко показать (задача 2), должна обращаться в нуль, т. е. $\mathbf{E}^{\text{loc}}_{\text{near}}(\mathbf{r})=0$ для каждого равновесного узла. Поскольку таким свойством обладают как твердые инертные газы, так и щелочно-галоидные кристаллы, мы ограничимся рассмотрением лишь этого частного случая. Для указанных кристаллов можно принять, что поле, поляризующее каждый из ионов в окрестности точки $\mathbf{r}$, имеет вид [1])

$$\boxed{\mathbf{E}^{\text{loc}}(\mathbf{r})=\mathbf{E}(\mathbf{r})+\frac{4\pi\mathbf{P}(\mathbf{r})}{3}.} \tag{27.27}$$

Результат (27.27), иногда называемый соотношением Лоренца, широко используется в теориях диэлектриков. Очень важно помнить, что формула (27.27) справедлива лишь при определенных предположениях, в частности при предположении о кубической симметрии положения каждого равновесного узла.

Иногда соотношение (27.27) записывают через диэлектрическую проницаемость среды ε. В этом случае используют определение величины ε [2]):

$$\mathbf{D}(\mathbf{r})=\varepsilon\mathbf{E}(\mathbf{r}) \tag{27.28}$$

и соотношение (27.3) между $\mathbf{D}$, $\mathbf{E}$ и $\mathbf{P}$, чтобы выразить $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ через $\mathbf{E}(\mathbf{r})$:

$$\mathbf{P}(\mathbf{r})=\frac{\varepsilon-1}{4\pi}\mathbf{E}(\mathbf{r}). \tag{27.29}$$

Исключая теперь $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ из (27.27) с помощью этого соотношения, находим

$$\boxed{\mathbf{E}^{\text{loc}}(\mathbf{r})=\frac{\varepsilon+2}{3}\mathbf{E}(\mathbf{r}).} \tag{27.30}$$

Существует еще один способ записи этого результата — с использованием *поляризуемости* среды. Поляризуемость $\alpha(\mathbf{d})$ иона, занимающего в базисе положение $\mathbf{d}$, определяется как отношение его наведенного дипольного момента к полю, фактически действующему на ион. Поэтому

$$\mathbf{p}(\mathbf{R}+\mathbf{d})+e\mathbf{u}(\mathbf{R}+\mathbf{d})=\alpha(\mathbf{d})\,\mathbf{E}^{\text{loc}}_{\parallel}(\mathbf{r})|_{\mathbf{r}\approx\mathbf{R}}. \tag{27.31}$$

[1]) Это соотношение неявно указывает, что локальное поле, действующее на ион, зависит лишь от $\mathbf{R}$, но не от $\mathbf{d}$, т. е. не зависит от типа иона (в решетке с базисом). Последнее обстоятельство, упрощающее расчет, следует из нашего предположения о том, что каждый ион занимает позицию с кубической симметрией.

[2]) В некубических кристаллах $\mathbf{P}$, а следовательно, и $\mathbf{D}$ могут быть и не параллельны вектору $\mathbf{E}$, поэтому в них ε представляет собой тензор.

Поляризуемость среды α определяется как сумма поляризуемостей отдельных ионов в примитивной ячейке:

$$\alpha = \sum_{\mathbf{d}} \alpha(\mathbf{d}). \tag{27.32}$$

Поскольку [ср. (27.18) и (27.22)] для $\mathbf{P}$ выполняется соотношение

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \frac{1}{v} \sum_{\mathbf{d}} [\mathbf{p}(\mathbf{R}, \mathbf{d}) + e(\mathbf{d})\,\mathbf{u}(\mathbf{R}, \mathbf{d})]|_{\mathbf{R}\approx\mathbf{r}}, \tag{27.33}$$

то мы имеем

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}) = \frac{\alpha}{v} \mathbf{E}^{\mathrm{loc}}(\mathbf{r}). \tag{27.34}$$

Выражая $\mathbf{P}$ и $\mathbf{E}^{\mathrm{loc}}$ через $\mathbf{E}$ с помощью формул (27.29) и (27.30), получаем из (27.34) следующее соотношение:

$$\boxed{\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi\alpha}{3v}.} \tag{27.35}$$

Это соотношение, называемое соотношением Клаузиуса — Моссотти [1]), позволяет связать между собой макроскопическую и микроскопическую теории. Микроскопическая теория требуется для расчета величины α, определяющей отклик ионов на реальное действующее на них поле $\mathbf{E}^{\mathrm{loc}}$. Получаемую по ней проницаемость ε можно использовать, чтобы рассчитать на основе макроскопических уравнений Максвелла оптические свойства диэлектриков.

ТЕОРИЯ ПОЛЯРИЗУЕМОСТИ

В поляризуемость α дают вклад два члена. Вклад от $\mathbf{p}$ [см. формулу (27.31)], называемый «атомной поляризуемостью», возникает за счет искажения распределения ионного заряда. Вклад величины $e\mathbf{u}$, называемой «поляризуемостью смещения», возникает из-за смещений ионов. В молекулярных кристаллах отсутствует поляризуемость смещения, так как «ионы» в них не заряжены, но в ионных кристаллах такая поляризуемость имеется, и она сравнима по величине с атомной поляризуемостью.

АТОМНАЯ ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ

Пусть локальное поле, действующее на интересующий нас ион, является периодической функцией времени:

$$\mathbf{E}^{\mathrm{loc}} = \mathrm{Re}\,(\mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}), \tag{27.36}$$

где $\mathbf{E}_0$ не зависит от координат (предположение 1, стр. 165). В простейшей классической теории атомной поляризуемости принимается, что ион состоит из электронной оболочки с зарядом $Z_i e$ и массой $Z_i m$, соединенной с тяжелой, неподвижной и недеформируемой ионной сердцевиной с помощью гармонической «пружинки» с жесткостью $K = Z_i m \omega_0^2$ (фиг. 27.4). Если смещение оболочки от ее равновесного положения описывается функцией

$$\mathbf{r} = \mathrm{Re}\,(\mathbf{r}_0 e^{-i\omega t}), \tag{27.37}$$

---

[1]) Соотношение Клаузиуса — Моссотти, записанное через показатель преломления $n = \sqrt{\varepsilon}$, называют соотношением Лоренца — Лоренца (Lorentz — Lorenz). [В современной физической и химической литературе, публикуемой в Англии и США, стало обычным искажать фамилию О. Ф. Моссотти, оставляя в ней одно «с» и (или) путать его инициалы.]

то из уравнения движения оболочки

$$Z_i m\ddot{\mathbf{r}} = -K\mathbf{r} - Z_i e\mathbf{E}^{\text{loc}} \tag{27.38}$$

получаем

$$\mathbf{r}_0 = -\frac{e\mathbf{E}_0}{m(\omega_0^2 - \omega^2)}. \tag{27.39}$$

Поскольку наведенный дипольный момент равен $\mathbf{p} = -Z_i e\mathbf{r}$, имеем

$$\mathbf{p} = \mathrm{Re}\,(\mathbf{p}_0 e^{-i\omega t}), \tag{27.40}$$

где

$$\mathbf{p}_0 = \frac{Z_i e^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2)}\mathbf{E}_0. \tag{27.41}$$

Определяя зависящую от частоты атомную поляризуемость соотношением

$$\mathbf{p}_0 = \alpha^{\text{at}}(\omega)\,\mathbf{E}_0, \tag{27.42}$$

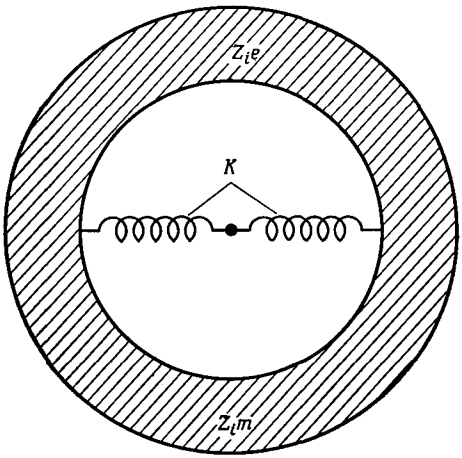
находим

$$\alpha^{\text{at}}(\omega) = \frac{Z_i e^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2)}. \tag{27.43}$$

Модель, с помощью которой получен результат (27.43), является, конечно, очень грубой. Однако особенно важный для нас сейчас вывод заключается в том, что, когда частота ω мала по сравнению с ω_0, поляризуемость не зависит от частоты и равна своему статическому значению:

$$\alpha^{\text{at}} = \frac{Z_i e^2}{m\omega_0^2}. \tag{27.44}$$

Следует ожидать, что ω_0, т. е. частота вибраций электронной оболочки, должна иметь порядок атомной энергии возбуждения, деленной на $\hbar$. Это означает, что когда величина $\hbar\omega$ меньше нескольких электрон-вольт, мы можем считать атомную поляризуемость не зависящей от частоты. Подобный вывод подтверждается и более точными квантовомеханическими расчетами величины α.



Фиг. 27.4. Грубая классическая модель, используемая при расчете атомной поляризуемости.

Ион рассматривается как заряженная оболочка с зарядом $Z_i e$ и массой $Z_i m$, связанная с неподвижным ядром пружинкой с жесткостью $K = Z_i m\omega_0^2$.

Заметим, что формулу (27.44) можно использовать также для того, чтобы выразить частоту, ниже которой поляризуемость α^{at} становится не зависящей от частоты, через наблюдаемые статические поляризуемости:

$$\hbar\omega_0 = \sqrt{\frac{\hbar^2 Z_i e^2}{m\alpha^{\text{at}}}} = \sqrt{\frac{4a_0^3 Z_i}{\alpha^{\text{at}}}}\,\frac{e^2}{2a_0}, \qquad a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2},$$

$$= \sqrt{Z_i\left(\frac{10^{-24}\ \text{см}^3}{\alpha^{\text{at}}}\right)}\cdot 10{,}5\ \text{эВ}. \tag{27.45}$$

Поскольку измеренные поляризуемости (табл. 27.1) имеют порядок 10^{-24} см^3, можно сделать вывод, что частотная зависимость атомной поляризуемости не будет проявляться вплоть до частот ультрафиолетового диапазона (кроме случая наиболее сильно поляризуемых ионов).

Таблица 27.1

Атомные поляризуемости ионов галогенов, атомов инертных газов и ионов щелочных металлов [а])

Галогены		Инертные газы		Щелочные металлы	
		He	0,2	Li^+	0,03
F^-	1,2	Ne	0,4	Na^+	0,2
Cl^-	3	Ar	1,6	K^+	0,9
Br^-	4,5	Kr	2,5	Rb^+	1,7
I^-	7	Xe	4,0	Cs^+	2,5

[а]) В единицах 10^{-24} см^3. Обратите внимание, что электронная структура ионов одинакова в пределах каждого ряда, а заряд ядра возрастает.
Из статьи Далгарно [3].

ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ СМЕЩЕНИЯ

В ионных кристаллах помимо атомной поляризуемости, возникающей за счет деформации электронных оболочек в электрическом поле, необходимо учитывать также дипольный момент, обусловленный смещением заряженных ионов под действием поля. Вначале мы будем пренебрегать атомной поляризацией (*приближение жестких ионов*). Чтобы упростить анализ, будем также рассматривать лишь кристаллы с двумя ионами в примитивной ячейке, имеющими заряды e и $-e$. Если ионы недеформируемы, дипольный момент примитивной ячейки есть

$$\mathbf{p} = e\mathbf{w}, \qquad \mathbf{w} = \mathbf{u}^+ - \mathbf{u}^-, \tag{27.46}$$

где $\mathbf{u}^\pm$ — смещение положительного или отрицательного иона из положения равновесия.

Чтобы определить $\mathbf{w}(\mathbf{r})$, заметим, что дальнодействующие электростатические силы между ионами уже содержатся в поле $\mathbf{E}^{\text{loc}}$. Остающиеся короткодействующие межионные силы (например, отвечающие электростатическому взаимодействию между мультиполями более высоких порядков или отталкиванию между сердцевинами ионов) очень быстро спадают с расстоянием, поэтому можно считать, что создаваемая ими возвращающая сила, действующая на ион в точке $\mathbf{r}$, зависит лишь от смещений ионов в окрестности точки $\mathbf{r}$. Поскольку мы рассматриваем лишь возмущения, которые по атомным масштабам плавно меняются в пространстве, все ионы с одним знаком заряда в окрестности точки $\mathbf{r}$ движутся как единое целое и имеют одинаковые смещения $\mathbf{u}^+(\mathbf{r})$ или $\mathbf{u}^-(\mathbf{r})$. Поэтому короткодействующая часть возвращающей силы, испытываемой ионом в точке $\mathbf{r}$, пропорциональна просто [1]) относительному смещению $\mathbf{w}(\mathbf{r}) = \mathbf{u}^+(\mathbf{r}) - \mathbf{u}^-(\mathbf{r})$ двух противоположно заряженных подрешеток вблизи точки $\mathbf{r}$.

Следовательно, если деформация кристалла характеризуется плавным по микроскопическим масштабам изменением в пространстве, то смещения положительных и отрицательных ионов удовлетворяют уравнениям вида

$$\begin{aligned} M_+\ddot{\mathbf{u}}^+ &= -k(\mathbf{u}^+ - \mathbf{u}^-) + e\mathbf{E}^{\text{loc}}, \\ M_-\ddot{\mathbf{u}}^- &= -k(\mathbf{u}^- - \mathbf{u}^+) - e\mathbf{E}^{\text{loc}}. \end{aligned} \tag{27.47}$$

[1]) В общем случае коэффициент пропорциональности является тензором, но в кристаллах с кубической симметрией, рассмотрением которых мы ограничимся, он сводится к численной постоянной.

которые можно записать также как

$$\ddot{\mathbf{w}} = \frac{e}{M}\mathbf{E}^{\mathrm{loc}} - \frac{k}{M}\mathbf{w}, \tag{27.48}$$

где M — приведенная ионная масса: $M^{-1} = (M_+)^{-1} + (M_-)^{-1}$. Полагая, что $\mathbf{E}^{\mathrm{loc}}$ представляет собой переменное поле вида (27.36), находим

$$\mathbf{w} = \mathrm{Re}\,(\mathbf{w}_0 e^{-i\omega t}), \qquad \mathbf{w}_0 = \frac{e\mathbf{E}_0/M}{\bar{\omega}^2 - \omega^2}, \tag{27.49}$$

где

$$\bar{\omega}^2 = \frac{k}{M}. \tag{27.50}$$

Следовательно,

$$\alpha^{\mathrm{dis}} = \frac{p_0}{E_0} = \frac{ew_0}{E_0} = \frac{e^2}{M(\bar{\omega}^2 - \omega^2)}. \tag{27.51}$$

Заметим, что поляризуемость смещения (27.51) имеет ту же форму, что и атомная поляризуемость (27.43). Однако резонансная частота $\bar{\omega}$ представляет собой теперь характерную частоту колебаний решетки, поэтому $\hbar\bar{\omega} \approx \hbar\omega_D \approx$ $\approx 10^{-1} - 10^{-2}$ эВ. Она может быть в 10^2—10^3 раз меньше атомной частоты ω_0; следовательно, поляризуемость смещения в отличие от атомной поляризуемости характеризуется существенной зависимостью от частоты в инфракрасном и оптическом диапазонах.

Заметим также, что, поскольку ионная масса M примерно в 10^4 раз больше массы электрона m, в статическом случае ($\omega = 0$) ионная поляризуемость и поляризуемость смещения вполне могут оказаться близкими друг другу. Это означает, что использованная нами модель жестких ионов не применима и результат (27.51) необходимо исправить, учитывая также атомную поляризуемость ионов. Проще всего было бы сложить вклады двух типов в поляризуемость:

$$\alpha = (\alpha^+ + \alpha^-) + \frac{e^2}{M(\bar{\omega}^2 - \omega^2)}, \tag{27.52}$$

где α^+ и α^- — атомные поляризуемости положительных и отрицательных ионов. Такой наивный подход в действительности совершенно не обоснован, поскольку первое слагаемое в (27.52) было рассчитано в предположении, что все ионы являются неподвижными, но поляризуемыми, а второе рассчитывалось для ионов, которые способны смещаться, но не деформируются. Очевидно, более разумный подход должен соединять модели, приводящие к формулам (27.43) и (27.51), и заключаться в расчете отклика на локальное поле для ионов, которые способны не только смещаться, но и деформироваться. Подобные теории существуют и носят название *модели деформируемых ионов*. Обычно они приводят к результатам, которые в численном отношении значительно отличаются от предсказываемых формулой (27.52), полученной самым примитивным путем, но дают тем не менее близкую качественную картину. Поэтому мы займемся сейчас обсуждением выводов, вытекающих из формулы (27.52), а позднее покажем, как они видоизменяются в более реалистической модели.

В сочетании с соотношениями Клаузиуса — Моссотти (27.35) приближенная формула (27.52) приводит к следующему выражению для диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\omega)$ ионного кристалла:

$$\frac{\varepsilon(\omega) - 1}{\varepsilon(\omega) + 2} = \frac{4\pi}{3v}\left(\alpha^+ + \alpha^- + \frac{e^2}{M(\bar{\omega}^2 - \omega^2)}\right). \tag{27.53}$$

В частности, статическая диэлектрическая проницаемость определяется выражением

$$\frac{\varepsilon_0-1}{\varepsilon_0+2}=\frac{4\pi}{3v}\left(\alpha^+ + \alpha^- + \frac{e^2}{M\bar{\omega}^2}\right) \qquad (\omega \ll \bar{\omega}), \tag{27.54}$$

а при высоких частотах [1]) диэлектрическая проницаемость удовлетворяет соотношению

$$\frac{\varepsilon_\infty-1}{\varepsilon_\infty+2}=\frac{4\pi}{3v}(\alpha^+ + \alpha^-), \qquad (\bar{\omega} \ll \omega \ll \omega_0). \tag{27.55}$$

Удобно выразить $\varepsilon(\omega)$ через ε_0 и ε_∞, поскольку эти два предельных значения допускают простое экспериментальное определение: ε_0 есть статическая диэлектрическая проницаемость кристалла, а ε_∞ — диэлектрическая проницаемость на оптических частотах и связана поэтому с показателем преломления n соотношением $n^2 = \varepsilon_\infty$. Справедливо уравнение

$$\frac{\varepsilon(\omega)-1}{\varepsilon(\omega)+2}=\frac{\varepsilon_\infty-1}{\varepsilon_\infty+2}+\frac{1}{1-(\omega^2/\bar{\omega}^2)}\left(\frac{\varepsilon_0-1}{\varepsilon_0+2}-\frac{\varepsilon_\infty-1}{\varepsilon_\infty+2}\right), \tag{27.56}$$

которое можно разрешить относительно $\varepsilon(\omega)$:

$$\varepsilon(\omega)=\varepsilon_\infty+\frac{\varepsilon_\infty-\varepsilon_0}{(\omega^2/\omega_T^2)-1}, \tag{27.57}$$

где

$$\omega_T^2=\bar{\omega}^2\left(\frac{\varepsilon_\infty+2}{\varepsilon_0+2}\right)=\bar{\omega}^2\left(1-\frac{\varepsilon_0-\varepsilon_\infty}{\varepsilon_0+2}\right). \tag{27.58}$$

ПРИМЕНЕНИЕ К СЛУЧАЮ ДЛИННОВОЛНОВЫХ ОПТИЧЕСКИХ МОД ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

Чтобы найти законы дисперсии нормальных мод в ионном кристалле, мы можем следовать общему методу, описанному в гл. 22. Однако при этом могут встретиться серьезные вычислительные трудности, связанные с очень большим радиусом электростатического взаимодействия между ионами. Разработаны методы, позволяющие решить эту задачу; они аналогичны методам, применявшимся нами в гл. 20 при расчете когезионной энергии ионного кристалла. Оказывается, однако, что для длинноволновых оптических мод можно обойтись без таких вычислений, сформулировав эту задачу как задачу макроскопической электростатики.

В длинноволновой ($\mathbf{k} \approx 0$) оптической моде противоположно заряженные ионы в каждой из элементарных ячеек испытывают противоположно направленные смещения, что приводит к появлению отличной от нуля плотности поляризации $\mathbf{P}$. С этой плотностью поляризации в общем случае связаны макроскопические электрическое поле $\mathbf{E}$ и электрическая индукция $\mathbf{D}$, удовлетворяющие соотношению

$$\mathbf{D} = \varepsilon\mathbf{E} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}. \tag{27.59}$$

В отсутствие свободных зарядов имеем

$$\nabla\cdot\mathbf{D} = 0. \tag{27.60}$$

---

[1]) Употребляя выражение «высокие частоты», мы имеем в виду в этом случае частоты, значительно превышающие частоту колебаний решетки, но малые по сравнению с частотами атомных возбуждений. Частота видимого света обычно удовлетворяет такому условию.

Далее, поле $\mathbf{E}^{\text{micro}}$ является градиентом некоторого потенциала [1]). Из (27.6) следует, что то же самое справедливо и для поля $\mathbf{E}$, поэтому

$$\nabla \times \mathbf{E} = \nabla \times (-\nabla\phi) = 0. \tag{27.61}$$

В кубическом кристалле индукция $\mathbf{D}$ параллельна $\mathbf{E}$ (т. е. ε не есть тензор), и, следовательно, согласно (27.59), они оба параллельны $\mathbf{P}$. Если зависимость всех этих трех величин от пространственных координат имеет вид

$$\begin{Bmatrix}\mathbf{D}\\ \mathbf{E}\\ \mathbf{P}\end{Bmatrix} = \operatorname{Re}\begin{Bmatrix}\mathbf{D}_0\\ \mathbf{E}_0\\ \mathbf{P}_0\end{Bmatrix} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \tag{27.62}$$

то уравнение (27.60) сводится к условию $\mathbf{k}\cdot\mathbf{D}_0 = 0$, откуда вытекает, что

$$\text{или } \mathbf{D}=0, \quad \text{или } \mathbf{D},\ \mathbf{E} \text{ и } \mathbf{P} \perp \mathbf{k}, \tag{27.63}$$

тогда как из уравнения (27.61) имеем $\mathbf{k} \times \mathbf{E}_0 = 0$, откуда следует, что

$$\text{или } \mathbf{E}=0, \quad \text{или } \mathbf{E},\ \mathbf{D} \text{ и } \mathbf{P} \parallel \mathbf{k}. \tag{27.64}$$

В продольной оптической моде (отличная от нуля) плотность поляризации $\mathbf{P}$ параллельна вектору $\mathbf{k}$, поэтому условие (27.63) сводится к условию равенства нулю индукции $\mathbf{D}$. Это согласуется с соотношением (27.59) лишь в том случае, если

$$\mathbf{E} = -4\pi\mathbf{P}, \quad \varepsilon = 0 \quad \text{(продольная мода)}. \tag{27.65}$$

С другой стороны, в поперечной оптической моде (отличная от нуля) плотность поляризации $\mathbf{P}$ перпендикулярна вектору $\mathbf{k}$, что согласуется с условием (27.64), лишь если поле $\mathbf{E}$ равно нулю. При этом, однако, соотношение (27.59) может выполняться лишь в случае

$$\mathbf{E}=0, \quad \varepsilon = \infty \quad \text{(поперечная мода)}. \tag{27.66}$$

В соответствии с формулой (27.57) $\varepsilon = \infty$ при $\omega^2 = \omega_T^2$; следовательно, результат (27.66) определяет ω_T как частоту длинноволновой ($\mathbf{k} \to 0$) поперечной оптической моды [2]). Частота ω_L продольной оптической моды определяется соотношением $\varepsilon = 0$ [см. (27.65)]; тогда формула (27.57) дает

$$\boxed{\omega_L^2 = \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty}\,\omega_T^2.} \tag{27.67}$$

Это соотношение, связывающее частоты продольных и поперечных оптических мод со статической диэлектрической проницаемостью и показателем преломления, называется *соотношением Лиддана — Сакса — Теллера*. Обратите внимание, что оно полностью следует из той интерпретации, которую формулы (27.65) и (27.66) дают нулям и полюсам величины $\varepsilon(\omega)$, а также из ее функционального вида (27.57). Иными словами, справедливость соотношения (27.67) связана с тем, что в представляющей для нас интерес области частот величина ε как функция от ω^2 равна сумме постоянной величины и простого полюса. Ввиду этого соотношение (27.67) имеет гораздо более широкую область применимости, чем грубое предположение (27.52) об аддитивных поляризуемостях, и сохра-

[1]) То обстоятельство, что на оптических частотах мы учитываем только электростатические поля, может вызвать сомнения, так как правая часть в полном уравнении Максвелла $\nabla \times \mathbf{E} = -(1/c)\,\partial\mathbf{B}/\partial t$ может и не быть пренебрежимо малой в этом случае. Вскоре мы увидим, однако, что полное электродинамическое рассмотрение приводит почти к тем же самым результатам.

[2]) Поэтому она получила индекс «T». — *Прим. ред.*

няется в гораздо более тонкой модели деформируемых ионов, применяемой при рассмотрении двухатомных ионных кристаллов.

Поскольку кристалл легче поляризуется на низких частотах [1]), чем на высоких, ω_L больше ω_T. Может показаться странным, что ω_L вообще отличается от ω_T в пределе больших длин волн, поскольку в этом пределе смещения ионов в любой области конечных размеров неразличимы. Однако из-за большого радиуса действия электростатических сил их влияние может всегда распространяться на расстояния, сравнимые с длиной волны, какой бы большой она ни была; в результате электростатические возвращающие силы имеют разную величину для продольной и поперечной оптических мод [2]). Действительно, воспользовавшись соотношением Лоренца (27.27), получаем из (27.65), что электростатическая возвращающая сила в длинноволновой продольной (L) оптической моде определяется локальным полем:

$$(\mathbf{E}^{\text{loc}})_L = \mathbf{E} + \frac{4\pi\mathbf{P}}{3} = -\frac{8\pi\mathbf{P}}{3} \quad \text{(продольная мода)}. \tag{27.68}$$

тогда как [это видно из формулы (27.66)] в длинноволновой поперечной (T) моде оно равно

$$(\mathbf{E}^{\text{loc}})_T = \frac{4\pi\mathbf{P}}{3} \quad \text{(поперечная мода)}. \tag{27.69}$$

Таким образом, в продольной моде локальное поле приводит к уменьшению поляризации (т. е. добавляется к короткодействующей возвращающей силе, пропорциональной $k = M\bar{\omega}^2$), тогда как в поперечной моде оно «поддерживает» поляризацию (т. е. уменьшает короткодействующую возвращающую силу). Это согласуется с формулой (27.58), которая показывает, что ω_T меньше $\bar{\omega}$ (поскольку разность $\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$ положительна). Полученный результат находится также в согласии с соотношением (27.67), которое с учетом (27.58), можно записать в виде

$$\omega_L^2 = \bar{\omega}^2 \left(1 + 2\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 + 2}\frac{1}{\varepsilon_\infty}\right), \tag{27.70}$$

и из которого следует, что ω_L больше $\bar{\omega}$.

Соотношение Лиддана — Сакса — Теллера (27.67) проверялось путем сравнения значений ω_L и ω_T, найденных методом рассеяния нейтронов, с измеренными значениями диэлектрической проницаемости и показателя преломления. В двух щелочно-галоидных соединениях (NaI и KBr) отношения ω_L/ω_T и $(\varepsilon_0/\varepsilon_\infty)^{1/2}$ оказались совпадающими с точностью до экспериментальной ошибки измерения (составлявшей несколько процентов) [3]).

Однако поскольку соотношение Лиддана — Сакса — Теллера вытекает только из аналитической формы функции $\varepsilon(\omega)$, его справедливость еще не служит строгим доказательством справедливости теории. Более определенное подтверждение могут дать формулы (27.54), (27.55) и (27.58), комбинируя которые, получаем

$$\frac{9(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)}{4\pi(\varepsilon_\infty + 2)^2}\omega_T^2 = \frac{e^2}{Mv}, \tag{27.71}$$

---

[1]) При частотах гораздо выше характерной частоты колебаний ионов последние не реагируют на осциллирующую силу, так что остается лишь атомная поляризуемость. При низких частотах могут давать вклад оба механизма.

[2]) Эти рассуждения, основанные на мгновенном дальнодействии, требуется заново проанализировать при отказе от электростатического приближения (27.61). (См. примечание 1 на стр. 171 и примечание 1 на стр. 175.)

[3]) См. работу Вудса и др. [4].

Так как величина e^2/Mv определяется только значениями заряда иона, приведенной ионной массы и постоянной решетки, правая часть равенства (27.71) нам известна. Однако если подставить измеряемые в эксперименте значения ε_0, ε_∞ и ω_T в левую часть равенства и записать ее в виде $(e^*)^2/Mv$, где e^* называют *зарядом Зигетти*, то оказывается, что значения e^* лежат в интервале от 0,7 e до 0,9 e. Такой результат нельзя рассматривать как свидетельство того, что ионы имеют дробный заряд; он указывает лишь на неприменимость грубого допущения (27.52), согласно которому для нахождения полной поляризуемости достаточно просто сложить атомную поляризуемость и поляризуемость смещения

Чтобы избавиться от этого недостатка, необходимо обратиться к теории деформируемых ионов, в которой атомная поляризуемость и поляризуемость смещения рассчитываются совместно при одновременном учете движения электронной оболочки относительно ионной сердцевины (как это делалось выше при расчете атомной поляризуемости) и смещения самих ионных остатков [1]). В результате сохраняется общая структура выражения (27.57) для проницаемости $\varepsilon(\omega)$, но конкретное значение постоянных ε_0, ε_∞ и ω_T может существенно измениться.

ПРИМЕНЕНИЕ К РАСЧЕТУ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

Приведенный выше анализ поперечных оптических мод не вполне точен, поскольку он был основан на электростатическом приближении (27.61) для уравнения Максвелла [2])

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}. \tag{27.72}$$

Если вместо (27.61) воспользоваться более общим уравнением (27.72), вывод (27.66) о том, что частота поперечной оптической моды определяется условием $\varepsilon(\omega) = \infty$, требует изменения. Теперь справедлив лишь более общий результат [формула (1.34)], согласно которому поперечное поле с частотой ω и волновым вектором $\mathbf{k}$ может распространяться в кристалле лишь в случае, когда выполнено соотношение

$$\varepsilon(\omega) = \frac{k^2c^2}{\omega^2} \tag{27.73}$$

Следовательно, для оптических мод с волновыми векторами, удовлетворяющими условию $kc \gg \omega$, приближение $\varepsilon = \infty$ является вполне разумным. Частоты оптических фононов имеют порядок $\omega_D = k_D s$, где s — скорость звука в кристалле, поэтому такое условие означает, что

$$\frac{k}{k_D} \gg \frac{s}{c}. \tag{27.74}$$

Поскольку величина k_D сравнима с размерами зоны Бриллюэна, а отношение s/c имеет порядок 10^{-4}—10^{-5}, мы с полным основанием можем использовать электростатическое приближение почти для всех оптических мод — исключение составляют те из них, волновые векторы которых расположены непосред-

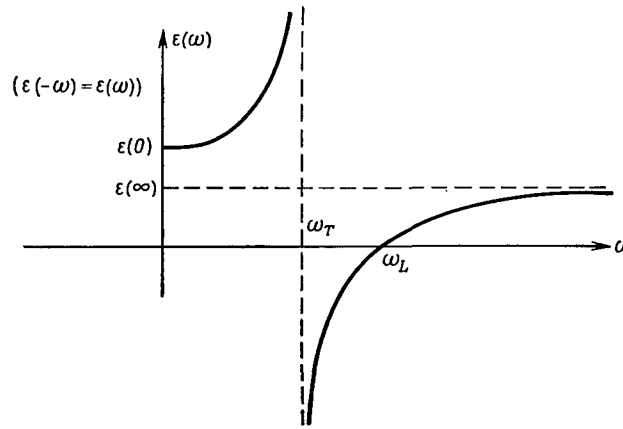
---

[1]) Одна из первых и особенно простых моделей была предложена Робертсом [5].

[2]) Наш анализ продольных оптических мод целиком основан только на уравнении Максвелла $\nabla \cdot \mathbf{D} = 0$ и остается поэтому справедливым и при полном электродинамическом рассмотрении.

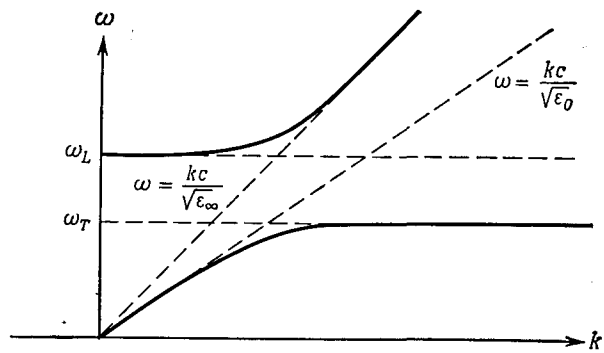
ственно вблизи точки $\mathbf{k} = 0$ и составляют малую долю процента от характерных размеров зоны Бриллюэна.

Мы можем описать поведение оптических мод вплоть до точки $\mathbf{k} = 0$, построив зависимость ε от ω [формула (27.57)]. Эта зависимость представлена на фиг. 27.5. Заметим, что между ω_T и ω_L проницаемость ε отрицательна, т. е., согласно соотношению (27.73), величина kc является мнимой. Следова-



Фиг. 27.5. Зависимость диэлектрической проницаемости от частоты для двухатомного ионного кристалла.

тельно, никакое излучение не может распространяться по кристаллу при частоте, лежащей между частотами продольной и поперечной оптических мод. Зависимость ω от k вне указанной запрещенной области изображена на фиг. 27.6.



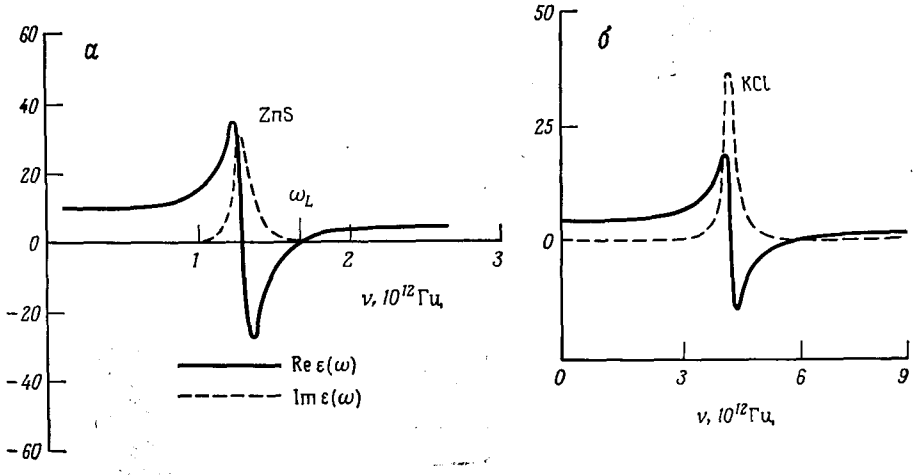
Фиг. 27.6. Решения дисперсионного уравнения $\omega = kc/\sqrt{\varepsilon(\omega)}$ для поперечных электромагнитных мод, распространяющихся в двухатомном ионном кристалле.

Чтобы сопоставить эти кривые с кривыми на фиг. 27.5, последнюю следует повернуть на 90° и рассматривать ее как график зависимости величины $k = \omega\sqrt{\varepsilon(\omega)}/c$ от ω. На линейных участках одна кривая близка к кривой дисперсии фотона, а вторая — к кривой дисперсии оптического фонона. На искривленных участках обе моды имеют смешанный характер; иногда их называют «поляритонами».

Закон дисперсии имеет две ветви, одна из которых лежит целиком ниже ω_T, а вторая — выше ω_L. Нижняя ветвь всюду, кроме значений k, малых по сравнению с ω_T/c, имеет вид $\omega \equiv \omega_T$. Она описывает электрическое поле, сопровождающее поперечную оптическую моду в области постоянной частоты. Однако

при k порядка ω_T/c частота становится ниже ω_T и стремится к нулю пропорционально $kc/\sqrt{\varepsilon_0}$, т. е. по закону, характерному для обычного электромагнитного излучения в среде с диэлектрической проницаемостью ε_0.

С другой стороны, верхняя ветвь описывается линейным законом $\omega = kc/\sqrt{\varepsilon_\infty}$, характерным для электромагнитного излучения в среде с диэлектрической проницаемостью ε_∞, когда значение k велико по сравнению с ω_T/c.



Фиг. 27.7. *а* — действительная (сплошная кривая) и мнимая (штриховая кривая) части диэлектрической проницаемости сульфида цинка. (Результат Абелеса и Матье [6], цитированный в работе [7].)

б — действительная (сплошная кривая) и мнимая (штриховая кривая) части диэлектрической проницаемости хлорида калия. (Результат Уилкинсона и Смарта, цитированный в работе [8].)

Здесь при стремлении k к нулю частота не обращается в нуль по линейному закону, а асимптотически приближается к постоянному значению ω_L [1]).

Отметим, наконец, что если диэлектрическая проницаемость действительна, то коэффициент отражения кристалла дается выражением [см. формулу (Л.6) в приложении Л]

$$r = \left(\frac{\sqrt{\varepsilon}-1}{\sqrt{\varepsilon}+1}\right)^2. \qquad (27.75)$$

При $\varepsilon \to \infty$ коэффициент отражения стремится к единице. Поэтому падающее излучение, имеющее частоту поперечной оптической моды, должно полностью

[1]) Таким образом, при $k \to 0$ действительно *существует* поперечная мода, частота которой равна частоте продольной моды (см. стр. 171). Причина, по которой подобное поведение возникает при электродинамическом, а не электростатическом рассмотрении, состоит в сущности в конечной скорости распространения сигнала в электродинамической теории. Электромагнитные сигналы могут распространяться только со скоростью света, поэтому, какова бы ни была пространственная протяженность поля в таких сигналах, они могут быть эффективно применены для идентификации продольных и поперечных мод только в том случае, если они проходят расстояние, сравнимое с длиной волны, за время, малое по сравнению с периодом (т. е. $kc \gg \omega$). Приведенные на стр. 171 соображения, объясняющие причину различия между ω_L и ω_T, основаны на молчаливом предположении, что действие кулоновских сил мгновенно распространяется на любое расстояние, и неприменимы, когда это предположение не выполняется.

отражаться. Эффект можно усилить с помощью последовательных отражений луча от граней кристалла. Поскольку при n отражениях интенсивность луча уменьшается в $1/r^n$ раз, после очень большого числа отражений останется лишь компонента излучения с частотами, очень близкими к ω_T. Такое остающееся излучение называют *остаточными лучами* (Reststrahl). С помощью последовательных отражений удается очень точно измерить частоту ω_T; они лежат также в основе одного из методов получения чрезвычайно монохроматического излучения в инфракрасном диапазоне.

Поскольку колебания решетки в какой-то мере ангармоничны (а следовательно, затухают), величина ε имеет также мнимую составляющую. Это приводит к уширению резонансной линии, соответствующей остаточным лучам. Типичные кривые частотной зависимости диэлектрических проницаемостей ионных кристаллов, найденные по их оптическим свойствам, представлены на фиг. 27.7. Диэлектрические характеристики щелочно-галоидных кристаллов приведены в табл. 27.2.

Таблица 27.2

Статическая диэлектрическая проницаемость, оптическая диэлектрическая проницаемость и частота поперечного оптического фонона для щелочно-галоидных кристаллов

Соединение	ε_0	ε_∞	$\hbar\omega_T/k_B$, К [a]
LiF	9,01	1,96	442
NaF	5,05	1,74	354
KF	5,46	1,85	274
RbF	6,48	1,96	224
CsF	—	2,16	125
LiCl	11,95	2,78	276
NaCl	5,90	2,34	245
KCl	4,84	2,19	215
RbCl	4,92	2,19	183
CsCl	7,20	2,62	151
LiBr	13,25	3,17	229
NaBr	6,28	2,59	195
KBr	4,90	2,34	166
RbBr	4,86	2,34	139
CsBr	6,67	2,42	114
LiI	16,85	3,80	—
NaI	7,28	2,93	167
KI	5,10	2,62	156
RbI	4,91	2,59	117,5
CsI	6,59	2,62	94,6

[a] Определено по максимуму интенсивности остаточных лучей. Данные взяты из статьи Нокса и Тигардена [9].

КОВАЛЕНТНЫЕ ДИЭЛЕКТРИКИ

Проведенное рассмотрение ионных и молекулярных кристаллов основывалось на возможности выделить в распределении заряда в кристалле вклады от отдельных ионов (атомов, молекул), как это было сделано в разложении (27.9). В ковалентных кристаллах, однако, значительная часть электронного заряда располагается между ионами (образуя так называемые ковалентные связи). Наличие такой составляющей полного заряда представляет собой уникальное свойство конденсированного состояния и не имеет аналогов в распределении заряда в отдельных изолированных ионах (атомах, молекулах). Более того, поскольку эта составляющая обусловлена наиболее слабо связанными атомными электронами, она дает очень важный вклад в поляризуемость кристалла. Поэтому при расчете диэлектрических свойств ковалентных кристаллов необходимо рассматривать поляризуемость кристалла как единого целого, прибегая для этого с самого начала к зонной теории или пользуясь феноменологическим подходом, основанным на представлении о «поляризуемости связей».

Мы не станем проводить здесь дальнейшее обсуждение этого вопроса, заметим лишь, что ковалентные кристаллы могут обладать очень большими диэлектрическими проницаемостями, в чем отражается относительно делокализованное распределение их электронного заряда. Статические диэлектрические проницаемости для ряда ковалентных кристаллов приведены в табл. 27.3.

Таблица 27.3

Статические диэлектрические проницаемости ряда ковалентных и ковалентно-ионных кристаллов со структурами алмаза (а), цинковой обманки (ц) и вурцита (в) [a]

Кристалл	Структура	ε_0	Кристалл	Структура	ε_0
C	а	5,7	ZnO	в	4,6
Si	а	12,0	ZnS	в	5,1
Ge	а	16,0	ZnSe	ц	5,8
Sn	а	23,8	ZnTe	ц	8,3
SiC	ц	6,7	CdS	в	5,2
GaP	ц	8,4	CdSe	в	7,0
GaAs	ц	10,9	CdTe	ц	7,1
GaSb	ц	14,4	BeO	в	3,0
InP	ц	9,6	MgO	ц	3,0
InAs	ц	12,2			
InSb	ц	15,7			

[a]) Цитируется по работе Филлипса [10].

Как мы увидим позднее (в гл. 28), наличие больших диэлектрических проницаемостей весьма существенно для теории примесных уровней в полупроводниках.

ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСТВО

При выводе макроскопического уравнения

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = -4\pi \nabla \cdot \mathbf{P} \tag{27.76}$$

для ионных кристаллов мы предполагали (см. примечание 1 на стр. 162), что равновесный дипольный момент элементарной ячейки

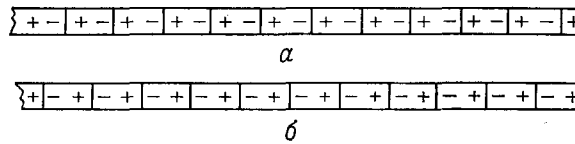
$$\mathbf{p}_0 = \sum_{\mathbf{d}} \mathbf{d} e(\mathbf{d}) \tag{27.77}$$

равен нулю, и поэтому пренебрегали членом

$$\Delta \mathbf{P} = \frac{\mathbf{p}_0}{v} \tag{27.78}$$

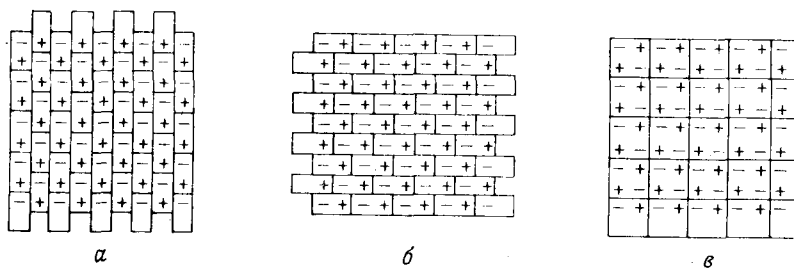
в плотности поляризации $\mathbf{P}$. Как видно из фиг. 27.8, значение дипольного момента $\mathbf{p}_0$ зависит от выбора элементарной ячейки. Однако, поскольку физическое значение имеет лишь дивергенция плотности поляризации, дополнительный постоянный вектор $\Delta \mathbf{P}$ не влияет на физические результаты, определяемые макроскопическими уравнениями Максвелла.

К этому нечего было бы добавить, если бы все кристаллы были бесконечными. Однако реальные кристаллы имеют поверхности, на которых макроско-



Фиг. 27.8. Дипольный момент элементарной ячейки зависит от ее выбора (иллюстрация на примере одномерного ионного кристалла).

пическая плотность поляризации $\mathbf{P}$ скачком падает до нуля, вследствие чего в правой части уравнения (27.76) появляется сингулярный член. Обычно этот член интерпретируют как приходящийся на единицу площади связанный поверхностный заряд, величина которого равна нормальной компоненте P_n вектора $\mathbf{P}$



Фиг. 27.9. «Естественный» выбор элементарной ячейки — это выбор, при котором ячейки на поверхности оказываются незаряженными.

Ячейки на фиг. *а* и *б* не удовлетворяют такому критерию, их вклад в плотность поляризации компенсируется вкладом заряженных поверхностных ячеек. Ячейка на фиг. *в*, не являющаяся примитивной, приводит к незаряженным ячейкам на поверхности. Она не обладает дипольным моментом.

на поверхности. Поэтому наличие аддитивной постоянной в плотности поляризации $\mathbf{P}$ далеко не безразлично при рассмотрении конечных кристаллов.

Для конечных кристаллов, однако, мы должны заново проанализировать наше допущение о том, что каждая элементарная ячейка имеет нулевой полный заряд:

$$\sum_{\mathbf{d}} e(\mathbf{d}) = 0. \tag{27.79}$$

В бесконечном кристалле, состоящем из идентичных ячеек, оно эквивалентно утверждению, что кристалл в целом нейтрален. Однако в кристалле с поверхностями идентичны лишь внутренние ячейки и требование зарядовой нейтральности вполне совместимо с наличием частично заполненных и, следовательно, заряженных поверхностных ячеек (фиг. 27.9). Если при некотором выборе

элементарных ячеек на поверхности оказались ячейки, содержащие не нулевой суммарный заряд, в уравнение (27.76) необходимо включить дополнительный член, учитывающий связанный поверхностный заряд ρ_s. При изменении выбора ячеек одновременно меняются величины P_n и ρ_s, так что совокупная плотность *макроскопического поверхностного заряда* $P_n + \rho_s$ *остается неизменной*.

Итак, «естественный» выбор ячейки, при котором уравнение (27.76) справедливо без дополнительного члена, учитывающего нескомпенсированный заряд в поверхностных ячейках, состоит в том, чтобы выбранные ячейки оставались нейтральными даже на поверхности реальных физических образцов [1]).

Кристаллы, естественные (примитивные) элементарные ячейки которых обладают отличным от нуля дипольным моментом $\mathbf{p}_0$, называются пироэлектриками [2]). В равновесии полный дипольный момент идеального пироэлектрического кристалла равен произведению $\mathbf{p}_0$ на число ячеек в кристалле [3]), и поэтому даже в отсутствие внешнего поля плотность поляризации повсюду в кристалле равна $\mathbf{P} = \mathbf{p}_0/v$. Отсюда *непосредственно следуют жесткие ограничения на тип* точечной группы симметрии пироэлектрического кристалла, поскольку операции симметрии должны сохранять все свойства кристалла и, в частности, направление вектора $\mathbf{P}$. Поэтому единственная возможная поворотная ось должна быть параллельной вектору $\mathbf{P}$; кроме того, не должно существовать зеркальных *плоскостей, перпендикулярных такой оси*. Это исключает все точечные группы (см. табл. 7.3), кроме C_n и C_{nv} ($n = 2, 3, 4, 6$), а также C_1 и C_{1h}. Из табл. 7.3 видно, что только указанные точечные группы допускают размещение в узлах решетки ориентированных объектов (например, стрелок) [4]).

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ

Наиболее устойчивая структура некоторых кристаллов является непироэлектрической выше определенной температуры T_c (называемой *температурой Кюри*) и пироэлектрической ниже ее [5]). Такие кристаллы (примеры приведены

---

[1]) Часто для этого требуется выбрать ячейку, которая хотя и элементарна, но не примитивна (см. фиг. 27.9). Однако, как легко убедиться, на проведенный в этой главе анализ никак не влияет непримитивность выбранной элементарной ячейки.

[2]) Это название (руго — огонь) отражает тот факт, что в обычных условиях дипольный момент пироэлектрического кристалла не заметен — он нейтрализуется слоями ионов, попадающих из атмосферы на грани кристалла. Если, однако, нагреть кристалл, то компенсация уже не будет полной, поскольку поляризация изменится благодаря тепловому расширению кристалла, нейтрализующие ионы начнут испаряться и т. п. Поэтому вначале пироэлектрический эффект объясняли образованием электрического момента при нагревании. [Иногда такие кристаллы называют не пироэлектрическими, а полярными. Однако название «полярный кристалл» лучше не применять, поскольку оно широко используется также как синоним термина «ионный кристалл» (независимо от того, является последний пироэлектриком или нет).] Наличие не равной нулю суммарной поляризации может также маскироваться доменной структурой, как и в случае ферромагнетиков (см. гл. 33).

[3]) Дипольный момент поверхностных ячеек может быть и не равен $\mathbf{p}_0$, но в пределе большого кристалла это оказывает пренебрежимо малое влияние на полный дипольный момент, поскольку преобладающее большинство ячеек находится в глубине кристалла.

[4]) Некоторые кристаллы, не будучи пироэлектрическими в отсутствие внешних напряжений, могут приобретать спонтанный дипольный момент при механической деформации. Подобрав нужное сжатие, можно получить такое искажение структуры, при котором кристаллы способны сохранять дипольный момент. Подобные кристаллы называются *пьезоэлектриками*. Точечная группа симметрии пьезоэлектрического кристалла (в недеформированном состоянии) не может содержать операции инверсии.

[5]) Известны переходы как в прямом, так и в обратном направлении: пироэлектрическая фаза может, например, существовать в определенном интервале температур, ниже и выше которого кристалл не поляризован.

Таблица 27.4

Некоторые сегнетоэлектрические кристаллы

Наименование	Формула	T_c, К	P, мкКл/см²	при T, К
Дигидрофосфат калия	KH_2PO_4	123	4,75	96
Дидейтерийфосфат калия	KD_2PO_4	213	4,83	180
Дигидрофосфат рубидия	RbH_2PO_4	147	5,6	90
Дидейтерийфосфат рубидия	RbD_2PO_4	218	—	—
Титанат бария	$BaTiO_3$	393	26,0	300
Титанат свинца	$PbTiO_3$	763	>50	300
Титанат кадмия	$CdTiO_3$	55	—	—
Ниобат калия	$KNbO_3$	708	30,0	523
Сегнетова соль	$NaKC_4H_4O_6\cdot 4D_2O$	$\left\{\begin{matrix}297\\255\end{matrix}\right\}$ [a]	0,25	278
Дейтерированная сегнетова соль	$NaKC_4H_2D_2O_6\cdot 4D_2O$	$\left\{\begin{matrix}308\\251\end{matrix}\right\}$ [a]	0,35	279

[a] Имеет верхнюю и нижнюю температуры Кюри T_c.
Данные взяты из книги Иона и Ширане [11].

в табл. 27.4) называются сегнетоэлектриками, или ферроэлектриками [1]). Говорят, что переход из неполяризованного в пироэлектрическое состояние является переходом первого рода, когда он происходит скачком (т. е. если поляризация **P** становится отличной от нуля сразу же ниже T_c), и второго или более высокого рода, если он осуществляется непрерывно (т. е. если поляризация нарастает непрерывно от нуля при уменьшении T ниже T_c) [2]).

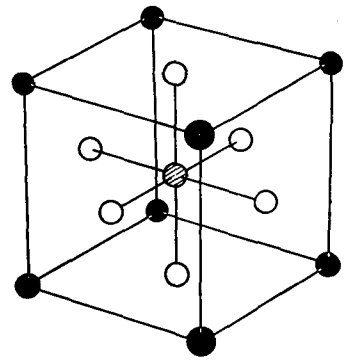
При температурах немного ниже температуры Кюри (для непрерывного сегнетоэлектрического перехода) искажение элементарной ячейки по сравнению с ее неполяризованной конфигурацией очень мало и поэтому, приложив электрическое поле, направленное противоположно этой малой поляризации, можно ее уменьшить и даже обратить ее знак. Когда температура T становится гораздо ниже T_c, искажение ячейки увеличивается, и для обращения направления поляризации необходимы уже гораздо более сильные поля. Иногда это свойство считают характерной отличительной особенностью сегнетоэлектриков и определяют их как такие пироэлектрические кристаллы, поляризуемость которых можно изменить на противоположную путем приложения достаточно сильного электрического поля. Так поступают, чтобы включить в число сегнетоэлектриков те кристаллы, которые, по-видимому, удовлетворяли бы первому определению (о существовании температуры Кюри), если бы они не плавились еще до достижения этой предполагаемой температуры. При температурах гораздо ниже температуры Кюри для обращения поляризации может потребоваться,

[1]) Последнее наименование подчеркивает аналогию с ферромагнитными веществами, обладающими ненулевым *магнитным* моментом. Оно не означает, что железо имеет какое-либо отношение к этому явлению. (В современной отечественной литературе термин «ферроэлектрик» не применяется.— *Прим. ред.*)

[2]) Иногда сегнетоэлектриками называют только кристаллы, в которых имеет место переход второго рода.

однако, весьма значительная перестройка кристалла, которую не могут вызвать даже наиболее сильные достижимые в настоящее время поля.

При непрерывном сегнетоэлектрическом переходе сразу же ниже температуры Кюри кристалл самопроизвольно и непрерывно деформируется, образуя поляризованное состояние. Поэтому в окрестности точки T_c диэлектрическая проницаемость должна быть аномально велика, поскольку для существенного изменения поляризации смещения кристалла в указанной области достаточно очень малого внешнего поля. Вблизи точек сегнетоэлектрического перехода наблюдались значения диэлектрических проницаемостей, достигающие 10^5. В идеальном эксперименте непосредственно в точке T_c диэлектрическая проницаемость должна быть бесконечно велика. В подобном ее поведении при непрерывном переходе отражается просто то обстоятельство, что при приближении сверху к точке T_c суммарная возвращающая сила, противодействующая деформации решетки, приводящей к превращению неполяризованной фазы в поляризованную, стремится к нулю [1]).



Фиг. 27.10. Структура перовскита, характерная для сегнетоэлектриков типа титаната бария ($BaTiO_3$) в неполяризованной фазе.

Кристалл имеет кубическую симметрию, причем ионы Ba^{++} расположены в углах куба, ионы O^{--} находятся в центрах его граней, а ионы Ti^{4+} размещены в центрах кубов. При первом переходе структура становится тетрагональной; при этом положительные ионы смещаются относительно отрицательных вдоль направления [100]. Структура перовскита может служить примером кубической структуры, в которой *не все* ионы расположены в точках с полной кубической симметрией. (В таких точках лежат ионы Ba^{++} и Ti^{4+}, но не O^{--}.) Поэтому локальное поле, действующее на ионы кислорода, описывается более сложным выражением, чем простая формула Лоренца. Это важно для понимания механизма возникновения сегнетоэлектрических свойств.

Если возвращающая сила, противодействующая определенной деформации решетки, обращается в нуль, то должна существовать имеющая нулевую частоту нормальная мода, векторы поляризации которой описывают эту деформацию. Поскольку деформация приводит к появлению результирующего дипольного момента и, следовательно, к возникновению относительного смещения ионов с противоположными зарядами, эта мода является оптической. Вблизи точки переходов относительные смещения велики, ангармонические члены оказываются существенными, поэтому подобная «мягкая» мода должна довольно сильно затухать.

Два этих замечания (о бесконечном значении оптической диэлектрической проницаемости и о наличии оптической моды с нулевой частотой) не независимы. В силу соотношения Лиддана — Сакса — Теллера одно из них вытекает из другого, так как, согласно этому соотношению, частота поперечной оптической моды должна обращаться в нуль, когда статическая диэлектрическая проницаемость становится бесконечно большой.

Наиболее простым типом сегнетоэлектриков (и наиболее изученным) являются, по-видимому, кристаллы со структурой перовскита, показанной на фиг. 27.10. Другие сегнетоэлектрики имеют гораздо более сложную структуру. Некоторые характерные примеры приведены в табл. 27.4.

---

[1]) Обращение диэлектрической проницаемости в бесконечность — общее свойство восприимчивостей при приближении к точке фазового перехода второго рода (см. книгу Ландау и Лифшица [12*], ч. 1, § 144). — *Прим. ред.*

ЗАДАЧИ

1. *Электрическое поле нейтральной однородно-поляризованной сферы радиусом a.*

На большом расстоянии от сферы потенциал ϕ имеет вид потенциала точечного диполя с моментом $p = 4\pi Pa^3/3$:

$$\phi = \frac{P\cos\theta}{r^2} \tag{27.80}$$

(полярная ось направлена по **P**). Пользуясь тем, что общее решение уравнения $\nabla^2\phi = 0$, пропорциональное $\cos\theta$, имеет вид

$$\frac{A\cos\theta}{r^2} + Br\cos\theta, \tag{27.81}$$

покажите с помощью граничного условия на поверхности сферы, что потенциал внутри ее отвечает постоянному полю $\mathbf{E} = -4\pi\mathbf{P}/3$.

2. *Электрическое поле периодической решетки идентичных одинаково ориентированных диполей, вычисляемое в точке, относительно которой эта решетка имеет кубическую симметрию.*

Потенциал в точке **r**, создаваемый диполем, находящимся в точке **r′**, равен

$$\phi = -\mathbf{p}\cdot\nabla\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}. \tag{27.82}$$

Воспользовавшись ограничениями, которые налагаются на тензор

$$\sum_{\mathbf{r}'}\nabla_\mu\nabla_\nu\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}, \tag{27.83}$$

требованиями кубической симметрии, и замечая, что $\nabla^2(1/r) = 0$ при $\mathbf{r} \neq 0$, покажите, что поле **E** (**r**) должно обращаться в нуль, когда расположение точек **r′**, в которых находятся диполи, является кубически симметричным по отношению к точке **r**.

3. *Поляризуемость атома водорода*

Пусть электрическое поле **E** (направленное вдоль оси x) приложено к атому водорода, который находится в основном состоянии с волновой функцией

$$\psi_0 \sim e^{-r/a_0}. \tag{27.84}$$

а) Возьмите пробную функцию для атома в поле в виде

$$\psi \sim \psi_0(1+\gamma x) = \psi_0 + \delta\psi \tag{27.85}$$

и определите γ путем минимизации полной энергии.

б) Воспользовавшись наилучшей пробной функцией, рассчитайте поляризацию

$$p = \int d\mathbf{r}\,(-e)\,x\,(\psi_0\delta\psi^* + \psi_0^*\delta\psi). \tag{27.86}$$

и покажите, что она приводит к поляризуемости $\alpha = 4a_0^3$. (Точное значение равно $4{,}5a_0^3$.)

4. *Ориентационная поляризация*

Следующая ситуация иногда возникает в чистых кристаллах и жидкостях, молекулы которых обладают постоянным дипольным моментом (примерами этих веществ служат вода и аммиак), или же в таких твердых телах, как ионные кристаллы, в которых часть ионов заменена другими ионами с постоянным дипольным моментом (например, ионами OH^- в кристалле KCl).

а) Электрическое поле стремится упорядочить такие молекулы, а тепловое движение способствует их разупорядочению. Пользуясь законами равновесной статистической механики, запишите вероятность того, что диполь образует угол в интервале от θ до $\theta + d\theta$ с направлением приложенного поля. Если имеется N диполей с моментами p, покажите, что их полный дипольный момент при тепловом равновесии будет равен

$$Np\langle\cos\theta\rangle = NpL\left(\frac{pE}{k_BT}\right), \tag{27.87}$$

где функция Ланжевена $L(x)$ дается выражением

$$L(x) = \operatorname{cth} x - \left(\frac{1}{x}\right). \tag{27.88}$$

б) Типичная величина дипольного момента составляет около одной единицы Дебая (10^{-18} ед. СГСЭ). Покажите, что для электрического поля порядка 10^4 В/см поляризуемость при комнатной температуре можно записать в виде

$$\alpha = \frac{p^2}{3k_BT}. \tag{27.89}$$

5. *Обобщенное соотношение Лиддана—Сакса—Теллера*

Предположим, что диэлектрическая проницаемость $\varepsilon(\omega)$ как функция от ω^2 [см. (27.57)] имеет не просто один полюс, а обладает более сложным видом:

$$\varepsilon(\omega) = A + \sum_{i=1}^{n} \frac{B_i}{\omega^2 - \omega_i^2}. \tag{27.90}$$

Исходя непосредственно из формулы (27.90), покажите, что тогда соотношение Лиддана — Сакса — Теллера (27.67) принимает более общую форму:

$$\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty} = \prod \left(\frac{\omega_i^0}{\omega_i}\right)^2, \tag{27.91}$$

где ω_i^0 — частоты, при которых ε обращается в нуль. [*Указание.* Запишите условие $\varepsilon = 0$ в виде уравнения для полинома n-го порядка по ω^2 и заметьте, что произведение его корней весьма просто связано со значением этого полинома при $\omega = 0$.] Каков физический смысл частот ω_i и ω_i^0?

ЛИТЕРАТУРА

1. *Russakoff G.*, Am. J. Phys., **10**, 1188 (1970).
2. *Stoner E. C.*, Phil. Mag., **36**, 803 (1945).
3. *Dalgarno A.*, Advances Phys., **11**, 281 (1962).
4. *Woods A. D. B. et al.*, Phys. Rev., **131**, 1025 (1963).
5. *Roberts S.*, Phys. Rev., **77**, 258 (1950).
6. *Abeles F., Mathieu J. P.*, Ann. de phys., **3**, 5 (1958).
7. *Burstein E.*, Phonons and Phonon Interactions, ed. Bak T. A., W. A. Benjamin, Menlo Park, California, 1964.
8. *Martin D. H.*, Advances Phys., **14**, 39 (1965).
9. *Knox R. S., Teegarden K. J.*, Physics of Color Centers, ed. Fowler W. B., Academic Press, New York, 1968.
10. *Phillips J. C.*, Phys. Rev. Lett., **20**, 550 (1968).
11. *Jona F., Shirane G.*, Ferroelectric Crystals, Pergamon, New York, 1962. (Имеется перевод: *Иона Ф., Ширане Д.* Сегнетоэлектрические кристаллы.— М.: Мир, 1962.)

12*. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика.— М.: Наука, 1964.

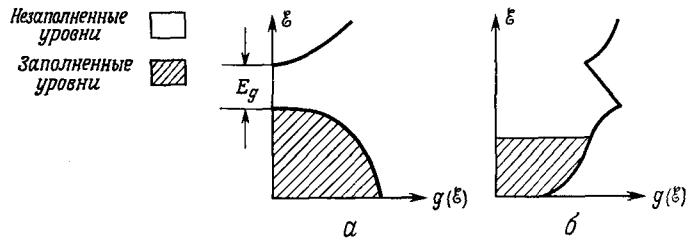
ГЛАВА 28

ОДНОРОДНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ

ОБЩИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВ
ПРИМЕРЫ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛУПРОВОДНИКОВ
ЦИКЛОТРОННЫЙ РЕЗОНАНС
СТАТИСТИКА НОСИТЕЛЕЙ ТОКА ПРИ
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОМ РАВНОВЕСИИ
СОБСТВЕННЫЕ И НЕСОБСТВЕННЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ
ЗАПОЛНЕНИЕ ПРИМЕСНЫХ УРОВНЕЙ ПРИ
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОМ РАВНОВЕСИИ
РАВНОВЕСНЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА
В ПРИМЕСНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ
ПРОВОДИМОСТЬ ЗА СЧЕТ ПРИМЕСНОЙ ЗОНЫ
ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В НЕВЫРОЖДЕННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

В гл. 12 мы видели, что электроны целиком заполненной зоны не могут переносить ток. В рамках модели независимых электронов это свойство определяет отличие металлов от диэлектриков: у диэлектрика в основном состоянии все зоны либо целиком заполнены, либо совершенно пустые, у металла же в основном состоянии по крайней мере одна зона заполнена частично.

Мы можем охарактеризовать диэлектрики величиной *энергетической щели* или *запрещенной зоны* E_g между потолком наиболее высоко лежащей заполнен-



Фиг. 28.1. Схематическое изображение зависимости плотности уровней (по горизонтальной оси) от энергии (по вертикальной оси) для диэлектрика (*а*) и металла (*б*).
В диэлектрике имеется область запрещенных энергий, отделяющая высшие занятые уровни от низших незанятых уровней; в металле граница оказывается в области разрешенных уровней.

ной зоны (или зон) и дном самой нижней пустой зоны (или зон) (фиг. 28.1). Твердое тело, в энергетическом спектре которого имеется запрещенная зона, будет непроводящим при $T = 0$. Это утверждение несправедливо только в тех случаях, когда постоянное электрическое поле столь велико и ширина запрещенной зоны столь мала, что становится возможным электрический пробой [см. (12.8)] или если частота переменного поля столь высока, что величина $\hbar\omega$ превышает ширину запрещенной зоны.

Однако при отличной от нуля температуре существует конечная вероятность того, что некоторые электроны будут за счет теплового возбуждения переброшены через энергетическую щель в нижнюю из незаполненных зон, которые в этом случае называются *зонами проводимости*; при этом остаются

незанятые уровни в верхних заполненных зонах, называемых *валентными зонами*. Термически возбужденные электроны способны переносить ток, а в зоне, откуда они были переброшены, возможна дырочная проводимость.

Приведут ли такие тепловые перебросы к заметной проводимости или нет, существенно зависит от размера энергетической щели, поскольку, как мы увидим ниже, доля электронов, переброшенных через щель при температуре T, равна по порядку величины $e^{-E_g/2k_BT}$. При ширине энергетической щели, равной 4 эВ, эта величина при комнатной температуре ($k_BT \approx 0{,}025$ эВ) составляет $e^{-80} \approx 10^{-35}$, т.е. по сути дела переброса электронов через щель не происходит. Если же, однако, $E_g = 0{,}25$ эВ, то доля переброшенных электронов при комнатной температуре равна примерно $e^{-5} \approx 10^{-2}$, так что будет наблюдаться заметная проводимость.

Твердые тела, которые являются диэлектриками при $T = 0$, но имеют такие энергетические щели, что тепловое возбуждение при температурах ниже точки плавления может обусловливать заметную проводимость, называются *полупроводниками*. Ясно, что не существует четкого различия между полупроводником и диэлектриком; грубо говоря, в наиболее важных полупроводниках энергетическая щель обычно меньше 2 эВ, а часто составляет лишь несколько десятых электронвольта. Типичные удельные сопротивления полупроводников при комнатной температуре лежат в интервале между 10^{-3} и 10^{9} Ом·см (в отличие как от металлов, где $\rho \approx 10^{-6}$ Ом·см, так и от хороших диэлектриков, у которых ρ может достигать 10^{22} Ом·см).

Поскольку число электронов, термически переброшенных в зону проводимости (и соответственно число дырок, оставшихся на их месте в валентной зоне), экспоненциально зависит от $1/T$, электропроводность должна быстро *возрастать* с повышением температуры, что резко отличается от ситуации в металлах. Проводимость металла [см. (1.6)]

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \tag{28.1}$$

падает с повышением температуры. Это объясняется тем, что концентрация носителей n не зависит от температуры, и вся температурная зависимость связана с временем релаксации τ, которое, вообще говоря, уменьшается с повышением температуры из-за усиления электрон-фононного рассеяния. Время релаксации в полупроводнике также уменьшается при повышении температуры, но этот эффект (описываемый обычно степенным законом) совершенно подавляется значительно более быстрым ростом концентрации носителей при увеличении температуры [1]).

Таким образом, наиболее яркая особенность полупроводников состоит в том, что у них в отличие от металлов электросопротивление падает с ростом

---

[1]) Таким образом, у полупроводника в противоположность металлу проводимость не может служить мерой частоты столкновений. Часто бывает полезно выделить в выражении для проводимости сомножитель, температурная зависимость которого отражает только изменение частоты столкновений. Для этого определяют *подвижность* μ носителя тока, равную отношению дрейфовой скорости, которой он достигает в поле E, к напряженности поля: $v_d = \mu E$. Если n — концентрация носителей, а q — их заряд, то плотность тока равна $j = nqv_d$, и, следовательно, проводимость связана с подвижностью соотношением $\sigma = nq\mu$. Понятие подвижности не имеет большого самостоятельного значения при описании металлов, поскольку подвижность в них просто пропорциональна проводимости, причем коэффициент пропорциональности не зависит от температуры. Однако оно играет важную роль при описании полупроводников (или любых других проводников, где концентрация носителей может меняться, например электролитов), позволяя разделить два различных источника температурной зависимости проводимости. Польза понятия подвижности выявится, когда мы станем рассматривать в гл. 29 свойства неоднородных полупроводников.

температуры, т. е. они имеют отрицательный температурный коэффициент сопротивления. Именно это свойство впервые привлекло к ним внимание физиков еще в начале XIX в. [1]) К концу XIX в. было собрано значительное количество сведений о полупроводниках; так, было замечено, что полупроводники характеризуются аномально большими значениями дифференциальной термо-э. д. с. (примерно в 100 раз превышающими ее значение у металлов), что в полупроводниках проявляется эффект фотопроводимости и что контакт между двумя различными полупроводниками обладает выпрямляющими свойствами. В начале XX в. были проведены измерения эффекта Холла [2]), подтвердившие, что температурная зависимость проводимости определяется в основном изменением числа носителей тока с температурой, и показавшие, что во многих веществах основные носители тока заряжены положительно, а не отрицательно.

Подобные явления были окружены атмосферой тайны, пока значительно позднее не была создана зонная теория. В рамках зонной теории они нашли простое объяснение. Например, фотопроводимость (увеличение проводимости вещества под действием света) есть следствие того факта, что при малой ширине щели между зонами видимый свет может вызвать переход электронов через щель в зону проводимости, в результате чего эти электроны и оставшиеся после них дырки могут переносить ток. В качестве другого примера рассмотрим дифференциальную термо-э. д. с., которая в полупроводнике примерно в 100 раз больше, чем в металле. Такое различие объясняется тем, что в полупроводнике концентрация носителей тока столь мала, что они, как мы увидим ниже, хорошо описываются статистикой Максвелла — Больцмана. Ранние теории металлов, существовавшие до того, как Зоммерфельд использовал статистику Ферми—Дирака, завышали термо-э. д. с. именно в 100 раз (см. т. 1, стр. 40).

Объяснению этих и других характерных свойств полупроводников на основе зонной теории посвящены данная и следующая главы.

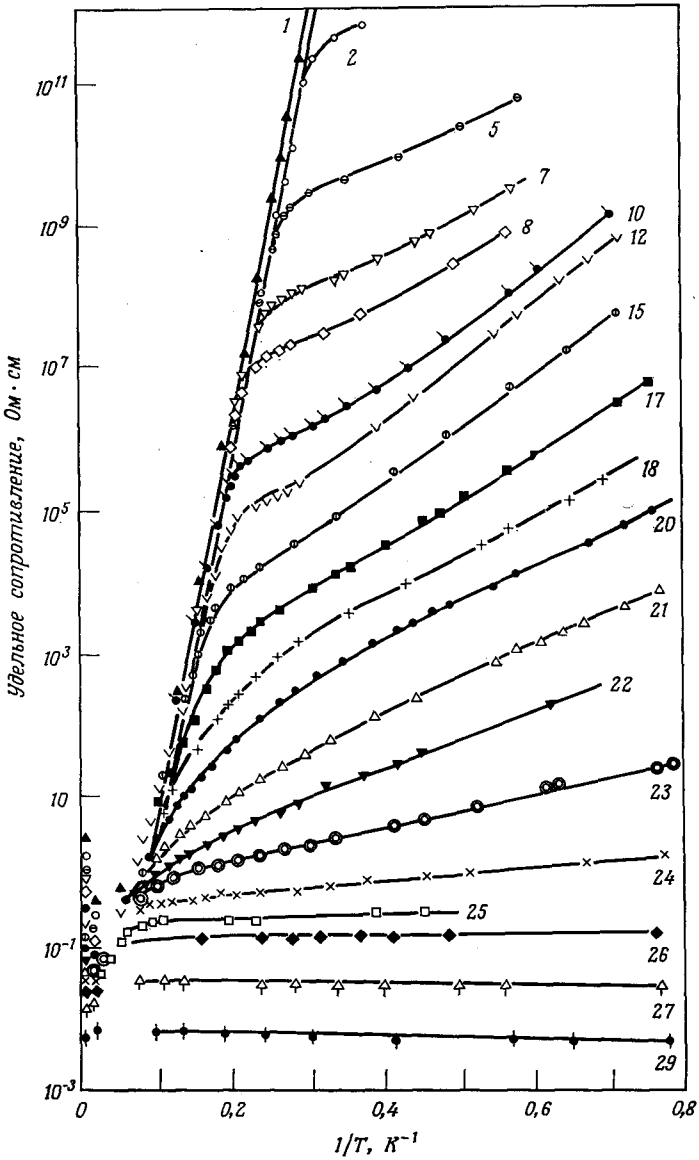
На первых порах накопление достоверной информации о полупроводниках существенно задерживалось тем обстоятельством, что экспериментальные данные чрезвычайно чувствительны к чистоте образца. Примером может служить фиг. 28.2, где изображенно удельное сопротивление германия в зависимости от T для различных концентраций примесей. Отметим, что даже столь малые концентрации, как несколько примесей на 10^8 атомов, могут приводить к заметным эффектам и сопротивление может изменяться при данной температуре в 10^{12} раз при изменении концентрации примесей только в 10^3 раз. Отметим также, что при повышении температуры сопротивление образца с заданной концентрацией примесей достигает значения, лежащего на общей для всех образцов кривой. Это предельное сопротивление, которое имел бы, очевидно, идеальный, совершенно чистый образец, носит название *собственного* сопротивления.

Значения сопротивления при температурах, при которых еще не достигается собственная область, называются *несобственными*. В общем случае говорят, что полупроводник является собственным, если его электронные свойства определяются электронами, термически переброшенными из валентной зоны в зону проводимости, и несобственным, если его электронные свойства определяются электронами, попавшими в зону проводимости с примесей (или

[1]) См. книгу Фарадея [1]. Из имеющихся учебников наиболее приятным введением в этот раздел физики твердого тела может служить книга Смита [2]. Основная часть сведений в нашем кратком историческом обзоре почерпнута именно из этой книги.

[2]) Может показаться, что число возбужденных электронов должно быть равно числу образовавшихся дырок; в этом случае эффект Холла не давал бы почти никакой прямой информации о числе носителей тока. Однако, как мы увидим ниже, в примесном полупроводнике число электронов не обязательно должно быть равно числу дырок, а только такие вещества были доступны в первых экспериментах.

Номер образца	Концентрация доноров, $см^{-3}$
1	$5{,}3 \cdot 10^{14}$
2	$9{,}3 \cdot 10^{14}$
5	$1{,}6 \cdot 10^{15}$
7	$2{,}3 \cdot 10^{15}$
8	$3{,}0 \cdot 10^{15}$
10	$5{,}2 \cdot 10^{15}$
12	$8{,}5 \cdot 10^{15}$
15	$1{,}3 \cdot 10^{16}$
17	$2{,}4 \cdot 10^{16}$
18	$3{,}5 \cdot 10^{16}$
20	$4{,}5 \cdot 10^{16}$
21	$5{,}5 \cdot 10^{16}$
22	$6{,}4 \cdot 10^{16}$
23	$7{,}4 \cdot 10^{16}$
24	$8{,}4 \cdot 10^{16}$
25	$1{,}2 \cdot 10^{17}$
26	$1{,}3 \cdot 10^{17}$
27	$2{,}7 \cdot 10^{17}$
29	$9{,}5 \cdot 10^{17}$



Фиг. 28.2. Зависимость удельного электросопротивления германия, легированного сурьмой, от $1/T$ для различных концентраций примеси. (Из работы [3].)

же захваченными примесями из валентной зоны) в результате процесса, который будет описан ниже. Мы вскоре вернемся к вопросу о том, почему свойства полупроводников столь сильно зависят от чистоты образцов.

ПРИМЕРЫ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Полупроводниковые кристаллы относятся главным образом к классу диэлектриков с ковалентной связью [1]). Из простых веществ с полупроводниковыми свойствами наименее сложной кристаллической структурой обладают элементы IV группы периодической системы; из них наиболее важны германий и кремний. Углерод в форме алмаза относится, строго говоря, к диэлектрикам, поскольку у него ширина запрещенной зоны составляет около 5,5 эВ. Олово в аллотропной форме серого олова представляет собой полупроводник с очень малой щелью. (Свинец — это, конечно, металл.) Другие полупроводниковые элементы — красный фосфор, бор, селен и теллур — обладают весьма сложной кристаллической структурой и характеризуются ковалентной связью.

Таблица 28.1

Ширина запрещенной зоны у некоторых полупроводников

Вещество	E_g, эВ ($T = 300$ К)	E_g, эВ ($T = 0$ К)	E_0, эВ (линейная экстраполяция к $T = 0$)	Температура (К), до которой сохраняется линейная зависимость
Si	1,12	1,17	1,2	200
Ge	0,67	0,75	0,78	150
PbS	0,37	0,29	0,25	
PbSe	0,26	0,17	0,14	20
PbTe	0,29	0,19	0,17	
InSb	0,16	0,23	0,25	100
GaSb	0,69	0,79	0,80	75
AlSb	1,5	1,6	1,7	80
InAs	0,35	0,43	0,44	80
InP	1,3		1,4	80
GaAs	1,4		1,5	
GaP	2,2		2,4	
Sn (серое олово)	0,1			
Se (серый)	1,8			
Te	0,35			
B	1,5			
C (алмаз)	5,5			

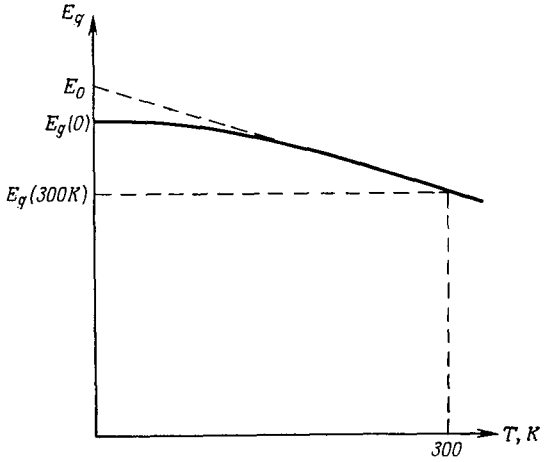
Данные взяты из книг Хогарта [2], Маделунга [4] и Смита [5].

Кроме полупроводниковых элементов существует много полупроводниковых соединений. Один широкий класс, полупроводники типа $A_{III}B_V$, включает в себя кристаллы со структурой цинковой обманки (см. т. 1, стр. 93), состоящие из элементов III и V групп периодической системы. Связь в таких соединениях, как указывалось в гл. 19, также преимущественно ковалентная. В полупроводниковых кристаллах, построенных из элементов II и VI групп, она может

[1]) Среди различных типов диэлектрических кристаллов в ковалентных кристаллах пространственное распределение электронной плотности наиболее близко к существующему в металлах (см. гл. 19).

одновременно иметь и ковалентный, и сильно ионный характер. Эти вещества носят название *полярных полупроводников* и могут иметь или структуру цинковой обманки, или же, как в случае селенида, теллурида и сульфида свинца, — структуру хлорида натрия, более характерную для ионной связи. Существует также много значительно более сложных полупроводниковых соединений.

Некоторые важнейшие полупроводники перечислены в табл. 28.1. Точность значения ширины запрещенной зоны, приведенного для каждого из них, составляет $\sim 5\%$. Отметим, что у всех полупроводников ширина запрещенной зоны зависит от температуры, изменяясь примерно на 10% в интервале от 0 К до комнатной температуры. Такая температурная зависимость обусловливается



Фиг. 28.3. Типичная температурная зависимость ширины запрещенной зоны полупроводника.

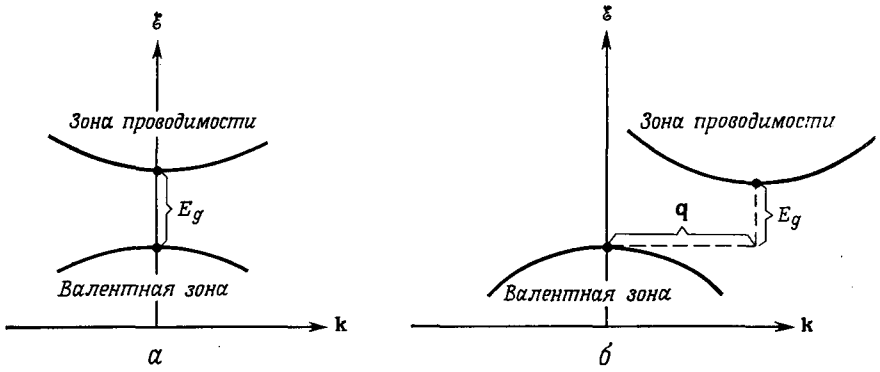
Значения E_0, $Eg(0)$ и $Eg(300\ \text{К})$ для ряда веществ приведены в табл. 28.1.

двумя причинами. Во-первых, действующий на все электроны периодический потенциал решетки (и соответственно зонная структура и энергетическая щель) может из-за теплового расширения меняться с температурой. Во-вторых, влияние колебаний решетки на зонную структуру и запрещенную зону [1]) будет тоже меняться с температурой, отражая температурную зависимость распределения фононов. В общем случае эти два эффекта сравнимы по величине и ведут к тому, что ширина запрещенной зоны зависит линейно от T при комнатной температуре и квадратично при очень низких температурах (фиг. 28.3).

Ширину запрещенной зоны можно измерить несколькими способами. Одним из наиболее важных источников информации служат оптические свойства кристалла. Если частота падающего фотона такова, что его энергия $\hbar\omega$ превышает ширину запрещенной зоны, то, совсем как в металлах (см. т. 1, стр. 293—294), будет наблюдаться резкий рост поглощения падающего излучения. Если минимум зоны проводимости находится в той же точке k-пространства, что и максимум валентной зоны, то ширину запрещенной зоны можно непосредственно определить по порогу оптического поглощения. Если же, как это часто бывает, минимумы и максимумы находятся в разных точках k-пространства, то для того, чтобы выполнялось условие сохранения квазиимпульса, в процессе погло-

[1]) Посредством, например, эффектов типа описанных в гл. 26.

щения [1]) должен участвовать также и фонон (фиг. 28.4). Такой процесс называется «непрямым переходом». Поскольку фонон отдает не только квазиимпульс $\hbar\mathbf{k}$, но и энергию $\hbar\omega(\mathbf{k})$, энергия фотона при частоте, соответствующей порогу оптического поглощения, будет меньше E_g на величину порядка $\hbar\omega_D$. Это изменение энергии составляет несколько сотых электрон-вольта и может при-



Фиг. 28.4. Поглощение фотона при прямых (*а*) и непрямых (*б*) переходах.
В случае *а* порог оптического поглощения отвечает частоте $\omega = Eg/\hbar$, в случае *б* — частоте $\omega = Eg/\hbar - \omega(\mathbf{q})$, поскольку фонон с волновым вектором $\mathbf{q}$, который должен быть поглощен, чтобы компенсировать потерянный квазиимпульс, вносит в энергию вклад, равный $\hbar\omega(\mathbf{q})$.

водить к заметным эффектам только в случае полупроводников с очень малой шириной запрещенной зоны [2]).

Ширину запрещенной зоны можно также определить по температурной зависимости собственной проводимости, которая в основном отражает сильную температурную зависимость концентрации носителей. Эта зависимость (как мы увидим ниже) фактически имеет вид $e^{-E_g/2k_BT}$, и если представить $-\ln(\sigma)$ в зависимости от $1/2k_BT$, то наклон [3]) такой кривой должен дать величину, очень близкую к энергетической щели E_g.

ТИПИЧНЫЕ ПРИМЕРЫ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Электронные свойства полупроводников полностью определяются сравнительно малым числом электронов, переброшенных в зону проводимости, и дырок, образовавшихся в валентной зоне. Практически все электроны оказываются на уровнях вблизи минимума зоны проводимости, дырки же концентрируются вблизи максимума валентной зоны. Поэтому соотношения между энергией и волновым вектором для носителей тока можно, вообще говоря, аппроксимиро-

---

[1]) При оптических частотах квазиимпульс, отдаваемый самим фотоном, пренебрежимо мал.

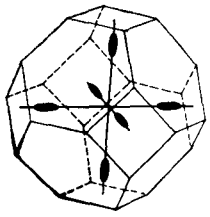
[2]) Однако для того, чтобы с помощью данных по оптическому поглощению точно определить ширину запрещенной зоны, необходимо знать фононный спектр и использовать его при анализе непрямых переходов.

[3]) Находя ширину запрещенной зоны таким образом, нужно, однако, помнить, что при комнатной температуре у большинства полупроводников величина E_g линейно изменяется с температурой. Если $E_g = E_0 - AT$, то наклон кривой равен не E_g, а E_0, т. е. величине, получающейся при линейной экстраполяции данных о ширине запрещенной зоны при комнатной температуре к абсолютному нулю (фиг. 28.3). Значения E_0, полученные с помощью такой процедуры линейной экстраполяции, также приведены в табл. 28.1.

вать квадратичными формами, к которым они сводятся вблизи указанных экстремумов[1])

$$\mathscr{E}(\mathbf{k}) = \mathscr{E}_c + \frac{\hbar^2}{2}\sum_{\mu\nu} k_\mu (\mathsf{M}^{-1})_{\mu\nu} k_\nu \quad \text{(электроны)},$$

$$\mathscr{E}(\mathbf{k}) = \mathscr{E}_v - \frac{\hbar^2}{2}\sum_{\mu\nu} k_\mu (\mathsf{M}^{-1})_{\mu\nu} k_\nu \quad \text{(дырки)}. \qquad (28.2)$$



Фиг. 28.5. Поверхности постоянной энергии вблизи минимумов зоны проводимости в кремнии.

Имеются шесть симметрично расположенных эллипсоидальных карманов. Длинные оси эллипсоидов имеют направления ⟨100⟩.

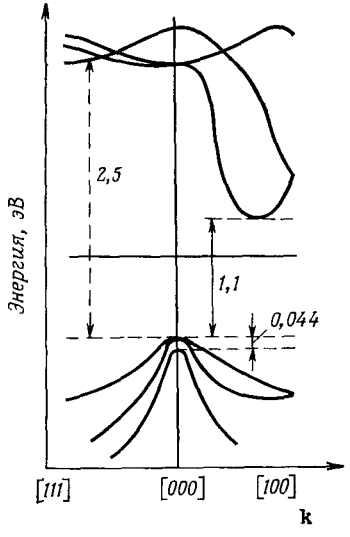
Здесь $\mathscr{E}_c$ — значение энергии, отвечающее дну зоны проводимости, и $\mathscr{E}_v$ — энергия, соответствующая потолку валентной зоны, а за начало координат в k-пространстве выбрано положение максимума или минимум зоны. Если имеется более одного максимума или минимума, то каждому из них соответствует подобное выражение. Поскольку тензор M^{-1} действителен и симметричен, для каждой такой точки можно найти систему ортогональных главных осей, в которой выражения для энергии имеют диагональную форму:

$$\mathscr{E}(\mathbf{k}) = \mathscr{E}_c + \hbar^2\left(\frac{k_1^2}{2m_1} + \frac{k_2^2}{2m_2} + \frac{k_3^2}{2m_3}\right) \quad \text{(электроны)},$$

$$\mathscr{E}(\mathbf{k}) = \mathscr{E}_v - \hbar^2\left(\frac{k_1^2}{2m_1} + \frac{k_2^2}{2m_2} + \frac{k_3^2}{2m_3}\right) \quad \text{(дырки)}. \qquad (28.3)$$

Таким образом, поверхности постоянной энергии вблизи экстремумов имеют форму эллипсоидов, и обычно их определяют, указывая направления главных осей эллипсоидов, значения трех «эффективных масс» и положение эллипсоидов в k-пространстве. Рассмотрим несколько важных примеров.

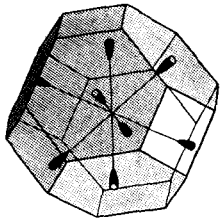
Кремний. Кристалл имеет структуру алмаза, поэтому первая зона Бриллюэна представляет собой усеченный октаэдр, отвечающий гранецентрированной



Фиг. 28.6. Энергетические зоны в кремнии. (Из работы [4].)

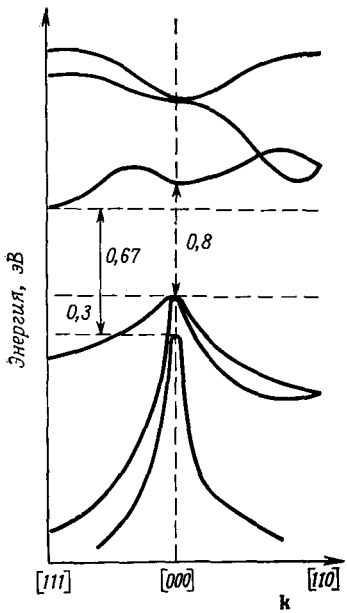
Обратите внимание на минимум зоны проводимости на оси [100], который отвечает эллипсоидам на фиг. 28.5. Максимум валентной зоны лежит в точке $\mathbf{k} = 0$, где касаются две зоны с разными значениями кривизны; эти зоны соответствуют «тяжелым дыркам» и «легким дыркам». Отметим также наличие третьей зоны, находящейся на 0,044 эВ ниже максимума валентной зоны. Эта зона не совпадает с двумя другими только из-за наличия спин-орбитального взаимодействия. При температурах порядка комнатной ($k_B T = 0{,}025$эВ) она также может давать существенный вклад в концентрацию носителей.

[1]) Матрица, обратная той, которую образуют коэффициенты в (28.2), обозначена через M, поскольку она представляет собой частный случай тензора эффективной массы, введенного в общем виде в т. 1 на стр. 332. Тензор эффективной массы электронов не будет, конечно, совпадать с тензором эффективной массы дырок, но, чтобы избежать большого числа индексов, мы будем обозначать их одним общим символом M.



Фиг. 28.7. Поверхности постоянной энергии вблизи минимумов зоны проводимости в германии.

Имеется восемь обусловленных симметрией половинок эллипсоидов с длинными осями, параллельными направлениям ⟨111⟩ и с центрами в серединах шестиугольных граней зоны. При подходящем выборе элементарной ячейки в k-пространстве они могут быть представлены как четыре эллипсоида: половинки одного эллипсоида на противоположных гранях можно соединить, если произвести трансляцию на соответствующий вектор обратной решетки.



Фиг. 28.8. Энергетические зоны в германии. (Из работы [6].)

Обратите внимание на минимум зоны проводимости на оси [111]. В точке пересечения с границей зоны Бриллюэна он отвечает четырем эллипсоидальным карманам на фиг. 28.7. Максимум валентной зоны, как и в кремнии, находится в точке $\mathbf{k} = 0$, где касаются две вырожденные зоны с разными значениями кривизны. Эти зоны соответствуют двум дырочным карманам с четко отличающимися эффективными массами.

кубической решетке Бравэ. В соответствии с симметрией системы зона проводимости имеет шесть минимумов, которые расположены в точках, лежащих на направлениях ⟨100⟩, на расстоянии, составляющем примерно 80% до границы зоны (фиг. 28.5). В силу симметрии каждый из эллипсоидов должен представлять собой эллипсоид вращения, ось которого совпадает с кубической осью. Они имеют форму сигар, вытянутых вдоль кубической оси. Эффективная масса, выраженная через массу свободного электрона m, имеет вдоль оси величину $m_L \approx 1{,}0\ m$ (продольная эффективная масса), а перпендикулярно оси составляет $m_T \approx 0{,}2\,m$ (поперечная эффективная масса). Имеются два вырожденных максимума в валентной зоне, расположенных в точке $\mathbf{k} = 0$; вблизи них изоэнергетические поверхности сферически-симметричны, пока квадратичное разложение остается справедливым, а соответствующие массы равны $0{,}49m$ и $0{,}16\,m$ (фиг. 28.6).

Германий. Кристаллическая структура и зона Бриллюэна такие же, как у кремния. Однако в этом случае минимумы зоны проводимости лежат на границе зоны Бриллюэна в точках пересечения последней с направлениями ⟨111⟩. Минимумы на параллельных друг другу шестиугольных гранях зоны Бриллюэна отвечают физически эквивалентным уровням, поэтому существуют четыре минимума зоны проводимости, обусловленные симметрией системы. Поверхности постоянной энергии представляют собой эллипсоиды вращения, вытянутые вдоль направлений ⟨111⟩; эффективные массы имеют следующую величину: $m_L \approx 1{,}6m$ и $m_T \approx 0{,}08m$ (фиг. 28.7). Снова имеются две вырожденные валентные зоны с максимумами при $\mathbf{k} = 0$, которые в квадратичном по k приближении сферически-симметричны и характеризуются эффективными массами $0{,}28m$ и $0{,}044m$ (фиг. 28.8).

Антимонид индия. Это соединение, имеющее структуру цинковой обманки, интересно потому, что всем максимумам валентной зоны и минимумам

зоны проводимости отвечает $\mathbf{k} = 0$. Поэтому изоэнергетические поверхности имеют сферическую форму. Эффективная масса носителей в зоне проводимости очень мала, $m^* \approx 0{,}015m$. Информация об эффективных массах в валентной зоне не столь однозначна, но похоже на то, что имеются два сферических кармана вблизи $\mathbf{k} = 0$, один с эффективной массой носителей $0{,}2m$ (тяжелые дырки), другой с эффективной массой $0{,}015\ m$ (легкие дырки).

ЦИКЛОТРОННЫЙ РЕЗОНАНС

Эффективные массы, о которых говорилось выше, измеряются с помощью метода циклотронного резонанса. Рассмотрим электрон, находящийся достаточно близко от дна зоны проводимости (или от потолка валентной зоны), так что квадратичное разложение (28.2) справедливо. При наличии магнитного поля $\mathbf{H}$ из полуклассических уравнений движения (12.32) и (12.33) следует, что скорость $\mathbf{v}(\mathbf{k})$ подчиняется системе уравнений

$$\mathsf{M}\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \mp\frac{e}{c}\mathbf{v}\times\mathbf{H}. \tag{28.4}$$

Нетрудно показать (см. задачу 1), что в постоянном однородном поле (направленном вдоль оси z) уравнение (28.4) имеет осциллятор ное решение:

$$\mathbf{v} = \mathrm{Re}\,\mathbf{v}_0 e^{-i\omega t} \tag{28.5}$$

при условии, что

$$\omega = \frac{eH}{m^*c}, \tag{28.6}$$

где m^*—«циклотронная эффективная масса», равная

$$m^* = \left(\frac{\det \mathsf{M}}{M_{zz}}\right)^{1/2}. \tag{28.7}$$

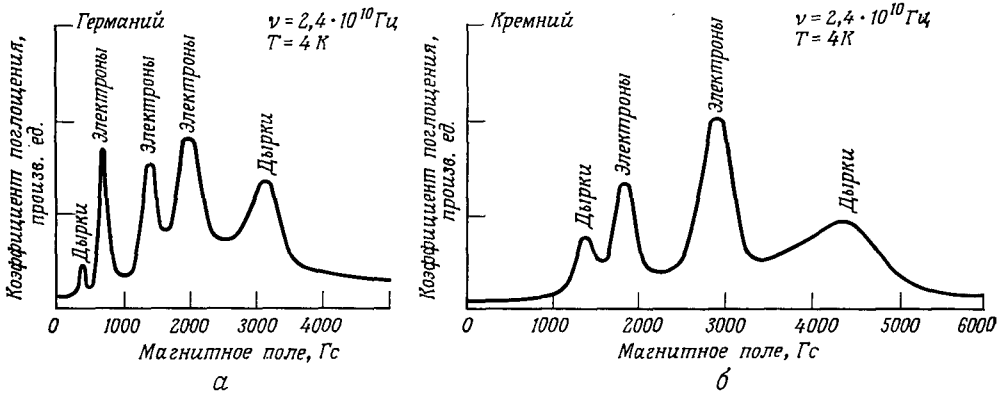
Этот результат можно также записать через собственные значения и направления главных осей тензора массы (см. задачу 1):

$$m^* = \sqrt{\frac{m_1m_2m_3}{\hat{H}_1^2m_1 + \hat{H}_2^2m_2 + \hat{H}_3^2m_3}}, \tag{28.8}$$

где $\hat{H}_i$ — проекции единичного вектора, параллельного полю, на три главные оси.

Заметим, что для заданного эллипсоида циклотронная частота зависит от ориентации магнитного поля по отношению к эллипсоиду, но не зависит ни от первоначального значения волнового вектора, ни от энергии электрона. Поэтому при заданной ориентации кристалла по отношению к полю все электроны данного эллипсоидального кармана зоны проводимости (и аналогично все дырки данного эллипсоидального кармана валентной зоны) испытывают прецессию, частота которой полностью определяется тензором эффективной массы, описывающим этот карман. Поэтому будет существовать лишь небольшое число различающихся между собой частот. Определяя сдвиг резонансных частот при изменении ориентации магнитного поля, можно извлечь из (28.8) те данные, о которых мы говорили выше.

Для наблюдения циклотронного резонанса существенно, чтобы циклотронная частота (28.6) была больше частоты столкновений или сравнима с ней. Как и в случае металлов, для выполнения этого условия требуется, вообще говоря, работать с очень чистыми образцами при очень низких температурах, чтобы уменьшить до минимума рассеяние как на примесях, так и на фононах.



Фиг. 28.9. Типичные сигналы циклотронного резонанса в германии (*а*) и кремнии (*б*). (Из работы [6].)

Поле лежит в плоскости (110) и составляет с осью [001] углы 60° (Ge) и 30° (Si).

При таких условиях электропроводность полупроводника столь мала (в отличие от ситуации в металлах, см. т. 1, стр. 278), что возбуждающее электромагнитное поле может проникнуть в глубь образца достаточно далеко и вызвать резонанс; при этом не возникает никаких трудностей, связанных с глубиной скин-слоя. С другой стороны, при таких условиях (низкие температуры, чистые образцы) число носителей, которые при тепловом равновесии способны участвовать в резонансе, может оказаться столь малым, что носители должны создаваться другим путем, например с помощью фотовозбуждения. Некоторые типичные данные, получающиеся при изучении циклотронного резонанса, представлены на фиг. 28.9.

ЧИСЛО НОСИТЕЛЕЙ ТОКА ПРИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОМ РАВНОВЕСИИ

Самой важной характеристикой любого полупроводника при температуре T является число n_c электронов в зоне проводимости, приходящееся на единицу объема, и число дырок p_v [1]) на единицу объема в валентной зоне. Определение зависимости этих величин от температуры представляет собой весьма простое по существу, но иногда алгебраически весьма громоздкое упражнение по применению статистики Ферми — Дирака к соответствующей системе одноэлектронных уровней.

Значения $n_c(T)$ и $p_v(T)$, как мы потом увидим, очень сильно зависят от наличия примесей. Однако существуют некоторые общие соотношения, которые выполняются независимо от чистоты образца; мы рассмотрим их в первую очередь. Предположим, что плотность уровней (см. т. 1, стр. 156) есть $g_c(\mathscr{E})$ в зоне проводимости и $g_v(\mathscr{E})$ в валентной зоне. Из-за наличия примесей, как мы увидим ниже, возникают дополнительные уровни, лежащие между потолком валентной зоны $\mathscr{E}_v$ и дном зоны проводимости $\mathscr{E}_c$, тогда как вид $g_c(\mathscr{E})$ и $g_v(\mathscr{E})$ не меняется заметным образом. Поскольку проводимость полностью обусловлена электронами на уровнях, лежащих в зоне проводимости, или же дырками на уровнях

[1]) Концентрация дырок обычно обозначается буквой p (positive — положительный). Широко распространенное обозначение для концентрации электронов использует совпадение первых букв слов number (число) и negative (отрицательный).

в валентной зоне, то независимо от концентрации примесей число носителей, имеющихся при данной температуре T, описывается выражениями

$$n_c(T) = \int_{\mathscr{E}_c}^{\infty} d\mathscr{E}\, g_c(\mathscr{E}) \frac{1}{e^{(\mathscr{E}-\mu)/k_BT}+1},$$
$$p_v(T) = \int_{-\infty}^{\mathscr{E}_v} d\mathscr{E}\, g_v(\mathscr{E}) \left(1 - \frac{1}{e^{(\mathscr{E}-\mu)/k_BT}+1}\right) = \int_{-\infty}^{\mathscr{E}_v} d\mathscr{E}\, g_v(\mathscr{E}) \frac{1}{e^{(\mu-\mathscr{E})/k_BT}+1}. \tag{28.9}$$

При определении n_c и p_v влияние примесей сказывается только через величину химического потенциала μ [1]), который подставляется в (28.9). Чтобы найти μ, нужно иметь некоторую информацию о примесных уровнях. Однако из выражений (28.9) можно получить кое-какие полезные сведения, не зависящие от точного значения химического потенциала, если только оно удовлетворяет условиям

$$\mathscr{E}_c - \mu \gg k_BT,$$
$$\mu - \mathscr{E}_v \gg k_BT. \tag{28.10}$$

Существует область значений μ, для которой условия (28.10) выполняются даже при весьма малой ширине запрещенной зоны $E_g = \mathscr{E}_c - \mathscr{E}_v$, составляющей всего несколько десятых электронвольта, и при температурах, близких к комнатной. Дальнейшее рассмотрение будет заключаться в следующем: допустив справедливость условий (28.10), упростим с их помощью выражения (28.9); затем, исходя из полученных таким образом значений n_c и p_v и имеющейся информации о возможных примесных уровнях, вычислим реальное значение химического потенциала и проверим, действительно ли оно попадает в область, определяемую условиями (28.10). Если химический потенциал лежит в указанном интервале, полупроводник называется «невырожденным» и проведенное рассмотрение справедливо. Если это условие не выполняется, мы имеем дело с «вырожденным полупроводником» и должны работать непосредственно с выражениями (28.9), не производя упрощений, основанных на использовании условий (28.10).

Пусть условия (28.10) выполняются; тогда благодаря тому, что каждый уровень в зоне проводимости лежит выше $\mathscr{E}_c$, а каждый уровень валентной зоны — ниже $\mathscr{E}_v$, мы можем упростить выражение для функций распределения в (28.9):

$$\frac{1}{e^{(\mathscr{E}-\mu)/k_BT}+1} \approx e^{-(\mathscr{E}-\mu)/k_BT}, \quad \mathscr{E} > \mathscr{E}_c,$$
$$\frac{1}{e^{(\mu-\mathscr{E})/k_BT}+1} \approx e^{-(\mu-\mathscr{E})/k_BT}, \quad \mathscr{E} < \mathscr{E}_v. \tag{28.11}$$

[1]) Очень часто химический потенциал полупроводника называют «уровнем Ферми», однако это — довольно неудачная терминология. Поскольку химический потенциал почти всегда лежит в запрещенной зоне, ни один одноэлектронный уровень не совпадает с уровнем Ферми (в отличие от ситуации, существующей в металлах). Поэтому обычное определение уровня Ферми (как той энергии, ниже которой в металле в основном состоянии одноэлектронные уровни заполнены, а выше не заполнены) в полупроводнике оказывается неоднозначным: любая энергия в пределах запрещенной зоны отделяет занятые уровни от незанятых при $T = 0$. Когда речь идет о полупроводниках, термин «уровень Ферми» следует рассматривать не более как синоним термина «химический потенциал».

Таким образом, выражения (28.9) принимают вид

$$\boxed{\begin{aligned} n_c(T) &= N_c(T)\, e^{-(\mathscr{E}_c-\mu)/k_BT}, \\ p_v(T) &= P_v(T)\, e^{-(\mu-\mathscr{E}_v)/k_BT}, \end{aligned}} \tag{28.12}$$

где

$$\begin{aligned} N_c(T) &= \int_{\mathscr{E}_c}^{\infty} d\mathscr{E}\, g_c(\mathscr{E})\, e^{-(\mathscr{E}-\mathscr{E}_c)/k_BT}, \\ P_v(T) &= \int_{-\infty}^{\mathscr{E}_v} d\mathscr{E}\, g_v(\mathscr{E})\, e^{-(\mathscr{E}_v-\mathscr{E})/k_BT}. \end{aligned} \tag{28.13}$$

Поскольку области интегрирования в (28.13) включают точки, где показатели экспонент обращаются в нуль, $N_c(T)$ и $P_v(T)$ представляют собой относительно медленно меняющиеся функции температуры по сравнению с теми экспонентами, на которые они умножаются в выражениях (28.12). Это их наиболее важное свойство. Обычно, впрочем, функции N_c и P_v можно вычислить в явном виде. Из-за наличия экспоненциальных множителей в подынтегральных выражениях (28.13) существенный вклад вносят только энергии из областей шириной k_BT вблизи краев зоны; в этих областях квадратичное приближение (28.2) или (28.3) обычно оказывается превосходным. Плотности уровней тогда можно представить в следующей форме (задача 3):

$$g_{c,v} = \sqrt{2\,|\mathscr{E}-\mathscr{E}_{c,v}|}\,\frac{m_{c,v}^{3/2}}{\hbar^3\pi^2}, \tag{28.14}$$

и вычисление интегралов (28.13) дает

$$\begin{aligned} N_c(T) &= \frac{1}{4}\left(\frac{2m_ck_BT}{\pi\hbar^2}\right)^{3/2}, \\ P_v(T) &= \frac{1}{4}\left(\frac{2m_vk_BT}{\pi\hbar^2}\right)^{3/2}. \end{aligned} \tag{28.15}$$

Здесь m_c^3 — произведение главных значений тензора эффективной массы для зоны проводимости (т. е. его детерминант) [1]), величина m_v^3 определяется аналогичным образом.

Формулы (28.15) могут быть приведены к виду, удобному для численных расчетов:

$$\boxed{\begin{aligned} N_c(T) &= 2{,}5\left(\frac{m_c}{m}\right)^{3/2}\left(\frac{T}{300\text{K}}\right)^{3/2}\cdot 10^{19}\ \text{см}^{-3}, \\ P_v(T) &= 2{,}5\left(\frac{m_v}{m}\right)^{3/2}\left(\frac{T}{300\text{K}}\right)^{3/2}\cdot 10^{19}\ \text{см}^{-3}, \end{aligned}} \tag{28.16}$$

где температура T должна быть выражена в кельвинах. Поскольку экспоненты в (28.12) меньше единицы по крайней мере на порядок, а m_c/m и m_v/m обычно близки к единице, формулы (28.16) показывают, что абсолютный верхний предел концентрации носителей в невырожденном полупроводнике составляет 10^{18} или 10^{19} см$^{-3}$.

[1]) Если в зоне проводимости имеется больше одного минимума, то необходимо взять сумму членов типа (28.14) и (28.15), отвечающих каждому минимуму. Эти суммы будут иметь такой же вид, как и (28.14) и (28.15), если определение m_c заменить следующим: $m_c^{3/2} \to \Sigma\, m_c^{3/2}$.

Пока нам неизвестно значение химического потенциала μ, мы еще не можем получить $n_c(T)$ и $p_v(T)$ из (28.12). Однако произведение этих двух концентраций не зависит от μ:

$$\boxed{n_c p_v = N_c P_v e^{-(\mathscr{E}_c - \mathscr{E}_v)/k_B T} = N_c P_v e^{-E_g/k_B T}.} \tag{28.17}$$

Этот результат (иногда называемый «законом действующих масс» [1]) означает, что при данной температуре достаточно знать концентрацию носителей одного типа, чтобы найти концентрацию носителей другого типа. Каким образом это сделать, зависит от того, насколько существенный вклад в концентрацию носителей вносят примеси.

СЛУЧАЙ СОБСТВЕННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Если кристалл является настолько чистым, что примеси вносят пренебрежимо малый вклад в концентрацию носителей, то мы имеем дело с «собственным полупроводником». В собственном полупроводнике электроны могут попасть в зону проводимости, только покинув заполненные ранее уровни в валентной зоне, оставив там вместо себя дырки. Таким образом, число электронов в зоне проводимости равно числу дырок в валентной зоне:

$$n_c(T) = p_v(T) \equiv n_i(T). \tag{28.18}$$

Поскольку $n_c = p_v$, величину n_i, равную им обеим, можно записать как $(n_c p_v)^{1/2}$. Тогда из формулы (28.17) получаем

$$n_i(T) = [N_c(T) P_v(T)]^{1/2} e^{-E_g/2k_B T}, \tag{28.19}$$

или же, используя (28.15) и (28.16),

$$\boxed{\begin{aligned} n_i(T) &= \frac{1}{4}\left(\frac{2k_B T}{\pi\hbar^2}\right)^{3/2} (m_c m_v)^{3/4} e^{-E_g/2k_B T} = \\ &= 2{,}5\left(\frac{m_c}{m}\right)^{3/4}\left(\frac{m_v}{m}\right)^{3/4}\left(\frac{T}{300\text{K}}\right)^{3/2} e^{-E_g/2k_B T}\cdot 10^{19}\ \text{см}^{-3}. \end{aligned}} \tag{28.20}$$

Теперь мы можем получить для собственных полупроводников условие применимости предположения (28.10), на котором основывалось наше рассмотрение. Обозначив через μ_i значение химического потенциала собственного полупроводника, находим, что значения n_c и p_v, найденные по формулам (28.12), будут равны n_i [см. (28.19)], если

$$\mu = \mu_i = \mathscr{E}_v + \frac{1}{2}E_g + \frac{1}{2}k_B T \ln\left(\frac{P_v}{N_c}\right), \tag{28.21}$$

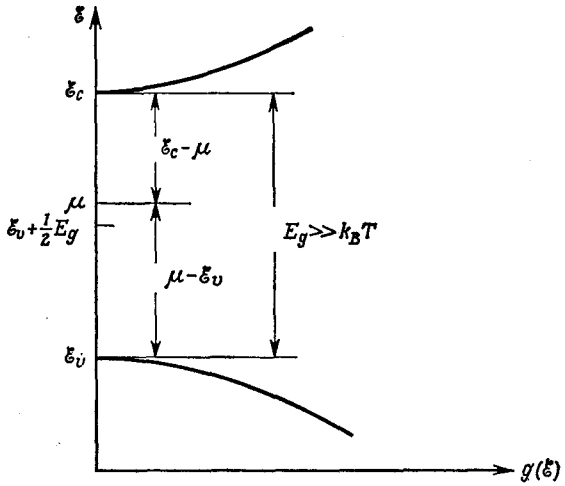
или, как следует из (28.15),

$$\boxed{\mu_i = \mathscr{E}_v + \frac{1}{2}E_g + \frac{3}{4}k_B T \ln\left(\frac{m_v}{m_c}\right).} \tag{28.22}$$

Это показывает, что при $T \to 0$ химический потенциал μ_i лежит точно посредине запрещенной зоны. Более того, поскольку $\ln(m_v/m_c)$ есть величина порядка единицы, μ_i не может отстоять от середины запрещенной зоны на расстояние,

[1]) Тут имеется полная аналогия с химическими реакциями: носители тока возникают при диссоциации электрона и дырки, связанных между собой.

существенно превышающее k_BT (фиг. 28.10). Следовательно, при значениях k_BT, малых по сравнению с E_g, химический потенциал находится далеко (в единицах k_BT) от границ запрещенной зоны $\mathscr{E}_c$ и $\mathscr{E}_v$ и условие невырожденности (28.10) выполняется. Таким образом, формула (28.10) дает правильную оценку



Фиг. 28.10. В собственном полупроводнике, у которого ширина запрещенной зоны E_g велика по сравнению с k_BT, химический потенциал μ лежит в области шириной порядка k_BT вблизи середины запрещенной зоны, а следовательно, далеко (по сравнению с k_BT) от обеих ее границ $\mathscr{E}_c$ и $\mathscr{E}_v$.

равных между собой величин n_c и p_v для собственного полупроводника, если только ширина запрещенной зоны E_g велика по сравнению с k_BT, а это условие выполняется почти во всех полупроводниках при температурах порядка комнатной и ниже.

СЛУЧАЙ НЕСОБСТВЕННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ. НЕКОТОРЫЕ ОСНОВНЫЕ ЧЕРТЫ

Если примеси поставляют существенную часть электронов зоны проводимости и (или) дырок валентной зоны, то мы имеем дело с несобственным полупроводником. Из-за наличия таких добавочных источников носителей концентрация электронов в зоне проводимости уже не обязательно должна быть равна концентрации дырок в валентной зоне, т. е.

$$n_c - p_v = \Delta n \neq 0. \tag{28.23}$$

Поскольку закон действующих масс (28.17) выполняется независимо от роли примесей, мы можем использовать определение (28.19) величины $n_i(T)$ и записать в общем случае

$$n_c p_v = n_i^2. \tag{28.24}$$

Соотношения (28.24) и (28.23) дают возможность выразить концентрации носителей в несобственном полупроводнике через их значения для собственного

полупроводника и через отклонение Δn от этих значений:

$$\left\{\begin{matrix} n_c \\ p_v \end{matrix}\right\} = \frac{1}{2}[(\Delta n)^2 + 4n_i^2]^{1/2} \pm \frac{1}{2}\Delta n. \tag{28.25}$$

Величину $\Delta n/n_i$, которая является мерой роли примесей как источника носителей, можно представить в особенно простой форме, рассматривая ее как функцию химического потенциала μ. Поскольку формула (28.12) имеет вид [1])

$$n_c = e^{\beta(\mu-\mu_i)}n_i, \qquad p_v = e^{-\beta(\mu-\mu_i)}n_i, \tag{28.26}$$

получаем

$$\frac{\Delta n}{n_i} = 2\,\mathrm{sh}\,\beta(\mu-\mu_i). \tag{28.27}$$

Мы отмечали, что если ширина запрещенной зоны E_g велика по сравнению с k_BT, то химический потенциал собственного полупроводника μ_i будет удовлетворять условию отсутствия вырождения (28.10). Но из соотношения (28.27) следует, что когда разность между μ_i и $\mathscr{E}_c$ или $\mathscr{E}_v$ велика по сравнению с k_BT, то столь же велика и разность между этими величинами и μ, если только Δn не превышает на много порядков концентрацию носителей собственного полупроводника n_i. Таким образом, в области, где примеси не играют существенной роли, предположение о невырожденности, лежащее в основе вывода формулы (28.27), справедливо при $E_g \gg k_BT$.

Отметим также, что если отклонение Δn велико по сравнению с n_i, то, согласно формуле (28.25), концентрация носителей одного типа фактически равна Δn, а концентрация носителей другого типа меньше примерно в $(\Delta n/n_i)^2$ раз. Поэтому если основным источником носителей тока являются примеси, то один из двух типов носителей будет доминирующим. Несобственный полупроводник называется полупроводником n-типа или p-типа в зависимости от того, какой тип носителей преобладает — электроны или дырки.

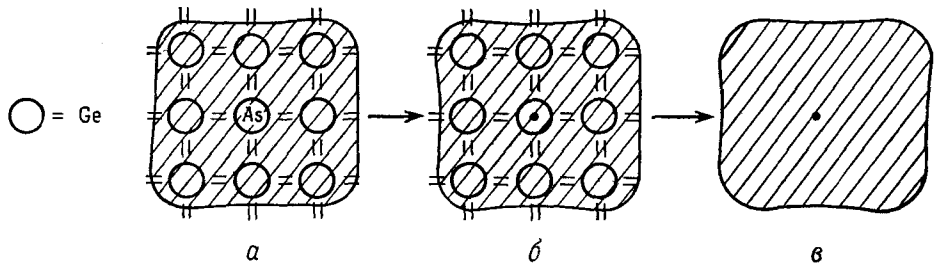
Чтобы полностью описать концентрации носителей в несобственных полупроводниках, необходимо определить Δn или μ. Для этого нужно исследовать природу электронных уровней, обусловленных примесями, и статистическую механику заполнения этих уровней при термодинамическом равновесии.

ПРИМЕСНЫЕ УРОВНИ

Примеси, которые вносят вклад в концентрацию носителей тока, называются *донорами*, если они поставляют дополнительные электроны в зону проводимости, и *акцепторами*, когда они поставляют дополнительные дырки в валентную зону (т. е. захватывают оттуда электроны). Донорные примеси — это атомы с более высокой валентностью, чем атомы, образующие чистое вещество (вещество-матрицу), а акцепторы — атомы с более низкой валентностью.

Рассмотрим, например, примеси замещения в полупроводнике IV группы. Допустим, что мы взяли кристалл чистого германия и заменили произвольный атом германия его правым соседом по периодической системе элементов — мышьяком (фиг. 28.11). Ион германия отдает четыре валентных электрона

[1]) Чтобы убедиться в правильности этих соотношений, не обязательно подставлять явные выражения для n_i и μ_i; достаточно заметить, что n_c и p_v пропорциональны соответственно $\exp(\beta\mu)$ и $\exp(-\beta\mu)$ и что при $\mu = \mu_i$ обе эти концентрации равны n_i.



Фиг. 28.11. *а* — схематическое изображение донорной примеси (атом мышьяка с валентностью 5), замещающей в кристалле атом германия (валентность 4).
б — атом мышьяка (As) можно представить как атом германия *плюс* добавочный единичный положительный заряд, закрепленный в узле решетки (точка в кружке).
в — в полуклассическом приближении, в котором чистый полупроводник рассматривается как однородная среда, примесный атом мышьяка заменяется фиксированным точечным зарядом $+e$ (точка).

и имеет заряд $4e$, а ион мышьяка отдает пять валентных электронов и имеет заряд $5e$. Если в первом приближении пренебречь различием структуры ионных остатков мышьяка и германия, то можно представить замещение атома германия атомом мышьяка как менее существенную модификацию и считать, что атом германия остается на месте, но в тот же узел кристаллической решетки помещается дополнительный неподвижный положительный заряд e, а также еще один электрон.

Рассмотрим общую модель полупроводника, легированного донорными примесями. В единице объема чистого идеального кристалла хаотически распределены [1]) N_D фиксированных притягивающих центров с зарядами $+e$ и такое же число дополнительных электронов с зарядами $-e$. Предполагается, что каждый центр с зарядом $+e$ может образовать связанное состояние с одним из дополнительных электронов, обладающих зарядом $-e$ [2]). Если бы примесь находилась не внутри полупроводника, а в пустом пространстве, то энергия связи электрона была бы просто равна первому ионизационному потенциалу атома примеси, равному 9,81 эВ для мышьяка. Однако (и *это имеет решающее значение для теории полупроводников*) благодаря тому, что примесь находится в полупроводнике, энергия связи значительно уменьшается (до 0,013 эВ для мышьяка в германии). Это происходит по следующим причинам.

1. Поле заряда, моделирующего примесь, должно быть уменьшено в ε раз (ε — статическая диэлектрическая проницаемость полупроводника) [3]). Значения ε могут быть весьма велики ($\varepsilon \approx 16$ в германии); они обычно лежат в пределах примерно между 10 и 20, но в ряде случаев могут достигать 100 и выше. Большие значения диэлектрических проницаемостей обусловлены малой шириной запрещенной зоны. Если бы запрещенная зона вообще отсутствовала, то кристалл был бы не полупроводником, а металлом, и статическая диэлектрическая

---

[1]) При весьма специальных условиях может оказаться, что и сами примеси образуют пространственно-упорядоченную структуру. Мы не будем здесь рассматривать эту возможность.

[2]) Как мы увидим, связь очень слаба, и электроны, связанные с центром, легко высвобождаются в результате теплового возбуждения.

[3]) Использование макроскопической электродинамики при рассмотрении энергии связи отдельного электрона оправдывается тем обстоятельством, что (как показано ниже) волновая функция связанного электрона спадает на характерном расстоянии в несколько сотен ангстрем.

проницаемость была бы бесконечно большой, поскольку в этом случае статическое электрическое поле вызывало бы ток и электроны могли бы уйти сколь угодно далеко от своего первоначального положения. Если ширина запрещенной зоны мала, но не равна нулю, то диэлектрическая проницаемость не будет бесконечной, но может быть весьма велика, поскольку пространственное распределение электронов сравнительно легко поддается изменению [1]).

2. Электрон, движущийся в полупроводнике, должен описываться не соотношением между энергией и импульсом, характерным для свободного пространства, а полуклассическим соотношением (см. гл. 12) $\mathscr{E}(\mathbf{k}) = \mathscr{E}_c(\mathbf{k})$, где $\hbar\mathbf{k}$ — квазиимпульс электрона, а $\mathscr{E}_c(\mathbf{k})$ — зависимость энергии электрона от импульса в зоне проводимости. Иначе говоря, можно считать, что добавочный электрон, внесенный примесью, находится в состоянии, которое описывается суперпозицией уровней зоны проводимости чистого вещества, соответствующим образом измененных из-за наличия дополнительного локализованного заряда $+e$, моделирующего примесь. Чтобы энергия электрона была минимальной, он должен занимать только уровни вблизи дна зоны проводимости, для которых применимо квадратичное приближение (28.2). Если бы минимум зоны проводимости располагался в точке с кубической симметрией, то электрон вел бы себя почти как свободный, но обладал бы эффективной массой, отличной от массы свободного электрона m. В более общей ситуации зависимость энергии от волнового вектора будет некоторой анизотропной квадратичной функцией k. В любом случае, однако, мы можем в первом приближении считать, что электрон движется в вакууме, но имеет соответствующим образом определенную эффективную массу m^*, а не массу свободного электрона. Эта масса, вообще говоря, меньше массы свободного электрона во многих случаях в 10 и более раз.

В силу указанных двух обстоятельств электрон, находящийся в полупроводнике в присутствии донорной примеси с зарядом e, можно рассматривать как частицу с зарядом $-e$ и массой m^*, движущуюся в вакууме в поле притягивающего центра с зарядом e/ε. Эта задача в точности совпадает с задачей об атоме водорода, если заменить произведение зарядов ядра и электрона $-e^2$ на $-e^2/\varepsilon$, а массу свободного электрона m — на m^*. Таким образом, радиус первой боровской орбиты $a_0 = \hbar^2/me^2$ окажется равным

$$r_0 = \frac{m}{m^*}\varepsilon a_0, \tag{28.28}$$

а энергия связи в основном состоянии $me^4/\hbar^2 = 13{,}6$ эВ имеет теперь величину

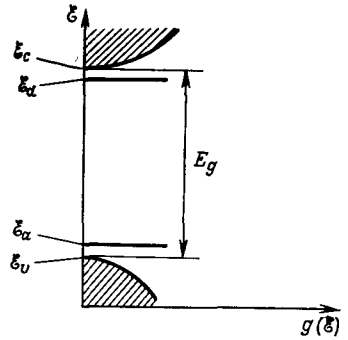
$$\mathscr{E} = \frac{m^*}{m}\frac{1}{\varepsilon^2}\cdot 13{,}6 \text{ эВ}. \tag{28.29}$$

Для разумных значений m^*/m и ε радиус r_0 может достигать 100 Å и более. Это очень важно для согласованности всего рассмотрения в целом, поскольку использование как полуклассической модели, так и макроскопической диэлектрической проницаемости было основано на предположении, что описываемые поля мало меняются на расстояниях порядка постоянной решетки.

---

[1]) Связь между малой шириной запрещенной зоны и большим значением диэлектрической проницаемости можно понять также с точки зрения теории возмущений: величина диэлектрической проницаемости является мерой степени искажения волновой функции электрона слабым электрическим полем. Малая ширина запрещенной зоны означает, что малы энергетические знаменатели и соответственно велики поправки первого порядка к волновым функциям.

Кроме того, при типичных значениях m^*/m и ε энергия связи может уменьшиться в тысячу и более раз по сравнению со значением, равным 13,6 эВ. Действительно, малой ширине запрещенной зоны соответствует обычно большая диэлектрическая проницаемость, поэтому почти всегда оказывается, что *энергия связи электрона с донорной примесью мала по сравнению с шириной запрещенной зоны полупроводника*. Как уже говорилось, энергия связи отсчитывается от энергии уровней зоны проводимости, из которых формируется связанный примесный уровень. Таким образом, можно сделать вывод, что донорные примеси приводят к образованию дополнительных электронных уровней, энергия $\mathscr{E}_d$ которых меньше энергии $\mathscr{E}_c$, отвечающей дну зоны проводимости, причем разность между ними мала по сравнению с шириной запрещенной зоны E_g (фиг. 28.12).



Фиг. 28.12. Плотность уровней в полупроводнике, содержащем как донорные, так и акцепторные примеси.

Донорные уровни $\mathscr{E}_d$ обычно находятся на малом по сравнению с E_g расстоянии от дна зоны проводимости $\mathscr{E}_c$, а акцепторные уровни $\mathscr{E}_a$ обычно близки к потолку валентной зоны $\mathscr{E}_v$.

Аналогичные рассуждения применимы к акцепторным примесям, валентность которых на единицу меньше валентности основного вещества (например, галлий в германии). Чтобы описать такую примесь, можно считать, что фиксированный заряд $-e$ расположен в том же месте, где и атом основного вещества, и при этом один электрон в кристалле отсутствует. Отсутствующий электрон можно рассматривать как дырку, связанную с избыточным отрицательным зарядом, моделирующим примесь, причем энергия связи, как и в предыдущем случае, мала по сравнению с шириной запрещенной зоны E_g [1]). Если рассматривать зонную структуру, то такой связанной дырке будет соответствовать дополнительный электронный уровень с энергией $\mathscr{E}_a$, лежащий немного выше потолка валентной зоны (см. фиг. 28.12). Когда этот уровень пуст, дырка находится в связанном состоянии. Энергия связи дырки как раз равна энергии $\mathscr{E}_a - \mathscr{E}_v$, необходимой для того, чтобы перебросить электрон с потолка валентной зоны на акцепторный уровень, заполнив таким образом дырку около акцептора и создав свободную дырку в валентной зоне.

Самая важная информация о донорных и акцепторных уровнях заключается в том, что они лежат вблизи границ запрещенной зоны [2]). При тепловом возбуждении гораздо легче вызвать переход электрона в зону проводимости с донорного уровня или дырки в валентную зону с акцепторного уровня, чем переход через всю запрещенную зону из валентной зоны в зону проводимости. Поэтому донорные и акцепторные примеси, если их концентрация не слишком мала, играют гораздо более важную роль в создании носителей, чем переброс электронов через всю запрещенную зону, характерный для собственных полупроводников.

---

[1]) По тем же причинам, что и в случае донорных примесей, энергия связи дырки весьма мала; иначе говоря, электроны валентной зоны легко переходят на акцепторный уровень при тепловом возбуждении.

[2]) Некоторые экспериментальные данные об известных донорных и акцепторных уровнях приведены в табл. 28.2.

Таблица 28.2

Уровни примесных атомов V группы (доноры) и III группы (акцепторы) в германии и кремнии [a])

III группа, акцепторы

	$\mathscr{E}_a-\mathscr{E}_v$, эВ				
	B	Al	Ga	In	Tl
Si	0,046	0,057	0,065	0,16	0,26
Ge	0,0104	0,0102	0,0108	0,0112	0,01

V группа, доноры

	$\mathscr{E}_c-\mathscr{E}_d$, эВ			
	P	As	Sb	Bi
Si	0,044	0,049	0,039	0,069
Ge	0,0120	0,0127	0,0096	—

Ширина запрещенной зоны $E_g=\mathscr{E}_c-\mathscr{E}_v$ при комнатной температуре

	E_g, эВ
Si	1,12
Ge	0,67

[a]) Данные взяты из книги [7].

НАСЕЛЕННОСТЬ ПРИМЕСНЫХ УРОВНЕЙ ПРИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОМ РАВНОВЕСИИ

Чтобы определить, какое число носителей тока может быть переброшено с примесных уровней путем теплового возбуждения, нужно вычислить среднее число электронов на этих уровнях при заданных температуре и химическом потенциале. Концентрацию примесей будем считать достаточно малой, чтобы можно было пренебречь взаимодействием между электронами и дырками, локализованными на различных примесях. Мы можем тогда найти концентрацию электронов n_d (или дырок p_a), связанных с донорными (или акцепторными) примесями, просто умножив концентрацию доноров N_d (или акцепторов N_a) на среднее число электронов, локализованных на отдельной примеси. Будем предполагать для простоты, что примесь создает только один одноэлектронный уровень [1]), и вычислим его среднюю населенность.

Донорный уровень. Если мы пренебрегаем электрон-электронными взаимодействиями, то данный уровень может быть пустым, может быть занят одним электроном с произвольно направленным спином или же занят двумя электро-

[1]) Это требование не вытекает из каких-либо общих соображений, и мы делаем предположение о наличии только одного связанного уровня лишь для простоты рассмотрения. Однако наши качественные выводы являются достаточно общими (см. задачу 4, п. «в»).

нами с противоположными спинами. Однако в последнем случае кулоновское отталкивание двух локализованных электронов столь сильно увеличивает энергию уровня, что нахождение двух электронов на одном уровне практически запрещено. Общее выражение для среднего числа электронов в системе при термодинамическом равновесии имеет вид

$$\langle n\rangle = \frac{\sum N_j e^{-\beta(E_j-\mu N_j)}}{\sum e^{-\beta(E_j-\mu N_j)}}, \tag{28.30}$$

где суммирование проводится по всем состояниям системы, E_j и N_j — энергия и число электронов в j-м состоянии, μ — химический потенциал. В данном случае система представляет собой отдельную примесь с тремя состояниями: одно состояние, в котором отсутствуют электроны и которое не вносит вклада в энергию, а два состояния с одним электроном, имеющие энергию $\mathscr{E}_d$. Поэтому из (28.30) получаем

$$\langle n\rangle = \frac{2e^{-\beta(\mathscr{E}_d-\mu)}}{1+2e^{-\beta(\mathscr{E}_d-\mu)}} = \frac{1}{{}^1/_2\, e^{\beta(\mathscr{E}_d-\mu)}+1}, \tag{28.31}$$

откуда [1])

$$\boxed{n_d = \frac{N_d}{{}^1/_2\, e^{\beta(\mathscr{E}_d-\mu)}+1}.} \tag{28.32}$$

Акцепторный уровень. В отличие от донорного уровня акцепторный, если его рассматривать как электронный уровень, может быть однократно или двукратно заполненным, но не может быть пустым. Это легко увидеть, исходя из дырочной картины. Акцепторную примесь можно представить как фиксированный отрицательно заряженный притягивающий центр, наложенный на оставшийся неизменным атом основного вещества. Этот дополнительный заряд $-e$ может образовать слабо связанное состояние с одной дыркой (отвечающей одному электрону на акцепторном уровне). Энергия связи дырки есть $\mathscr{E}_a - \mathscr{E}_v$; когда происходит «ионизация», на акцепторный уровень приходит добавочный электрон. Однако конфигурация, в которой на акцепторном уровне отсутствуют электроны, отвечает двум локализованным дыркам вблизи акцепторной примеси и имеет очень большую энергию из-за взаимного кулоновского отталкивания двух дырок [2]).

Имея это в виду, мы можем, используя (28.30), вычислить среднее число электронов на акцепторном уровне, отметив, что состояние без электронов теперь является запрещенным, а энергия двухэлектронного состояния превышает энергию двух одноэлектронных состояний на величину $\mathscr{E}_a$.

Итак,

$$\langle n\rangle = \frac{2e^{\beta\mu}+2e^{-\beta(\mathscr{E}_a-2\mu)}}{2e^{\beta\mu}+e^{-\beta(\mathscr{E}_a-2\mu)}} = \frac{e^{\beta(\mu-\mathscr{E}_a)}+1}{{}^1/_2 e^{\beta(\mu-\mathscr{E}_a)}+1}. \tag{28.33}$$

---

[1]) Некоторое представление о причинах появления необычного множителя ${}^1/_2$, отличающего выражение (28.32) от более привычной функции распределения Ферми — Дирака, можно составить, если исследовать, что происходит при уменьшении энергии двукратно занятого уровня от $+\infty$ до $2\mathscr{E}_d$; см. задачу 4.

[2]) Описывая акцепторный уровень как электронный, обычно пренебрегают электроном, который *должен находиться* на этом уровне, и рассматривают только наличие или отсутствие второго электрона. Уровень называют заполненным или пустым в зависимости от того, имеется ли на нем второй электрон или нет.

Среднее число дырок на акцепторном уровне равно разности между максимальным числом электронов (два), которые могут находиться на этом уровне, и средним числом $\langle n\rangle$ электронов на нем, т. е. $\langle p\rangle = 2 - \langle n\rangle$; следовательно, величина $p_a = N_a\langle p\rangle$ определяется выражением

$$\boxed{p_a = \frac{N_a}{{}^1/_2\, e^{\beta(\mu-\mathscr{E}_a)}+1}.} \tag{28.34}$$

РАВНОВЕСНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ НОСИТЕЛЕЙ В ПРИМЕСНОМ ПОЛУПРОВОДНИКЕ

Рассмотрим полупроводник, в котором на единицу объема приходится N_d донорных и N_a акцепторных примесей. Чтобы определить концентрации носителей, мы должны обобщить условие $n_c = p_v$ [см. (28.18)], которое позволило нам найти эти концентрации в случае собственного (чистого) полупроводника. Мы можем сделать это, рассмотрев для начала электронную конфигурацию при $T = 0$. Пусть $N_d \geqslant N_a$ [случай $N_d < N_a$ рассматривается аналогично и ведет к тому же результату (28.35)]. Тогда в единице объема полупроводника N_a из N_d электронов, отданных донорными примесями, могут перейти на акцепторные уровни [1]). Это приводит к электронной конфигурации основного состояния, в которой заполнены акцепторные уровни, уровни валентной зоны и $N_d - N_a$ донорных уровней, а зона проводимости пуста. В случае термодинамического равновесия при температуре T электроны перераспределятся между уровнями таким образом, что число электронов в зоне проводимости и на донорных уровнях станет больше, чем при $T = 0$. Поскольку общее число электронов не меняется, увеличение их числа в зоне проводимости и на донорных уровнях в точности равно числу пустых уровней (т. е. дырок), $p_v + p_a$ в валентной зоне и среди акцепторных уровней:

$$\boxed{n_c + n_d = N_d - N_a + p_v + p_a.} \tag{28.35}$$

Используя это уравнение в сочетании с полученными нами выше явными выражениями для n_c, p_v, n_d и n_a как функций от μ и T, можно найти μ как функцию от T и таким образом получить равновесные значения концентрации носителей при любой температуре. Общее рассмотрение весьма сложно, и мы здесь ограничимся поэтому только особенно простым и важным частным случаем.

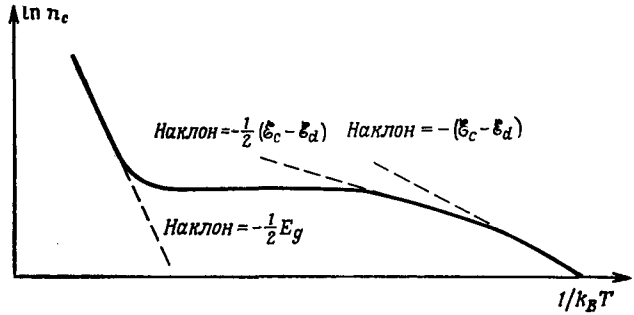
Пусть

$$\mathscr{E}_d - \mu \gg k_B T, \tag{28.36}$$
$$\mu - \mathscr{E}_a \gg k_B T.$$

Поскольку $\mathscr{E}_d$ и $\mathscr{E}_a$ лежат вблизи краев запрещенной зоны, это ограничение ненамного сильнее условия невырожденности системы (28.10). Условие (28.36) и выражения (28.32), (28.34) для n_d и p_a обеспечивают полную «ионизацию» примесей за счет теплового возбуждения: только ничтожно малое число примесей сохраняет связанные с ними электроны или дырки: $n_d \ll N_d$, $p_a \ll N_a$. При этом (28.35) принимает вид

$$\Delta n = n_c - p_v = N_d - N_a. \tag{28.37}$$

[1]) Поскольку $\mathscr{E}_d$ лежит немного ниже минимума зоны проводимости $\mathscr{E}_c$, а $\mathscr{E}_a$ немного выше максимума валентной зоны $\mathscr{E}_v$, мы имеем $\mathscr{E}_d > \mathscr{E}_a$ (см. фиг. 28.12).



Фиг. 28.13. Температурная зависимость концентрации основных носителей тока (для случая $N_d > N_a$).

Два высокотемпературных режима обсуждаются в тексте, поведение при очень низких температурах описано в задаче 6.

Теперь можно, исходя из формул (28.25) и (28.27), представить концентрации носителей и химический потенциал в виде явных функций только температуры:

$$\begin{Bmatrix} n_c \\ p_v \end{Bmatrix} = \frac{1}{2}\left[(N_d - N_a)^2 + 4n_i^2\right]^{1/2} \pm \frac{1}{2}\left[N_d - N_a\right], \tag{28.38}$$

$$\frac{N_d - N_a}{n_i} = 2\,\mathrm{sh}\,\beta(\mu - \mu_i). \tag{28.39}$$

Если ширина запрещенной зоны велика по сравнению с k_BT, то предположение (28.36), с которого мы начинали, остается справедливым, пока разность между μ и μ_i не станет достаточно большой по сравнению с k_BT. Согласно выражению (28.39), это произойдет, если величина $|N_d - N_a|$ будет на несколько порядков больше собственной концентрации носителей n_i. Поэтому выражение (28.38) правильно описывает переход от полупроводника с почти собственной проводимостью ($n_i \gg |N_d - N_a|$) к полупроводнику с преимущественно примесной проводимостью ($n_i \ll |N_d - N_a|$). Разлагая выражение (28.38), мы находим, что при малых количествах примесей поправки к концентрациям носителей в собственном полупроводнике можно записать следующим образом:

$$\begin{Bmatrix} n_c \\ p_v \end{Bmatrix} \approx n_i \pm \frac{1}{2}(N_d - N_a), \tag{28.40}$$

тогда как для широкого интервала концентраций носителей в несобственном полупроводнике имеем

$$\left.\begin{aligned} n_c &\approx N_d - N_a \\ p_v &\approx \frac{n_i^2}{N_d - N_a} \end{aligned}\right\} N_d > N_a;$$

$$\left.\begin{aligned} n_c &\approx \frac{n_i^2}{N_a - N_d} \\ p_v &\approx N_a - N_d \end{aligned}\right\} N_a > N_d. \tag{28.41}$$

Равенства (28.41) весьма важны для теории полупроводниковых приборов (см. гл. 29). Они показывают, что имеющийся за счет примесей избыток электронов (или дырок) $N_d - N_a$ почти полностью передается в зону проводимости (или валентную зону); концентрация носителей в другой зоне имеет значительно меньшую величину, равную $n_i^2/|(N_d - N_a)|$ в соответствии с законом действующих масс (28.24).

При очень низкой температуре (или очень большой концентрации носителей) условие (28.36) в конце концов нарушается и какая-либо из величин n_d/N_d или p_a/N_a (но не обе вместе) уже не будет пренебрежимо малой. Это означает, что тепловое возбуждение теперь уже не может привести к полной ионизации примесей одного из типов. В результате концентрация основных носителей тока падает с понижением температуры (фиг. 28.13) [1]).

ПРОВОДИМОСТЬ ЗА СЧЕТ ПРИМЕСНОЙ ЗОНЫ

По мере приближения температуры к нулю то же самое происходит с долей ионизованных примесей и, следовательно, с концентрацией носителей в зоне проводимости или в валентной зоне. Тем не менее некоторая небольшая остаточная проводимость наблюдается даже при самых низких температурах. Это происходит потому, что волновая функция электрона, связанного с примесью, имеет значительную протяженность в пространстве, поэтому перекрытие волновых функций различных примесных центров возможно даже при довольно низких концентрациях. (То же самое относится и к дыркам.) Когда этим перекрытием пренебречь нельзя, электрон имеет возможность туннелировать с центра на центр. Происходящий в результате перенос заряда называется «проводимостью за счет примесной зоны».

Использование термина «зона» основывается на аналогии с методом сильной связи (гл. 10), согласно которому набор атомных уровней с одинаковой энергией при учете перекрытия волновых функций размывается в энергетическую зону. Однако примеси обычно расположены не в узлах решетки Бравэ, поэтому необходимо соблюдать осторожность, приписывая примесным «зонам» черты, присущие электронным зонам в *периодических* потенциалах [2]).

ТЕОРИЯ ЯВЛЕНИЙ ПЕРЕНОСА В НЕВЫРОЖДЕННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Из статистики Ферми — Дирака и условия невырожденности (28.10) непосредственно следует (см. задачу 7), что равновесное распределение скоростей электронов вблизи данного минимума зоны проводимости (или дырок вблизи данного максимума валентной зоны) имеет вид

$$f(\mathbf{v}) = n \frac{|\det \mathsf{M}|^{1/2}}{(2\pi k_B T)^{3/2}} \exp\left\{ -\frac{\beta}{2} \sum_{\mu\nu} v_\mu \mathsf{M}_{\mu\nu} v_\nu \right\}, \tag{28.42}$$

где n — вклад этих носителей в полную концентрацию.

Именно такую форму принимает при термодинамическом равновесии распределение скоростей молекул классического газа. Однако здесь имеются два отличия.

1. В классическом газе концентрация молекул n задана; в полупроводнике же величина n чрезвычайно чувствительна к изменениям температуры.

2. В классическом газе тензор массы M диагонален.

В результате теория явлений переноса в невырожденном полупроводнике аналогична соответствующей теории для классического газа с несколькими типами

[1]) Более количественное рассмотрение такого поведения проводится в задаче 6.

[2]) Проблема поведения электронов в непериодическом потенциале (которая возникает не только в связи с примесными зонами, но также, например, в случае неупорядоченных сплавов) еще не вышла из детского возраста и является одним из наиболее оживленных направлений современных исследований по физике твердого тела.

заряженных частиц [1]). Следовательно, многие результаты классической теории могут быть непосредственно применены к полупроводникам, если учесть зависимость концентрации носителей от температуры и тензорный характер массы. Например, аномально высокие значения термо-э.д.с. полупроводников (см. стр. 185) являются аномальными только по сравнению со значениями термо-э. д. с. металлов, но они вполне согласуются со свойствами классического газа заряженных частиц. Действительно, на начальном этапе развития электронной теории, пока не было установлено, что электроны в металле нужно описывать статистикой Ферми — Дирака, а не классической статистикой, термо-э.д.с. металлов считалась аномально малой.

ЗАДАЧИ

1. ***Циклотронный резонанс в полупроводниках***

а) Покажите, что формулы (28.6) и (28.7) для частоты циклотронного резонанса можно получить, подставляя скорость, отвечающую осцилляторному решению (28.5), в полуклассическое уравнение движения (28.4), и требуя, чтобы получающееся однородное уравнение имело ненулевое решение.

б) Покажите, что (28.7) и (28.8) представляют собой эквивалентные выражения для циклотронной массы, вычислив эффективную массу (28.7) в системе координат, где тензор массы M диагонален.

2. ***Интерпретация данных по циклотронному резонансу***

а) Сопоставьте сигнал циклотронного резонанса в кремнии, изображенный на фиг. 28.9, *б*, с геометрией эллипсоидальных карманов зоны проводимости (фиг. 28.5) и объясните, почему наблюдаются только два электронных пика, хотя имеются шесть электронных карманов.

б) Убедитесь, что положения линий электронного резонанса на фиг. 28.9, *б* согласуются со значениями эффективных масс электронов в кремнии, приведенными на стр. 192, и с выражениями (28.6) и (28.8) для резонансной частоты.

в) Проведите рассмотрение, указанное в п. «а» для случая резонанса в германии (фиг. 28.9, *а*), учитывая, что на фиг. 28.7 показаны четыре дырочных кармана.

г) Убедитесь, что положения линий электронного резонанса на фиг. 28.9, *а* согласуются со значениями эффективной массы электронов в германии, приведенными на стр. 192.

3. ***Плотность уровней для эллипсоидальных карманов***

а) Покажите, что вклад эллипсоидального электронного кармана в плотность уровней зоны проводимости $g_c(\mathscr{E})$ дается выражением $(d/d\mathscr{E})\,h(\mathscr{E})$, где $h(\mathscr{E})$ — число уровней на единицу объема в кармане, энергия которых меньше $\mathscr{E}$.

б) Аналогично покажите, что вклад эллипсоидального дырочного кармана в плотность уровней валентной зоны $g_v(\mathscr{E})$ есть $(d/d\mathscr{E})\,h(\mathscr{E})$, где $h(\mathscr{E})$ — отнесенное к единице объема число электронных уровней в этом кармане, энергия которых превышает $\mathscr{E}$.

в) Используя тот факт, что в объеме Ω в k-пространстве содержатся $\Omega/4\pi^3$ электронных уровней на 1 см^3, и формулу $V = (4\pi/3)\,abc$ для объема эллипсоида $x^2/a^2 + y^2/b^2 + z^2/c^2 = 1$, покажите, что формулы (28.14) непосредственно следуют из результатов, полученных в п. «а» и «б», если в зоне проводимости (в валентной зоне) имеется единственный эллипсоидальный карман.

4. ***Статистика электронов на донорных уровнях***

а) Покажите, что, если записать энергию двукратно занятого донорного уровня в виде $2\mathscr{E}_d + \Delta$, то выражение (28.32) необходимо заменить следующим:

$$n_d = N_d \frac{1 + e^{-\beta(\mathscr{E}_d - \mu + \Delta)}}{{}^1\!/_2 e^{\beta(\mathscr{E}_d - \mu)} + 1 + {}^1\!/_2 e^{-\beta(\mathscr{E}_d - \mu + \Delta)}}. \tag{28.43}$$

б) Убедитесь, что выражение (28.43) сводится к (28.32) при $\Delta \to \infty$ и к обычному результату для независимых электронов при $\Delta \to 0$.

[1]) Эта теория была подробно разработана Лоренцом при попытке уточнения модели металлов, предложенной Друде. Хотя для того, чтобы теория Лоренца была применима к металлам, ее нужно существенно изменить (т. е. ввести статистику Ферми — Дирака и зонную структуру), многие ее результаты с очень небольшими поправками могут быть применены для описания невырожденных полупроводников.

в) Рассмотрите донорную примесь, имеющую много связанных орбитальных электронных состояний с энергиями $\mathscr{E}_i$. Предположив, что из-за электрон-электронного кулоновского взаимодействия с примесью может быть связан только один электрон, покажите, что выражение (28.32) заменяется следующим более общим выражением:

$$\frac{N_d}{1+{}^1/_2\left(\sum e^{-\beta(\mathscr{E}_i-\mu)}\right)^{-1}}. \tag{28.44}$$

Покажите, как это меняет результаты, приведенные на стр. 205—206 (если вообще их меняет).

5. ***Ограничение на концентрацию носителей в полупроводниках p-типа***

Опишите электронную конфигурацию полупроводника с примесями при $T \to 0$, когда $N_a > N_d$. Объясните, почему формула (28.35) (выведенная в тексте для случая $N_d \geqslant N_a$) и при ненулевой температуре дает правильное условие, которому должны удовлетворять концентрации электронов и дырок при $N_a > N_d$.

6. ***Статистика носителей в полупроводниках с примесями при низких температурах***

Рассмотрим полупроводник с примесями, в котором $N_d > N_a$. Предположим, что выполняется условие невырожденности (28.10), но что отношение $(N_d - N_a)/n_i$ столь велико, что значение μ, найденное по формуле (28.39), не обязательно удовлетворяет условию (28.36).

а) Покажите, что при этих условиях концентрация p_v пренебрежимо мала по сравнению с n_c, а концентрация p_a пренебрежимо мала по сравнению с N_a, и, следовательно, химический потенциал определяется квадратным уравнением

$$N_c e^{-\beta(\mathscr{E}_c-\mu)} = N_d - N_a - \frac{N_d}{{}^1/_2 e^{\beta(\mathscr{E}_d-\mu)}+1}. \tag{28.45}$$

б) Исходя из этого результата, покажите, что при понижении температуры до такого значения, когда концентрация n_c перестает быть равной $N_d - N_a$ [см. (28.41)], происходит переход к состоянию, в котором

$$n_c = \sqrt{\frac{N_c(N_d - N_a)}{2}}\, e^{-\beta(\mathscr{E}_c-\mathscr{E}_d)/2}. \tag{28.46}$$

в) Покажите, что при дальнейшем понижении температуры происходит еще один переход в состояние, в котором

$$n_c = \frac{N_c(N_d - N_a)}{N_a}\, e^{-\beta(\mathscr{E}_c-\mathscr{E}_d)}. \tag{28.47}$$

г) Получите результаты, аналогичные формулам (28.45) — (28.47), при $N_a > N_d$.

7. ***Распределение по скоростям носителей тока в эллипсоидальном кармане***

Выведите распределение по скоростям (28.42) из функции распределения в k-пространстве

$$f(\mathbf{k}) \sim \frac{1}{e^{\beta(\mathscr{E}(\mathbf{k})-\mu)}+1}, \tag{28.48}$$

предполагая, что условие отсутствия вырождения (28.10) выполнено, и переходя из переменной $\mathbf{k}$ к переменной $\mathbf{v}$. При этом следует иметь в виду, что вклад кармана в концентрацию носителей есть просто $n = \int d\mathbf{v} f(\mathbf{v})$.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Faraday M.*, Experimental Researches on Electricity, 1839. Facsimile Reprint by Taylor and Francis, London. (Имеется перевод: *Фарадей М.*, Экспериментальные исследования по электричеству.— М.: изд. АН СССР, 1947, т. 1; 1951, т. 2; 1959, т. 3.)
2. *Smith R. A.*, Semiconductors, Cambridge University Press, 1964. (Имеется перевод 1-го изд.: *Смит Р.* Полупроводники.— М.: ИЛ, 1962.)
3. *Fritzsche H. J.*, J. Phys. Chem. Solids, 6, 69 (1958).
4. Materials Used in Semiconductor Devices, ed. Hogarth C. A., Interscience, New York, 1965.
5. *Madelung O.*, Physics of III—V Compounds, Wiley, New York, 1964. (Имеется перевод: *Маделунг О.* Физика полупроводниковых соединений элементов III и V групп.— М.: Мир, 1967.)
6. *Dresselhaus G. et al.*, Phys. Rev., 98, 368 (1955).
7. *Aigrain P., Balkanski M.*, Selected Constants Relative to Semiconductors, New York, 1961.

ГЛАВА 29

НЕОДНОРОДНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ

ПОЛУКЛАССИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ
НЕОДНОРОДНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ
ПОЛЯ И КОНЦЕНТРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ
В РАВНОВЕСНОМ p— n-ПЕРЕХОДЕ
ЭЛЕМЕНТАРНАЯ КАРТИНА
ВЫПРЯМЛЯЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ p— n-ПЕРЕХОДА
ДРЕЙФОВЫЕ И ДИФФУЗИОННЫЕ ТОКИ
ВРЕМЕНА СТОЛКНОВЕНИЙ И РЕКОМБИНАЦИИ
ПОЛЯ, КОНЦЕНТРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ И ТОКИ
В НЕРАВНОВЕСНОМ p — n-ПЕРЕХОДЕ

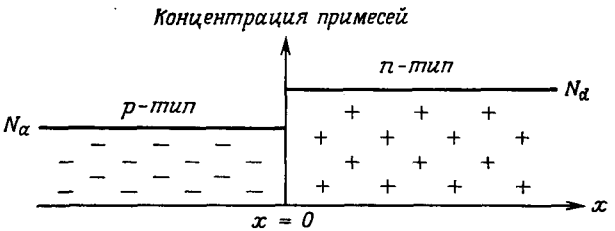
Когда слова «физика твердого тела» произносят любители музыки, то по сути дела они имеют в виду неоднородные полупроводники, и, строго говоря, именно эти слова должны украшать передние панели бесчисленных приемников и усилителей. Такое распространенное представление о физике твердого тела отражает тот факт, что наиболее широкое и яркое применение в технике она нашла благодаря своеобразным электронным свойствам полупроводниковых устройств. В этих устройствах используются полупроводниковые кристаллы, в которых специально создается неоднородное распределение концентрации донорных и акцепторных примесей. Мы не будем пытаться дать здесь описание огромного числа разнообразных полупроводниковых приборов, а остановимся только на важнейших физических принципах, на которых основана их работа. Этими принципами определяется распределение электронных и дырочных концентраций и токов в неоднородном полупроводнике как в отсутствие, так и при наличии приложенного электростатического потенциала.

Рассматриваемые нами неоднородные полупроводники представляют собой в идеальном случае монокристаллы, в которых локальная концентрация донорных и акцепторных примесей меняется от точки к точке. Один из способов приготовления таких кристаллов заключается в изменении концентрации примесей в расплаве по мере того, как из него медленно вытягивается растущий кристалл; при этом концентрация примесей меняется вдоль заданного пространственного направления. Необходимы тонкие методы выращивания кристаллов, поскольку обычно для эффективной работы устройств весьма существенно, чтобы в кристалле не происходило сильного увеличения рассеяния электронов на флуктуациях концентрации примесей.

Чтобы составить представление о физике неоднородных полупроводников, рассмотрим в качестве простейшего примера p — n-переход. Это полупроводниковый кристалл, в котором концентрация примесей изменяется только вдоль данного направления (принятого за ось x) в узкой области (вблизи $x = 0$). При отрицательных x в кристалле преобладают акцепторные примеси (т. е. он относится к p-типу), а при положительных x — донорные примеси (т. е. он относится к n-типу) (фиг. 29.1). Распределение концентраций доноров $N_d(x)$ и акцепторов $N_a(x)$ называется «профилем легирования». Термин «переход» исполь-

зуется как для обозначения устройства в целом, так и в более узком смысле — для обозначения переходной области вблизи $x = 0$, где профиль легирования неоднороден.

Как мы увидим ниже, неоднородное распределение примесей вызывает неоднородное распределение концентрации $n_c(x)$ электронов в зоне проводимости и концентрации $p_v(x)$ дырок в валентной зоне, что в свою очередь приводит к появлению неоднородного потенциала $\phi(x)$. Область, где указанные концентрации носителей неоднородны, называется «обедненным слоем» (или областью пространственного заряда). Как мы увидим ниже, обедненный слой



Фиг. 29.1. Распределение концентраций примесей вдоль p — n-перехода в случае «резкого перехода», в котором донорные примеси доминируют при положительных x, а акцепторные примеси — при отрицательных x.

Доноры обозначены знаками (+), а акцепторы — знаками (—), что указывает на знак их заряда, когда они ионизованы. Чтобы переход был резким, область вблизи $x = 0$, где меняются концентрации примесей, должна быть узкой по сравнению с обедненным слоем, в котором распределение заряда неоднородно. (На фиг. 29.3 изображены типичные кривые изменения концентраций носителей, наложенные на это распределение.)

может занимать область шириной примерно от 10^2 до 10^4 Å вокруг (обычно более узкой) переходной области, где меняется профиль легирования. Везде внутри обедненного слоя, кроме непосредственной окрестности его границ, полная концентрация носителей значительно ниже, чем в однородных областях, находящихся на большем расстоянии от переходной области. Существование обедненного слоя — одно из главнейших свойств p — n-перехода. Одна из наших основных задач заключается в объяснении того, как такой слой образуется при изменении концентрации примесей и как изменяется его структура при наложении внешнего потенциала V.

Для простоты будем рассматривать только «резкие переходы», в которых переходная область столь узка, что изменения концентрации примесей [1]) могут быть представлены в виде скачков при $x = 0$:

$$N_d(x) = \begin{cases} N_d, & x > 0, \\ 0, & x < 0, \end{cases} \qquad N_a(x) = \begin{cases} 0, & x > 0, \\ N_a, & x < 0. \end{cases} \tag{29.1}$$

Скачкообразные переходы не только наиболее просты с точки зрения их описания, но и представляют наибольший практический интерес. Из проведенного ниже рассмотрения станет ясным, насколько узкой должна быть в действи-

[1]) Совершенно не обязательно, чтобы в области n-типа существовали только донорные примеси, а в области p-типа — только акцепторные. Достаточно, чтобы каждый из типов примесей был определяющим в своей области. В дальнейшем величину N_d можно рассматривать как избыток концентрации доноров по сравнению с концентрацией акцепторов, а N_a — как избыток акцепторов по сравнению с донорами.

тельности переходная область, чтобы условие (29.1) давало разумную модель реального p — n-перехода. Мы найдем, что переход может считаться резким, если ширина переходной области в профиле легирования мала по сравнению с шириной обедненного слоя. В большинстве случаев это условие допускает существование переходных областей шириной 100 Å и более. Переход, который нельзя рассматривать как резкий, называют плавным переходом.

ПОЛУКЛАССИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Для вычисления отклика неоднородного полупроводника на приложенный внешний электростатический потенциал и даже для расчета распределения электрического заряда в отсутствие приложенного потенциала почти всегда используют полуклассическую модель, описанную в гл. 12. Когда потенциал $\phi(x)$ налагается на периодический потенциал кристалла, электроны n-й зоны можно рассматривать (в полуклассической модели) как классические частицы (т. е. волновые пакеты), описываемые гамильтонианом

$$H_n = \mathscr{E}_n(\mathbf{p}/\hbar) - e\phi(x). \tag{29.2}$$

Такое рассмотрение имеет смысл, если потенциал $\phi(x)$ изменяется достаточно медленно. Вообще говоря, очень трудно ответить на вопрос, насколько медленным должно быть это изменение. По меньшей мере надо потребовать, чтобы изменение электростатической энергии $e\,\Delta\phi$ на расстояниях порядка постоянной решетки было мало по сравнению с шириной запрещенной зоны E_g, но вполне возможно, что условие должно быть даже более жестким [1]). В случае p — n-перехода потенциал ϕ претерпевает изменения практически только в пределах обедненного слоя. В этом слое энергия $e\phi$ меняется примерно на E_g на расстоянии, которое обычно составляет несколько сотен ангстрем или более (так что поле в обедненном слое может достигать 10^6 В/м). Хотя при этом выполняется минимальное необходимое условие применимости полуклассической модели (изменение $e\phi$ на межатомном расстоянии составляет не более долей процента от E_g), изменение все же достаточно сильное и нельзя исключить возможной неадекватности полуклассического описания в обедненном слое. Поэтому не следует упускать из виду того обстоятельства, что поле в обедненном слое может оказаться достаточно сильным, чтобы вызвать туннелирование электронов с уровней валентной зоны на уровни зоны проводимости, приводя к проводимости, намного превышающей значение, предсказываемое полуклассической теорией.

Сделав это предупреждение, мы, однако, будем, как обычно, считать применимым полуклассическое описание, чтобы иметь возможность использовать его следствия. Прежде чем рассматривать полуклассическую теорию токов в p — n-переходе, изучим случай термодинамического равновесия, когда внешние напряжения и токи отсутствуют.

РАВНОВЕСНЫЙ p — n-ПЕРЕХОД

Определим концентрации носителей и электростатический потенциал $\phi(x)$, обусловленный неоднородным легированием. Предположим, что во всем материале выполняется условие невырожденности, и поэтому концентрации носителей в каждой точке x имеют максвелловскую форму, как и концентрации (28.12)

[1]) Грубое рассмотрение применительно к металлам см. в приложении К. Аналогичное исследование (столь же грубое) может быть проведено и для полупроводников.

в однородном случае. В неоднородном случае полуклассический вывод выражения для концентраций носителей в точке x в области перехода при наличии потенциала $\phi(x)$ сводится к повторению соответствующего вывода для однородного случая, однако при этом надо использовать полуклассическую формулу для одноэлектронной энергии (29.2), в которой каждый уровень сдвинут на $-e\phi(x)$. Используя выражение (28.3) для энергии $\mathscr{E}(\mathbf{k})$, применимое при описании уровней вблизи минимума зоны проводимости или же максимума валентной зоны, мы видим, что в результате значения констант $\mathscr{E}_c$ и $\mathscr{E}_v$ изменяются просто на $-e\phi(x)$. Поэтому вместо выражений (28.12) для равновесных плотностей носителей в этом случае мы имеем более общие выражения:

$$\begin{aligned} n_c(x) &= N_c(T)\exp\left\{-\frac{[\mathscr{E}_c - e\phi(x) - \mu]}{k_B T}\right\}, \\ p_v(x) &= P_v(T)\exp\left\{-\frac{[\mu - \mathscr{E}_v + e\phi(x)]}{k_B T}\right\}. \end{aligned} \tag{29.3}$$

Потенциал $\phi(x)$ следует определять самосогласованным образом (с помощью уравнения Пуассона) как потенциал, возникающий при концентрациях носителей, описываемых выражениями (29.3). Рассмотрим эту задачу для частного случая (снова наиболее интересного в практическом отношении), когда по обе стороны от переходной области на большом расстоянии от нее преобладает примесная проводимость, а примеси полностью «ионизованы» (стр. 205—206). Таким образом, вдали от перехода в n-области образца концентрация электронов в зоне проводимости почти равна концентрации доноров N_d, а в p-области концентрация дырок в валентной зоне почти равна концентрации акцепторов N_a:

$$\begin{aligned} N_d = n_c(\infty) &= N_c(T)\exp\left\{-\frac{[\mathscr{E}_c - e\phi(\infty) - \mu]}{k_B T}\right\}, \\ N_a = p_v(-\infty) &= P_v(T)\exp\left\{-\frac{[\mu - \mathscr{E}_v + e\phi(-\infty)]}{k_B T}\right\}. \end{aligned} \tag{29.4}$$

Поскольку весь кристалл находится в состоянии термодинамического равновесия, химический потенциал одинаков во всех точках. В частности, в формулы (29.4) входит одно и то же значение μ. Отсюда непосредственно следует, что полное изменение потенциала на переходе описывается формулой [1])

$$e\phi(\infty) - e\phi(-\infty) = \mathscr{E}_c - \mathscr{E}_v + k_B T \ln\left[\frac{N_d N_a}{N_c P_v}\right], \tag{29.5}$$

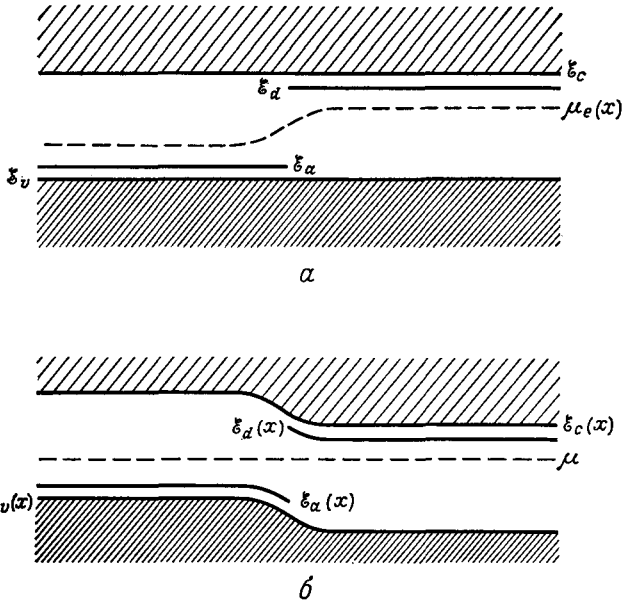
или

$$\boxed{e\Delta\phi = E_g + k_B T \ln\left[\frac{N_d N_a}{N_c P_v}\right].} \tag{29.6}$$

Иногда полезен другой способ записи формул (29.3) и (29.6). Если ввести зависящий от пространственных координат «электрохимический потенциал»

$$\mu_e(x) = \mu + e\phi(x), \tag{29.7}$$

[1]) Для вывода соотношения (29.5) необходимо, чтобы соотношения (29.3) выполнялись только вдали от обедненного слоя, где потенциал ϕ изменяется медленно. Поэтому соотношение (29.5) оказывается справедливым, даже если полуклассическая модель неприменима в переходном слое.



Фиг. 29.2. Два эквивалентных способа описания влияния внутреннего потенциала $\phi(x)$ на концентрацию электронов и дырок в p — n-переходе.

а — изменение электрохимического потенциала $\mu_e(x) = \mu + e\phi(x)$ вдоль p — n-перехода. Концентрации носителей в любой точке x имеют такую же величину, как в однородном полупроводнике, который характеризуется фиксированными значениями энергий зон и примесных уровней $\mathscr{E}_c$, $\mathscr{E}_v$, $\mathscr{E}_d$ и $\mathscr{E}_a$ и химическим потенциалом $\mu_e(x)$.

б — здесь величина $\mathscr{E}_c(x) = \mathscr{E}_c - e\phi(x)$ представляет собой энергию локализованного вблизи x электронного волнового пакета, образованного из уровней, ближайших к дну зоны проводимости; аналогично определяется величина $\mathscr{E}_v(x)$. Энергии локальных примесных уровней имеют значения $\mathscr{E}_d(x) = \mathscr{E}_d - e\phi(x)$ и $\mathscr{E}_a(x) = \mathscr{E}_a - e\phi(x)$. Показан также химический потенциал (имеющий постоянное значение). Концентрации носителей в любой точке x имеют такую же величину, как в однородном полупроводнике, характеризуемом значениями энергий зон и примесных уровней, равными $\mathscr{E}_c(x)$, $\mathscr{E}_d(x)$, $\mathscr{E}_a(x)$ и $\mathscr{E}_v(x)$ при фиксированном химическом потенциале μ.

то можно записать выражения для концентраций носителей (29.3) в виде

$$n_c(x) = N_c(T) \exp\left\{-\frac{[\mathscr{E}_c - \mu_e(x)]}{k_B T}\right\},$$
$$p_v(x) = P_v(T) \exp\left\{-\frac{[\mu_e(x) - \mathscr{E}_v]}{k_B T}\right\}. \qquad (29.8)$$

Выражения (29.8) имеют в точности такой же вид, как и выражения (28.12) для однородных полупроводников, за исключением того, что постоянный химический потенциал μ заменяется на электрохимический потенциал $\mu_e(x)$. Таким образом, величина $\mu_e(\infty)$ представляет собой химический потенциал однородного кристалла n-типа, обладающего такими же свойствами, как и неоднородный кристалл в n-области вдали от перехода, а $\mu_e(-\infty)$ — химический потенциал однородного кристалла p-типа, аналогичного p-области неоднородного кристалла вдали от перехода. Соотношение (29.6) можно записать эквивалентным образом [1]):

$$e\,\Delta\phi = \mu_e(\infty) - \mu_e(-\infty). \qquad (29.9)$$

[1]) Это непосредственно следует из соотношения (29.7). Соотношение (29.9) иногда формулируют как правило, согласно которому полное изменение потенциала таково, чтобы «уровни Ферми совпадали на обоих концах перехода». Такая формулировка, очевидно, основывается на представлении, которому соответствует фиг. 29.2, *б*.

На фиг. 29.2, *а* электрохимический потенциал представлен в зависимости от координаты вдоль p— n-перехода. Мы предположили (ниже это будет показано), что ϕ изменяется монотонно по мере перехода от одного конца к другому. На фиг. 29.2, *б* та же информация представлена другим способом. Здесь принято, что потенциал ϕ, определяющий координатную зависимость в выражении (29.3), изменяет величину $\mathscr{E}_c$ (или $\mathscr{E}_v$), а не μ. В любом случае смысл этих диаграмм заключается в том, что в каждой конкретной точке x вдоль перехода концентрация носителей имеет такую же величину, как и в куске однородного материала с концентрацией примесей, равной тому значению, которое она имеет в точке x, и с химическим потенциалом, положение которого по отношению к краям зоны можно определить, рассматривая вертикальное сечение диаграммы в точке x.

Соотношение (29.6) [или его эквивалентная форма (29.9)] представляет собой граничное условие для дифференциального уравнения, определяющего потенциал $\phi(x)$. Это дифференциальное уравнение есть просто уравнение Пуассона [1])

$$-\nabla^2\phi = -\frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{4\pi\rho(x)}{\varepsilon}, \tag{29.10}$$

которое связывает потенциал $\phi(x)$ с создающим его распределением заряда $\rho(x)$. Чтобы выразить $\rho(x)$ через ϕ и получить замкнутое уравнение, отметим вначале, что если (согласно нашему предположению) примеси полностью ионизованы вдали от перехода, то они полностью ионизованы и при всех x [2]). Следовательно, плотность заряда, обусловленная примесями и носителями, равна [3])

$$\rho(x) = e\,[N_d(x) - N_a(x) - n_e(x) + p_v(x)]. \tag{29.11}$$

Подставляя выражения (29.3) и (29.1) для концентраций носителей и примесей в формулу (29.11) для плотности заряда, а затем результат в уравнение Пуассона, получаем нелинейное дифференциальное уравнение для $\phi(x)$, для точного решения которого обычно приходится применять численные методы [4]). Однако можно получить вполне разумное описание потенциала $\phi(x)$, используя тот факт, что полное изменение $e\phi$ имеет порядок $E_g \gg k_BT$. Значение этого факта легко понять, если объединить формулы (29.3) и (29.4), записав

$$\begin{aligned} n_c(x) &= N_d e^{-[\phi(\infty)-\phi(x)]/k_BT}, \\ p_v(x) &= N_a e^{-[\phi(x)-\phi(-\infty)]/k_BT}. \end{aligned} \tag{29.12}$$

Предположим, что изменение ϕ происходит внутри области $-d_p \leqslant x \leqslant d_n$. Вне этой области ϕ достигает своего асимптотического значения, и, следова-

[1]) Здесь ε — статическая диэлектрическая проницаемость полупроводника. Использование макроскопического уравнения возможно потому, что ϕ меняется на расстоянии *порядка ширины обедненного слоя, которая велика по сравнению с межатомным расстоянием.*

[2]) Если потенциал ϕ (как показано ниже) изменяется монотонно, то это утверждение вытекает из того факта, что степень ионизации примеси увеличивается при удалении химического потенциала от примесного уровня. См. фиг. 29.2 и формулы (28.32) и (28.34).

[3]) Концентрация дырок на больших расстояниях от перехода в n-области имеет, согласно закону действующих масс, очень малое значение $p_v(\infty) = n_i^2/N_d$. Однако, концентрация электронов превышает там N_d на ту же малую величину, так что выполняется равенство $n_c(\infty) - p_v(\infty) = N_d$. Если при вычислении полной плотности заряда пренебречь [как мы сделали в (29.4)] этой малой поправкой к n_c, то мы должны также пренебречь малой компенсирующей плотностью дырок на далеких расстояниях в n-области кристалла. Аналогичные замечания справедливы и для малых концентраций электронов в p-области. *Эти концентрации неосновных носителей вносят пренебрежимо малый вклад в общий баланс зарядов.* Однако, как мы увидим ниже, они играют важную роль в определении токов при наличии приложенного напряжения.

[4]) Более подробно это уравнение исследуется в задаче 1.

тельно, $n_c = N_d$ в n-части, $p_v = N_a$ в p-части, а $\rho = 0$. Внутри указанной области, за исключением ближайшей окрестности ее границ, отклонение величины $e\phi$ от асимптотического значения во много раз превосходит k_BT, поэтому $n_c \ll N_d$, $p_v \ll N_a$. Таким образом, за исключением окрестности точек $x = -d_p$ и $x = d_n$, плотность заряда в области между $-d_p$ и d_n достаточно точно описывается формулой $\rho(x) = e[N_d(x) - N_a(x)]$. При этом в указанной области концентрация носителей очень мала, так что они не могут нейтрализовать заряды «ионизованных» примесей. Точки $x = -d_p$ и $x = d_n$ определяют, следовательно, границы обедненного слоя.

Объединяя полученные выше результаты и используя формулу (29.1) для концентраций примесей, получаем, что для всех x, кроме значений, немного превышающих $-d_p$ или немного меньших d_n, уравнение Пуассона можно вполне аппроксимировать уравнением

$$\phi''(x) = \left\{ \begin{array}{ll} 0, & x > d_n, \\ -\frac{4\pi e N_d}{\varepsilon}, & d_n > x > 0, \\ \frac{4\pi e N_a}{\varepsilon}, & 0 > x > -d_p, \\ 0, & -d_p > x. \end{array} \right\} \tag{29.13}$$

Непосредственным интегрированием получаем отсюда

$$\phi(x) = \left\{ \begin{array}{ll} \phi(\infty), & x > d_n, \\ \phi(\infty) - \left(\frac{2\pi e N_d}{\varepsilon}\right)(x - d_n)^2, & d_n > x > 0, \\ \phi(-\infty) + \left(\frac{2\pi e N_a}{\varepsilon}\right)(x + d_p)^2, & 0 > x > -d_p, \\ \phi(-\infty), & x < -d_p. \end{array} \right\} \tag{29.14}$$

Решение (29.14) удовлетворяет граничным условиям (непрерывность потенциала ϕ и его первой производной) при $x = -d_p$ и $x = d_n$. Потребовав выполнения этих условий и при $x = 0$, можно получить два дополнительных равенства, которые определяют размеры d_n и d_p. Из непрерывности производной ϕ' при $x = 0$ следует равенство

$$N_d d_n = N_a d_p; \tag{29.15}$$

т. е. как раз условие того, что избыточный положительный заряд в n-области перехода равен избыточному отрицательному заряду в p-области. Из непрерывности потенциала ϕ при $x = 0$ следует условие

$$\left(\frac{2\pi e}{\varepsilon}\right)(N_d d_n^2 + N_a d_p^2) = \phi(\infty) - \phi(-\infty) = \Delta\phi. \tag{29.16}$$

Вместе с (29.15) оно определяет расстояния d_n и d_p:

$$d_{n,p} = \left\{ \frac{(N_a/N_d)^{\pm 1}\, \varepsilon \Delta\phi}{(N_d + N_a)\, 2\pi e} \right\}^{1/2}. \tag{29.17}$$

Чтобы оценить значения этих величин, мы можем записать (29.17) в форме, более удобной для численных расчетов:

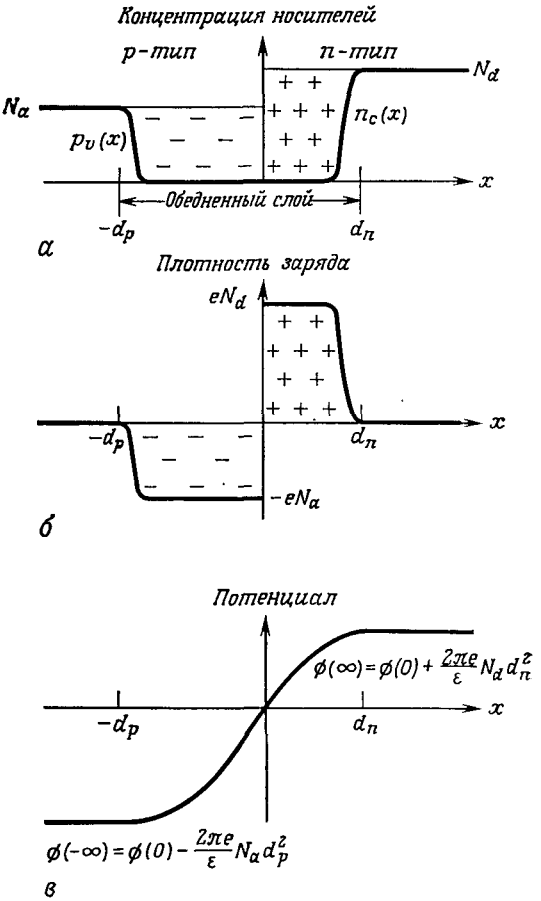
$$d_{n,p} = 33 \left\{ \frac{(N_a/N_d)^{\pm 1}}{10^{-18}(N_d + N_a)} [\varepsilon e \Delta\phi]_{\text{эВ}} \right\}^{1/2} \text{Å}. \tag{29.18}$$

Величина $\varepsilon e \Delta\phi$ имеет обычно порядок 1 эВ, и, поскольку типичные концентрации примесей составляют от 10^{14} до 10^{18} атомов в 1 см^3, размеры d_n и d_p,

определяющие ширину обедненного слоя, как правило, лежат в пределах от 10^4 до 10^2 Å. Поле внутри обедненного слоя имеет порядок $\Delta\phi/(d_n+d_p)$, и, следовательно, для указанных значений d оно имеет величину от 10^5 до 10^7 В/м, если ширина запрещенной зоны равна 0,1 эВ.

Получающаяся в результате схема обедненного слоя представлена на фиг. 29.3. Потенциал ϕ, как указывалось выше, изменяется в слое монотонно. Везде внутри слоя, за исключением его границ, концентрации носителей пренебрежимо малы по сравнению с концентрациями примесей, поэтому плотность заряда обусловлена ионизованными примесями. Вне обедненного слоя концентрации примесей и носителей сбалансированы, и плотность заряда равна нулю.

Механизм возникновения области с резко уменьшенной концентрацией носителей относительно прост. Предположим, что в начальный момент мы сумели задать такие концентрации носителей, чтобы в каждой точке выполнялось условие электронейтральности. Подобная конфигурация не может оставаться неизменной, так как электроны начнут диффундировать из n-области (где их концентрация высока) в p-область (где их концентрация очень мала), а дырки — диффундировать в противоположном направлении. Диффузия будет сопровождаться переносом заряда, что приведет в результате к возникновению электрического поля, препятствующего диффузионным токам. В конце концов будет достигнута равновесная конфигурация, в которой действие поля на токи в точности компенсирует эффекты, обусловленные диффузией. Поскольку носители весьма подвижны, в равновесной конфигурации концентрации носителей очень малы там, где поле имеет заметную величину. Именно такое положение дел и отражено на фиг. 29.3.

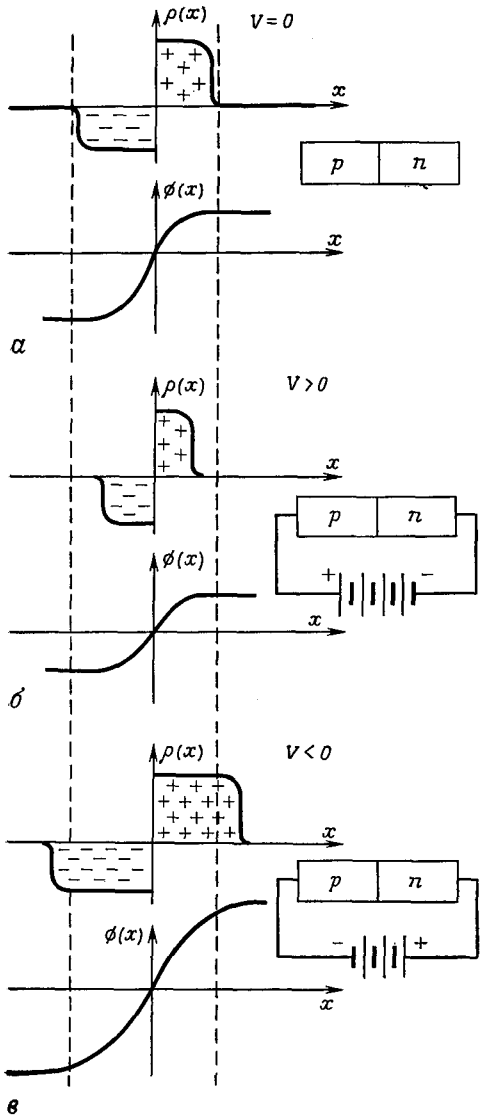


Фиг. 29.3. Концентрации носителей ($а$), плотность заряда ($б$), потенциал $\phi(x)$ ($в$), представленные в зависимости от положения точки относительно резкого p — n-перехода.

В анализе, проведенном в тексте, мы приближенно принимали, что концентрации носителей и плотность заряда имеют постоянную величину всюду, кроме точек $x=-d_p$ и $x=d_n$, где они испытывают скачки. Более точное рассмотрение (см. задачу 1) показывает, что эти величины испытывают резкие изменения внутри области, отношение ширины которой к полной ширине обедненного слоя имеет порядок $(k_BT/E_g)^{1/2}$. Типичная ширина обедненного слоя составляет 10^2 — 10^4 Å.

ЭЛЕМЕНТАРНОЕ РАССМОТРЕНИЕ ВЫПРЯМЛЯЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ p — n-ПЕРЕХОДА

Рассмотрим теперь поведение p — n-перехода, когда к нему приложено внешнее напряжение V. Будем считать напряжение V положительным, если оно увеличивает потенциал в p-области и уменьшает его в n-области. Как мы



Фиг. 29.4. Плотность заряда ρ и потенциал ϕ в обедненном слое в отсутствие смещающего напряжения (*а*); при $V > 0$ (прямое смещающее напряжение на переходе) (*б*); при $V < 0$ (обратное смещающее напряжение) (*в*).

Границы обедненного слоя, расположенные при $V = 0$ в точках $x = d_n$ и $x = -d_p$, изображены штриховыми линиями. Ширина обедненного слоя и величина изменения потенциала ϕ уменьшаются при прямом и увеличиваются при обратном смещающем напряжении.

видели ранее, вокруг той точки, в которой легирование p-типа переходит в легирование n-типа, при $V=0$ существует обедненный слой шириной примерно 10^2—10^4 Å, где концентрация носителей значительно меньше, чем в однородных областях, расположенных дальше. Поскольку концентрация носителей в обедненном слое значительно меньше, чем в однородных областях, он обладает гораздо более высоким сопротивлением, а всю систему можно рассматривать как цепь с последовательно соединенными сопротивлениями, в которой относительно большое сопротивление помещено между двумя малыми (сэндвич). Если к такой цепи приложено напряжение V, то почти все падение напряжения приходится на область с высоким сопротивлением. Поэтому даже при наличии внешнего напряжения V потенциал $\phi(x)$ будет меняться заметным образом только в обедненном слое. При $V = 0$ мы нашли, что увеличение потенциала $\phi(x)$ при переходе из p-области в n-область обедненного слоя [которое мы теперь обозначим как $(\Delta\phi)_0$] описывается формулой (29.6). Поэтому можно сделать вывод, что при $V \neq 0$ изменение потенциала в обедненном слое будет равно

$$\Delta\phi = (\Delta\phi)_0 - V. \qquad (29.19)$$

Изменение разности потенциалов на обедненном слое связано с изменением размеров слоя. Величины d_n и d_p, т. е. размеры слоя в n- и p-области, определяются формулами (29.15) и (29.16). В эти формулы входит только полное изменение потенциала в слое; кроме того, при их выводе использовалось предположение, что концентрации носителей практически во всем слое значительно меньше, чем вне его. Мы покажем ниже, что это предположение остается верным и при $V \neq 0$, поэтому формула (29.17) для d_n и d_p остается правильной, если заменить $\Delta\phi$ на $(\Delta\phi)_0 - V$. Поскольку в соответствии с формулой (29.17) d_n и d_p меняются пропорционально $(\Delta\phi)^{1/2}$, можно сделать вывод, что при $V \neq 0$

$$d_{n,\,p}(V) = d_{n,\,p}(0)\left[1 - \frac{V}{(\Delta\phi)_0}\right]^{1/2}. \qquad (29.20)$$

Поведение ϕ и ширины обедненного слоя показано на фиг. 29.4.

Чтобы вывести зависимость величины тока через p — n-переход от внешнего смещающего напряжения V, мы должны рассмотреть отдельно электронные и дырочные токи. В дальнейшем будем обозначать символом J плотность потока частиц, а символом j — плотность электрического тока; тогда

$$j_e = -eJ_e, \qquad j_h = eJ_h. \tag{29.21}$$

При $V = 0$ как J_e, так и J_h обращаются в нуль. Это означает, конечно, не отсутствие движения отдельных носителей через переход, а только то, что в обоих направлениях движутся равные количества электронов (или дырок). При $V \neq 0$ баланс нарушается. Рассмотрим, например, дырочный ток через обедненный слой. Он включает следующие две компоненты.

1. *Ток генерации*, т. е. дырочный ток, текущий из n-области в p-область перехода. Как видно из названия, этот ток обусловлен дырками, генерируемыми непосредственно в n-области обедненного слоя при тепловом возбуждении электронов с уровней валентной зоны. Хотя концентрация таких дырок (неосновных носителей) в n-области чрезвычайно мала по сравнению с концентрацией электронов (основных носителей), они играют важную роль в переносе тока через переход. Это происходит потому, что каждая дырка, попадающая в обедненный слой, тут же перебрасывается в p-область под действием сильного электрического поля, которое имеется внутри слоя. В результате величина возникающего тока генерации не зависит от значения изменения потенциала в обедненном слое, поскольку любая дырка, оказавшаяся в слое, перебрасывается из n-области в p-область[1]).

2. *Ток рекомбинации*, т. е. дырочный ток, текущий из p-области в n-область [2]). Электрическое поле в обедненном слое препятствует этому току, и только те дырки, которые попадают на границу обедненного слоя, имея достаточную кинетическую энергию, чтобы преодолеть потенциальный барьер, вносят вклад в ток рекомбинации. Число таких дырок пропорционально $e^{-e\Delta\phi/k_BT}$ и, следовательно [3]),

$$J_h^{\text{rec}} \sim e^{-e[(\Delta\phi)_0 - V]/k_BT}. \tag{29.22}$$

В отличие от тока генерации ток рекомбинации чрезвычайно чувствителен к величине приложенного напряжения V. Мы можем сравнить величины этих двух токов, заметив, что при $V = 0$ суммарный ток через переход отсутствует:

$$J_h^{\text{rec}}|_{V=0} = J_h^{\text{gen}}. \tag{29.23}$$

Отсюда и из формулы (29.22) следует, что

$$J_h^{\text{rec}} = J_h^{\text{gen}} e^{eV/k_BT}. \tag{29.24}$$

---

[1]) Концентрация дырок, от которой зависит ток генерации, нечувствительна также к величине V, если величина eV мала по сравнению с E_g, так как, согласно закону действующих масс, эта концентрация полностью определяется концентрацией электронов. Последняя лишь немного отличается от значения N_c вне обедненной области, если значение eV мало по сравнению с E_g, как это видно из более подробного рассмотрения, проведенного ниже.

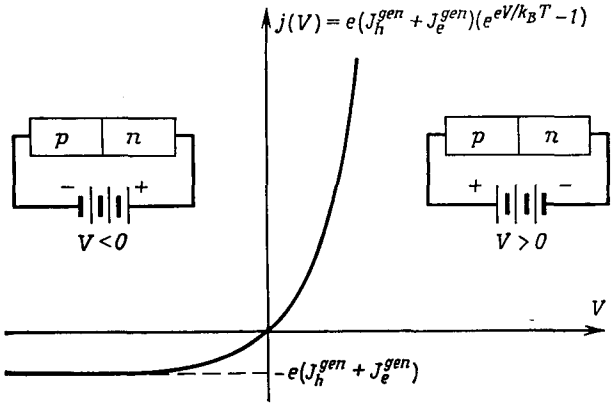
[2]) Он назван так из-за судьбы дырок, попадающих в n-область перехода, где какой-нибудь из избыточных электронов в конце концов заполняет пустой уровень, каковым является дырка.

[3]) Утверждая, что (29.22) описывает основную часть зависимости дырочного тока рекомбинации от V, мы предполагаем, что концентрация дырок вблизи границы p-области обедненного слоя только немного отличается от N_a. Как будет показано, и это предположение выполняется, если величина eV мала по сравнению с шириной запрещенной зоны E_g.

Полный дырочный ток, текущий из p-области в n-область, представляет собой разность между токами рекомбинации и генерации:

$$J_h = J_h^{\text{rec}} - J_h^{\text{gen}} = J_h^{\text{gen}} (e^{eV/k_BT} - 1). \tag{29.25}$$

Аналогичное рассмотрение применимо к компонентам электронного тока с тем только изменением, что токи генерации и рекомбинации электронов направлены противоположно соответствующим дырочным токам. Поскольку,



Фиг. 29.5. Зависимость тока через p — n-переход от приложенного напряжения V. Эта зависимость имеет место, когда величина eV мала по сравнению с шириной запрещенной зоны E_g. Ниже будет показано, что ток насыщения ($eJ_h^{\text{gen}} + eJ_e^{\text{gen}}$) изменяется с температурой как e^{-E_g/k_BT}.

однако, электроны имеют противоположный заряд, электрические токи генерации и рекомбинации электронов совпадают по направлению с электрическими токами генерации и рекомбинации дырок. Поэтому полная плотность электрического тока есть

$$\boxed{j = e(J_h^{\text{gen}} + J_e^{\text{gen}})(e^{eV/k_BT} - 1).} \tag{29.26}$$

Эта зависимость имеет весьма несимметричный вид, характерный для выпрямителей (фиг. 29.5).

ОСНОВНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ЧЕРТЫ НЕРАВНОВЕСНОГО СЛУЧАЯ

Рассмотрение, проведенное в предыдущем разделе, не дает возможности оценить величину $e(J_h^{\text{gen}} + J_e^{\text{gen}})$, входящую в формулу (29.26). Кроме того, в неравновесном случае ($V \neq 0$) локальные концентрации носителей, вообще говоря, не выражаются через локальный потенциал ϕ с помощью простых равновесных максвелловских соотношений (29.3). В такой ситуации требуется дополнительный анализ, чтобы построить столь же детальную картину концентраций носителей в окрестности переходной области, как и в равновесном случае.

При таком более детальном подходе разделение электронных и дырочных токов через переход на токи генерации и рекомбинации не дает особых преимуществ. Вместо этого запишем для каждой точки x (как вне, так и внутри

обедненного слоя) уравнения, связывающие полные электронные и дырочные токи $J_e(x)$ и $J_h(x)$, концентрации электронов и дырок $n_c(x)$ и $p_v(x)$ и потенциал $\phi(x)$ [или, что то же самое, электрическое поле, $E(x) = -d\phi(x)/dx$]. Мы получим пять уравнений, которые позволят в принципе определить эти пять величин. Такой метод представляет собой непосредственное обобщение подхода, который мы применяли при анализе равновесного случая ($V = 0$). При равновесии электронные и дырочные токи обращаются в нуль и имеются только три неизвестные величины; в этом случае используются три уравнения: уравнение Пуассона и два уравнения (29.3), связывающие при термодинамическом равновесии $n_c(x)$ и $p_v(x)$ с $\phi(x)$. Итак, можно считать, что неравновесная задача заключается в нахождении подходящих уравнений, заменяющих равновесные соотношения (29.3), когда $V \neq 0$ и существуют токи.

Отметим прежде всего, что при наличии электрического поля и градиента концентрации носителей плотность потока носителей можно представить в виде суммы двух членов, один из которых пропорционален полю (*дрейфовый ток*), а другой — градиенту концентрации (*диффузионный ток*):

$$\boxed{\begin{aligned} J_e &= -\mu_n n_c E - D_n \frac{dn_c}{dx}, \\ J_h &= \mu_p p_v E - D_p \frac{dp_v}{dx}. \end{aligned}} \tag{29.27}$$

Положительные [1]) коэффициенты пропорциональности μ_n и μ_p, входящие в (29.27), называются соответственно *подвижностями* электронов и дырок. Мы ввели подвижности, а не записали дрейфовый ток через проводимость, чтобы выделить явно зависимость дрейфового тока от концентрации носителей. Если имеются только электроны, концентрация которых однородна, то $\sigma E = j = -eJ_e = e\mu_n nE$. Используя формулу Друде (1.6) для проводимости $\sigma = ne^2\tau/m$, находим

$$\mu_n = \frac{e\tau_n^{\text{coll}}}{m_n}, \tag{29.28}$$

и аналогично

$$\mu_p = \frac{e\tau_p^{\text{coll}}}{m_p}, \tag{29.29}$$

где m_n и m_p — соответствующие эффективные массы, а τ_n^{coll} и τ_p^{coll} — средние времена между столкновениями носителей [2]).

Положительные [3]) коэффициенты пропорциональности D_n и D_p, входящие в (29.27), называются *коэффициентами диффузии*. Они связаны с подвижностями

---

[1]) Знаки в (29.27) выбраны так, чтобы подвижности были положительны; дырочный дрейфовый ток направлен по полю, а электронный — против поля.

[2]) В полупроводниках имеется еще одно характерное время, играющее фундаментальную роль,— *время рекомбинации* (см. ниже). Индекс «coll» (collision — столкновение) введен, чтобы отличить средние времена между столкновениями от времен рекомбинации.

[3]) Они положительны, так как диффузионный ток направлен из области высокой в область низкой концентрации носителей. При нулевом поле соотношения (29.27) иногда называют законом Фика.

соотношениями Эйнштейна [1]):

$$\boxed{\mu_n = \frac{eD_n}{k_B T}, \qquad \mu_p = \frac{eD_p}{k_B T}.} \tag{29.30}$$

Соотношения Эйнштейна следуют непосредственно из того факта, что при термодинамическом равновесии электронные и дырочные токи должны обращаться в нуль. Только если подвижности и коэффициенты диффузии удовлетворяют равенствам (29.30), токи, определяемые формулами (29.27), обратятся в нуль при равновесных значениях концентраций носителей (29.3) [2]) [что легко проверить прямой подстановкой (29.3) в (29.27)].

Соотношения (29.27), выражающие токи через поля и градиенты концентраций, и формулы (29.28) — (29.30) для подвижностей и коэффициентов диффузии можно получить также непосредственно при помощи простого кинетического рассмотрения типа использованного в гл. 1 (см. задачу 2).

Отметим, что при термодинамическом равновесии соотношения (29.27) и условия $J_e = J_h = 0$ содержат всю информацию, необходимую для определения концентраций носителей, поскольку в отсутствие токов мы можем проинтегрировать уравнения (29.27) и (с помощью соотношений Эйнштейна) независимым образом вывести выражения для равновесных концентраций (29.3). При $V \neq 0$ и наличии токов необходимы еще уравнения, которые можно рассматривать как обобщение на неравновесный случай равновесного условия отсутствия токов. Если бы число носителей сохранялось, то необходимое обобщение свелось бы просто к уравнениям непрерывности

$$\frac{\partial n_c}{\partial t} = -\frac{\partial J_e}{\partial x}, \qquad \frac{\partial p_v}{\partial t} = -\frac{\partial J_h}{\partial x}. \tag{29.31}$$

Эти уравнения отражают тот факт, что изменение числа носителей в некоторой области полностью определяется скоростью, с которой носители втекают в эту область и вытекают из нее. Однако число носителей не сохраняется. Электроны зоны проводимости и дырки валентной зоны могут *генерироваться* в результате теплового возбуждения электронов с уровней в валентной зоне. Помимо этого, электрон зоны проводимости может *рекомбинировать* с дыркой валентной зоны (т. е. электрон может занять пустой уровень, который и является дыркой), что приводит к исчезновению обоих носителей. В уравнения непрерывности следует добавить члены, описывающие все процессы, которые изменяют число частиц в выделенной области:

$$\frac{\partial n_c}{\partial t} = \left(\frac{dn_c}{dt}\right)_{g\text{-}r} - \frac{\partial J_e}{\partial x}, \qquad \frac{\partial p_v}{\partial t} = \left(\frac{dp_v}{dt}\right)_{g\text{-}r} - \frac{\partial J_h}{\partial x}. \tag{29.32}$$

Чтобы определить вид производных $(dn_c/dt)_{g\text{-}r}$ и $(dp_v/dt)_{g\text{-}r}$, отметим, что, когда концентрации носителей отклоняются от равновесных значений, генерация и рекомбинация ведут к восстановлению термодинамического равновесия. В областях, где n_c и p_v превышают равновесные значения, рекомбинация происходит быстрее, чем генерация, приводя к уменьшению концентрации носителей;

[1]) Соотношения Эйнштейна имеют весьма общий характер; они возникают при рассмотрении любых заряженных частиц, подчиняющихся статистике Максвелла — Больцмана, например ионов в электролитах.

[2]) Обобщение соотношений (29.30) на вырожденный случай дано в задаче 3.

там же, где носителей меньше, чем нужно, генерация превышает рекомбинацию, приводя к росту концентрации носителей. В простейших моделях эти процессы описываются временами жизни электронов и дырок [1]), τ_n и τ_p. Скорость изменения концентрации носителей каждого типа при рекомбинации и генерации пропорциональна отклонению ее от значения, определяемого концентрацией носителей другого типа и законом действующих масс (28.24).

$$\left(\frac{dn_c}{dt}\right)_{g\text{-}r} = -\frac{(n_c - n_c^0)}{\tau_n}, \qquad \left(\frac{dp_v}{dt}\right)_{g\text{-}r} = -\frac{(p_v - p_v^0)}{\tau_p}, \tag{29.33}$$

где $n_c^0 = n_i^2/p_v$ и $p_v^0 = n_i^2/n_c$.

Чтобы понять смысл этих уравнений, отметим, что, например, первое из них описывает изменение концентрации электронов, обусловленное генерацией и рекомбинацией, за бесконечно малый промежуток времени dt:

$$n_c(t+dt) = \left(1 - \frac{dt}{\tau_n}\right) n_c(t) + \left(\frac{dt}{\tau_n}\right) n_c^0. \tag{29.34}$$

Первый член в правой части уравнения (29.34) описывает уничтожение $(dt/\tau_n) \times$ $\times n_c(t)$ электронов при рекомбинации; таким образом, величина τ_n представляет собой среднее время жизни электрона до рекомбинации. Второй член в правой части описывает рождение n_c^0/τ_n электронов в единице объема за единицу времени, обусловленное тепловой генерацией. Заметим, что концентрации носителей, согласно уравнениям (29.33), как и должно быть, уменьшаются, если они превышают равновесные, и увеличиваются, если они меньше равновесных, и остаются неизменными, если они имеют равновесное значение.

Времена жизни τ_n и τ_p обычно значительно больше времени между столкновениями для электронов и дырок τ_n^{coll} и τ_p^{coll}, так как рекомбинация (или генерация) электрона и дырки связана с межзонными переходами (при генерации электрон переходит из валентной зоны в зону проводимости, а при рекомбинации — из зоны проводимости в валентную зону). Обычные столкновения, которые сохраняют число носителей, приводят к внутризонным переходам. В соответствии с этим времена жизни обычно лежат в интервале 10^{-3}—10^{-8} с, а времена между столкновениями практически имеют такую же величину, как в металлах, т. е. 10^{-12} или 10^{-13} с.

В присутствии статического внешнего потенциала p—n-переход, не будучи в термодинамическом равновесии, находится тем не менее в стационарном состоянии, т. е. концентрации носителей не меняются со временем, $dn_c/dt = dp_v/dt = 0$. Используя этот факт и формулы (29.33) для скоростей изменения числа носителей за счет генерации и рекомбинации, находим из уравнений непрерывности (29.32)

$$\boxed{\begin{aligned} \frac{dJ_e}{dx} + \frac{n_c - n_c^0}{\tau_n} &= 0, \\ \frac{dJ_h}{dx} + \frac{p_v - p_v^0}{\tau_p} &= 0. \end{aligned}} \tag{29.35}$$

Эти уравнения заменяют при $V \neq 0$ условия равновесия $J_e = J_h = 0$.

[1]) Называемыми также «временами рекомбинации». Из условия сохранения полного электрического заряда следует, что скорости рекомбинации должны быть пропорциональны концентрациям носителей другого типа: $(1/\tau_n)/(1/\tau_p) = p_v/n_c$.

Рассмотрим выражения (29.35) и (29.27) в одном очень важном случае, а именно для областей, в которых электрическое поле E пренебрежимо мало и концентрация основных носителей постоянна. В этом случае можно пренебречь дрейфовым током неосновных носителей по сравнению с диффузионным током и выражения (29.27) и (29.35) сводятся к одному уравнению для концентрации неосновных носителей с постоянным временем рекомбинации:

$$\boxed{\begin{aligned} D_n \frac{d^2 n_c}{dx^2} &= \frac{n_c - n_c^0}{\tau_n}, \\ D_p \frac{d^2 p_v}{dx^2} &= \frac{p_v - p_v^0}{\tau_p}. \end{aligned} \qquad (E \approx 0)} \tag{29.36}$$

Решения уравнений (29.36) экспоненциально зависят от x/L, причем длины

$$L_n = (D_n \tau_n)^{1/2}, \qquad L_p = (D_p \tau_p)^{1/2} \tag{29.37}$$

называются электронной и дырочной *диффузионными длинами*. Предположим, например (чтобы рассмотреть случай, важный для дальнейшего), что мы находимся в области постоянного потенциала на n-стороне перехода, поэтому равновесная концентрация p_v^0 имеет постоянное значение $p_v(\infty) = n_i^2/N_d$. Если в точке x_0 зафиксировать значение концентрации дырок $p_v(x_0) \neq p_v(\infty)$, то решение уравнения (29.36) для $x \geqslant x_0$ имеет вид

$$p_v(x) = p_v(\infty) + [p_v(x_0) - p_v(\infty)]\, e^{-(x-x_0)/L_p}. \tag{29.38}$$

Таким образом, диффузионная длина определяет расстояние, на котором концентрация релаксирует к своему равновесному значению.

Можно предположить, что расстояние L, на котором могут сохраняться отклонения от равновесия, должно в весьма грубом приближении совпадать с расстоянием, проходимым носителем тока до его рекомбинации. Это не сразу видно из выражений (29.37) для диффузионных длин L_n и L_p, однако выявляется, если переписать (29.37), используя а) соотношения Эйнштейна (29.30) между коэффициентом диффузии и подвижностью, б) формулу Друде (29.28) или (29.29) для подвижности, в) соотношение $^1/_2 m v_{\text{th}}^2 = {}^3/_2 k_B T$ между средним квадратом скорости носителя и температурой и г) определение $\ell = v_{\text{th}} \tau^{\text{coll}}$ средней длины свободного пробега носителя тока между столкновениями. Проделав эти подстановки, находим

$$\begin{aligned} L_n &= \left(\frac{\tau_n}{3\tau_n^{\text{coll}}}\right)^{1/2} \ell_n, \\ L_p &= \left(\frac{\tau_p}{3\tau_p^{\text{coll}}}\right)^{1/2} \ell_p. \end{aligned} \tag{29.39}$$

Если предположить, что направление движения носителя после каждого столкновения произвольно, то N последовательных столкновений можно рассматривать как случайное блуждание с шагом длиной ℓ. Легко показать [1]), что при таком блуждании полное смещение составляет $N^{1/2}\ell$. Поскольку число столкновений, которые носитель может испытать за время рекомбинации, равно отношению времени рекомбинации ко времени между столкновениями, выражения (29.39) действительно показывают, что диффузионная длина есть мера расстояния, которое может пройти носитель до рекомбинации.

[1]) См., например, книги [1, 2*].

Используя типичные значения времен между столкновениями и (гораздо более длительных) времен рекомбинации, приведенные на стр. 223, находим из (29.39), что диффузионная длина составляет от 10^2 до 10^5 средних длин свободного пробега.

Мы можем оценить величины токов генерации, входящих в формулу для вольтамперной характеристики (29.26), выразив их через диффузионные длины и времена жизни носителей. Отметим вначале, что по определению времени жизни при тепловом возбуждении скорость генерации дырок в единице объема равна p_v^0/τ_p. В случае если дырка возникла на расстоянии, меньшем диффузионной длины L_p от границы обедненного слоя, существует большая вероятность того, что дырка попадет в обедненный слой (и затем будет быстро переброшена в n-область), не успев рекомбинировать. Поэтому количество термически генерированных дырок, протекающих за 1 с через единичную площадку в обедненный слой, имеет порядок $L_p p_v^0/\tau_p$. Поскольку $p_v^0 = n_i^2/N_d$, имеем

$$J_h^{\text{gen}} = \left(\frac{n_i^2}{N_d}\right)\frac{L_p}{\tau_p}, \tag{29.40}$$

и аналогично

$$J_e^{\text{gen}} = \left(\frac{n_i^2}{N_a}\right)\frac{L_n}{\tau_n}. \tag{29.41}$$

Сумма двух токов генерации, входящая в (29.26), называется *током насыщения*, поскольку это максимальный ток, который может течь через переход, когда напряжение V отрицательно (т. е. при «обратном смещающем напряжении»). Поскольку температурная зависимость n_i^2 определяется множителем e^{-E_g/k_BT} [см. (28.19)], ток насыщения существенно зависит от температуры.

БОЛЕЕ ДЕТАЛЬНАЯ ТЕОРИЯ НЕРАВНОВЕСНОГО $p-n$-ПЕРЕХОДА

Используя понятия дрейфового и диффузионного токов, мы можем дать более детальное описание процессов в $p-n$-переходе при $V \neq 0$. В равновесном $p-n$-переходе имеются две характерные области: обедненный слой, в котором велики значения поля, объемного заряда и градиентов концентрации, и однородные области вне обедненного слоя, где эти значения весьма малы. В неравновесном случае границы тех областей, где малы электрическое поле и объемный заряд, не совпадают с соответствующими границами для градиентов концентраций. Поэтому при $V \neq 0$ в $p-n$-переходе имеются не две, а три различные области (характеристики которых в компактном виде приведены в табл. 29.1).

1. Обедненный слой. Как и в равновесном случае, это область, в которой велики электрическое поле, объемный заряд и градиенты концентрации носителей. При $V \neq 0$ обедненный слой, согласно (29.20), оказывается уже или шире, чем при $V = 0$, в зависимости от того, какой знак имеет напряжение V; положительный (прямое смещающее напряжение) или отрицательный (обратное смещающее напряжение).

2. Диффузионные области. Это области, примыкающие к границам обедненного слоя и имеющие толщину порядка диффузионной длины, где электрическое поле и объемный заряд малы, но где сохраняются заметные градиенты концентрации (хотя они и не столь велики, как в обедненном слое).

Таблица 29.1

Три характерные области $p-n$-перехода при отличном от нуля смещающем напряжении [a])

Однородная область p-типа	Диффузионная область $\leftarrow O(L_p) \rightarrow$	Обедненный слой $\leftarrow d_p \rightarrow \mid \leftarrow d_n \rightarrow$	Диффузионная область $\leftarrow O(L_n) \rightarrow$	Однородная область n-типа
Электрическое поле или объемный заряд	малы	велики	малы	
∇p, ∇n	малы	велики		малы
p	велика	мала		
n	мала		велика	
j_h^{drift}	$\approx j$	$O(j)$	$\gg j$	≈ 0	≈ 0
j_h^{diff}	≈ 0	$O(j)$	$\gg j$	$O(j)$	≈ 0
j_e^{diff}	≈ 0	$O(j)$	$\gg j$	$O(j)$	≈ 0
j_e^{drift}	≈ 0	≈ 0	$\gg j$	$O(j)$	$\approx j$

[a]) Положение и ширина областей указаны в верху таблицы. В столбцах для каждой области указаны порядки величин основных физических характеристик $p-n$-перехода.

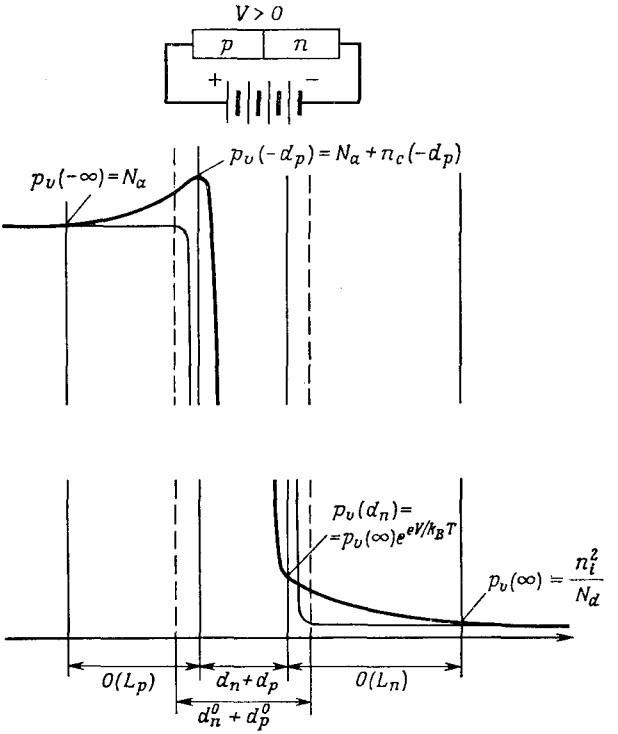
3. Однородные области. Вне диффузионных областей и электрическое поле, и объемный заряд, и градиенты концентрации очень малы, как и в равновесных однородных областях.

В равновесном случае диффузионная область (2) отсутствует. Она возникает при $V \neq 0$ по следующим причинам.

При равновесии ($V = 0$) изменение концентраций носителей в обедненном слое как раз достаточно для сшивки равновесных значений в однородных областях, где концентрация высока [$n_c(\infty) = N_d$, $p_v(-\infty) = N_a$], с равновесными значениями в однородных областях, где концентрация низка [1]) [$n_c(-\infty) = n_i^2/N_a$, $p_v(+\infty) = n_i^2/N_d$]. Однако, как мы уже отмечали, при $V \neq 0$ ширина обедненного слоя и величина изменения потенциала в слое отличаются

[1]) Обсуждая выше однородный случай, мы считали, что концентрация неосновных носителей (т. е. ее равновесное значение в однородной области с низкой концентрацией) приближенно равна нулю (см. примечание 3 на стр. 215). Это имело смысл, поскольку мы рассматривали только плотность объемного заряда, в которую неосновные носители вносят очень малый вклад по сравнению с основными носителями. Однако вкладом неосновных носителей в ток уже нельзя пренебречь, так что необходимо использовать приведенные здесь значения концентраций, которые определяются концентрациями основных носителей и законом действующих масс.

от равновесных значений. Следовательно, изменение концентраций носителей в слое уже не будет равно разности между равновесными значениями в однородных областях (в явном виде это будет показано ниже). Отсюда вытекает, что должна появиться еще одна область, где концентрации носителей плавно



Фиг. 29.6. Концентрация дырок (жирная кривая) в p — n-переходе при $V > 0$ (прямое смещающее напряжение).

Сплошные вертикальные линии обозначают границы обедненного слоя и диффузионных областей. Обратите внимание на разрыв вертикальной шкалы. Для сравнения тонкой линией изображена плотность дырок при $V = 0$ (в отсутствие смещающего напряжения), а штриховыми вертикальными прямыми — границы обедненного слоя в этом случае. Концентрация электронов ведет себя аналогичным образом. При $V < 0$ (обратное смещающее напряжение) плотность дырок в диффузионной области падает ниже ее асимптотического значения. Отметим, что, хотя изменение концентрации носителей под действием смещающего напряжения имеет одну и ту же величину в обеих диффузионных областях, в p-области оно составляет совершенно незначительную часть полной концентрации, тогда как в n-области мы имеем большое относительное изменение.

изменяются от своих значений на границах обедненного слоя до значений, отвечающих более отдаленным однородным областям (фиг. 29.6).

В табл. 29.1 суммированы все эти свойства, а также указан характер изменения дрейфового и диффузионного токов электронов и дырок в каждой из трех областей при протекании тока j через p—n-переход [1]):

1. *В обедненном слое* существуют как дрейфовые, так и диффузионные токи. В равновесном случае для каждого типа носителей они равны и противоположны по направлению, так что суммарный электронный или дырочный ток равен нулю. В неравновесном случае суммарный ток через обедненный слой обусловлен тем, что для каждого типа носителей дрейфовый и диффузионный токи

[1]) В стационарном состоянии полный электрический ток в переходе постоянен: j не может зависеть от x.

слегка несбалансированы, т. е. и дрейфовый, и диффузионный токи в отдельности весьма велики по сравнению с полным током. Поскольку мы построили полную картину токов в переходе, это легко показать строго (см. задачу 4). Такая ситуация является следствием очень больших значений электрического поля и градиентов концентраций носителей в обедненном слое (что с избытком компенсирует малую концентрацию носителей).

2. *В диффузионных областях* концентрации носителей ближе к значениям, характерным для однородных областей. Концентрация основных носителей становится столь большой, что соответствующий дрейфовый ток весьма значителен, хотя напряженность поля в данном случае очень мала. Дрейфовый ток неосновных носителей пренебрежимо мал по сравнению с током основных носителей. Поскольку в диффузионной области концентрации носителей продолжают меняться, оба диффузионных тока (пропорциональные не концентрациям, а их градиентам) имеют заметную величину. Типичные значения всех токов в диффузионной области, за исключением пренебрежимо малого дрейфового тока неосновных носителей, совпадают по порядку величины с j.

3. *В однородных областях* диффузионные токи пренебрежимо малы и полный ток практически совпадает с дрейфовым током основных носителей.

Располагая картиной дрейфовых и диффузионных токов отдельных носителей, легко вычислить полный ток j через переход при заданном значении V. Чтобы упростить рассмотрение, сделаем еще одно предположение [1]): допустим, что носители столь быстро проходят через обедненный слой, что внутри него генерацией и рекомбинацией можно пренебречь. Если это так, то полные токи электронов и дырок J_e и J_h будут однородными в обедненном слое при стационарном режиме. Следовательно, в выражении $j = -eJ_e + eJ_h$ для полного тока мы можем по отдельности вычислить J_e и J_h в тех точках обедненного слоя, где нам удобнее всего это сделать. Электронный ток удобнее всего вычислять в точке, лежащей в p-области на границе между обедненным слоем и диффузионной областью, дырочный ток — в точке, лежащей на противоположной границе слоя [2]). Мы можем поэтому записать

$$j = -eJ_e(-d_p) + eJ_h(d_n). \tag{29.42}$$

Такое представление полезно, потому что на границах между обедненным слоем и диффузионными областями токи неосновных носителей имеют чисто диффузионный характер (см. табл. 29.1). Следовательно, если бы мы нашли координатную зависимость концентраций неосновных носителей в диффузионных областях, то могли бы сразу вычислить соответствующие токи, используя формулы (29.27) (при $E = 0$):

$$\begin{aligned} J_e(-d_p) &= -D_n \frac{dn_c}{dx}\bigg|_{x=-d_p}, \\ J_h(d_n) &= -D_p \frac{dp_v}{dx}\bigg|_{x=d_n}. \end{aligned} \tag{29.43}$$

Однако, поскольку дрейфовые токи неосновных носителей пренебрежимо малы, концентрации неосновных носителей удовлетворяют уравнению диффузии (29.36). Обозначим через $p_v(d_n)$ концентрацию дырок на границе обедненного слоя в n-области; тогда при учете того обстоятельства, что в n-области вдали от этой

---

[1]) Обычно оно тоже выполняется. Когда это не так, нужно интегрировать в пределах обедненного слоя полную систему уравнений.

[2]) В приведенном выше более элементарном рассмотрении p — n-перехода нас также интересовал ток электронов, возникающий в p-области, и наоборот.

границы p_v стремится к значению $p_v(\infty) = n_i^2/N_d$, решение (29.38) уравнений диффузии (29.36) принимает вид

$$p_v(x) = \frac{n_i^2}{N_d} + \left[p_v(d_n) - \frac{n_i^2}{N_d}\right] e^{-(x-d_n)/L_p}, \quad x \geqslant d_n. \tag{29.44}$$

Аналогично выражение для концентрации электронов в диффузионной области с p-стороны имеет вид

$$n_c(x) = \frac{n_i^2}{N_a} + \left[n_c(-d_p) - \frac{n_i^2}{N_a}\right] e^{(x+d_p)/L_n}, \quad x \leqslant -d_p. \tag{29.45}$$

Подставляя эти концентрации в соотношения (29.43), находим токи неосновных носителей на границах обедненного слоя:

$$\begin{aligned} J_e(-d_p) &= -\frac{D_n}{L_n}\left[n_c(-d_p) - \frac{n_i^2}{N_a}\right], \\ J_h(d_n) &= \frac{D_p}{L_p}\left[p_v(d_n) - \frac{n_i^2}{N_d}\right]; \end{aligned} \tag{29.46}$$

следовательно, для полного тока (29.42) имеем

$$j = \frac{eD_n}{L_n}\left[n_c(-d_p) - \frac{n_i^2}{N_a}\right] + \frac{eD_p}{L_p}\left[p_v(d_n) - \frac{n_i^2}{N_d}\right]. \tag{29.47}$$

Нам осталось только найти, насколько концентрации неосновных носителей отличаются от их равновесных значений на границах обедненного слоя. В равновесном случае мы находили изменение концентраций носителей в пределах обедненного слоя, используя равновесные выражения (29.3) для концентраций носителей в заданном потенциале $\phi(x)$. Выше мы отмечали, что эти выражения вытекают из того, что в равновесии дрейфовые токи равны диффузионным по величине и противоположны им по направлению. В неравновесном случае, вообще говоря (например, в диффузионной области), дрейфовые и диффузионные токи не компенсируют друг друга и соотношения (29.3) не выполняются. Однако в обедненном слое существует приблизительное равенство между дрейфовыми и диффузионными токами [1]). Следовательно, в разумном приближении концентрации носителей подчиняются выражениям (29.3), изменяясь в $e^{e\Delta\phi/k_BT}$ раз при переходе через обедненный слой, т. е.

$$\begin{aligned} n_c(-d_p) &= n_c(d_n)\, e^{-e\Delta\phi/k_BT} = [n_c(d_n)\, e^{-e(\Delta\phi)_0/k_BT}]\, e^{eV/k_BT}, \\ p_v(d_n) &= p_v(-d_p)\, e^{-e\Delta\phi/k_BT} = [p_v(-d_p)\, e^{-e(\Delta\phi)_0/k_BT}]\, e^{eV/k_BT}. \end{aligned} \tag{29.48}$$

Если $eV < E_g$, то величина V мала по сравнению с $(\Delta\phi)_0$ и концентрации неосновных носителей $[n_c(-d_p)$ и $p_v(d_n)]$ остаются малыми по сравнению с их значениями в той области, где они являются основными $[n_c(d_n)$ и $p_v(-d_p)]$, как это имеет место при $V = 0$. Следовательно, условия обращения в нуль объемного заряда на границах обедненного слоя

$$\begin{aligned} n_c(d_n) - p_v(d_n) &= N_d, \\ p_v(-d_p) - n_c(-d_p) &= N_a \end{aligned} \tag{29.49}$$

определяют значения концентраций основных носителей $n_c(d_n)$ и $p_v(-d_p)$, которые отличаются от их равновесных значений N_d и N_a только множителем, близким к единице. Поэтому с высокой точностью при $eV \ll E_g$ будут выпол-

[1]) Это показано в задаче 4.

няться равенства

$$n_c(-d_p) = [N_d e^{-e(\Delta\phi)_0/k_BT}]\, e^{eV/k_BT},$$
$$p_v(d_n) = [N_a e^{-e(\Delta\phi)_0/k_BT}]\, e^{eV/k_BT}, \tag{29.50}$$

или эквивалентно [1])

$$n_c(-d_p) = \frac{n_i^2}{N_a}\, e^{eV/k_BT},$$
$$p_v(d_n) = \frac{n_i^2}{N_d}\, e^{eV/k_BT}. \tag{29.51}$$

Подставляя эти результаты в выражение (29.47) для полного тока, находим

$$j = en_i^2 \left(\frac{D_n}{L_n N_a} + \frac{D_p}{L_p N_d}\right)(e^{eV/k_BT} - 1). \tag{29.52}$$

Эта формула имеет вид (29.26), где токи генерации записаны в явном виде:

$$\boxed{J_e^{\text{gen}} = \left(\frac{n_i^2}{N_a}\right)\frac{D_n}{L_n},}$$
$$\boxed{J_h^{\text{gen}} = \left(\frac{n_i^2}{N_d}\right)\frac{D_p}{L_p}.} \tag{29.53}$$

Если с помощью соотношений (29.37) исключить коэффициенты диффузии, входящие в (29.53), то выражения для токов генерации совпадут с грубыми оценками (29.40) и (29.41).

ЗАДАЧИ

1. ***Обедненный слой при термодинамическом равновесии***

а) Покажите, что если сохранить для концентраций носителей точные (в невырожденном случае) формулы (29.3), то уравнение Пуассона [которое мы аппроксимировали в тексте уравнением (29.13)] сводится к следующему дифференциальному уравнению для переменной $\psi = (e\phi + \mu - \mu_i)/k_BT$:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = K^2\left(\operatorname{sh}\psi - \frac{\Delta N(x)}{2n_i}\right), \tag{29.54}$$

где $K^2 = 8\pi n_i e^2/k_BT\varepsilon$, $\Delta N(x)$ — профиль легирования, $\Delta N(x) = N_d(x) - N_a(x)$, а n_i и μ_i — концентрация носителей и химический потенциал в образце без примесей при той же температуре.

б) В тексте рассматривался случай p — n-перехода, изготовленного из сильно легированного материала, в котором N_d, $N_a \gg n_i$. В противоположном предельном случае слабо легированного практически собственного полупроводника, в котором

$$n_i \gg N_d,\ N_a, \tag{29.55}$$

мы можем с высокой точностью найти электростатический потенциал при произвольном профиле легирования, действуя следующим образом:

1) Пусть $\psi \ll 1$, тогда $\operatorname{sh}\psi \approx \psi$. Покажите, что в этом случае решение (29.54) можно записать в виде

$$\psi(x) = \frac{1}{2}K\int_{-\infty}^{\infty} dx' e^{-K|x-x'|}\frac{\Delta N(x')}{2n_i}. \tag{29.56}$$

2) Покажите, что из этого решения при условии (29.55) действительно следует, что $\psi \ll 1$ в соответствии с исходным допущением.

---

[1]) Этот результат следует из формул (29.6) для $(\Delta\phi)_0$ и (28.19) для n_i. Он также непосредственно вытекает из требования, чтобы выражения (29.50) при $V = 0$ давали правильные равновесные значения концентраций $n_c(-d_p) = n_i^2/N_a$ и $p_v(d_n) = n_i^2/N_d$.

3) Покажите, что если ΔN является функцией более чем одной координаты, то в случае почти собственного полупроводника

$$\phi(\mathbf{r}) = e \int d\mathbf{r}' \Delta N(\mathbf{r}') \frac{e^{-K|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}. \tag{29.57}$$

4) Найденный выше потенциал имеет такой же вид, как и потенциал примеси в металле при экранировании Томаса — Ферми [см. (17.54)]. Покажите, что волновой вектор Томаса — Ферми [см. (17.50)] для газа свободных электронов определяется точно таким же выражением, как и K, если заменить v_F средней тепловой скоростью, отвечающей статистике Больцмана, а концентрацию носителей принять равной $2n_i$. (Откуда берется множитель 2?) Величина K представляет собой длину экранирования в теории Дебая — Хюккеля.

в) Некоторое представление об общем решении уравнения (29.54) можно получить, если просто произвести замену переменных

$$\psi \to u, \qquad x \to t, \qquad K^2 \to \frac{1}{m}. \tag{29.58}$$

Тогда уравнение описывает смещение u частицы с массой m, движущейся под действием силы, зависящей от координаты (u) и времени (t). В случае резкого перехода эта сила не зависит от времени до и после момента $t = 0$. Изобразите схематически «потенциальную энергию» до и после $t = 0$ и получите с помощью вашей схемы качественное доказательство того, что решение уравнения (29.54), которое стремится к постоянным значениям при $x \to \pm\infty$, может заметным образом меняться только в окрестности $x = 0$.

г) Исходя из закона сохранения «энергии» до и после $t = 0$ в описанной выше механической модели резкого перехода, покажите, что точное выражение для потенциала при $x = 0$ представляет собой сумму приближенного решения (29.14) и поправки $\Delta\phi$, имеющей вид

$$\Delta\phi = -\frac{k_B T}{e}\left(\frac{\sqrt{N_d^2+4n_i^2}-\sqrt{N_a^2+4n_i^2}}{N_d+N_a}\right). \tag{29.59}$$

Обсудите, насколько важна эта поправка к ϕ и насколько надежные значения концентраций носителей в обедненном слое дают формулы (29.12) при использовании приближенного решения (29.14).

д) Как и в п. «г», найдите и обсудите приближенное и точное выражения для напряженности электрического поля при $x = 0$.

2. ***Вывод соотношений Эйнштейна из кинетической теории***

Покажите, что феноменологические соотношения (29.27), связывающие токи различных носителей с электрическим полем и градиентами концентраций носителей, следуют из элементарного рассмотрения кинетики процесса (подобного проведенному в гл. 1), если взять подвижности в виде (29.28) и (29.29), а коэффициенты диффузии в виде

$$D = \frac{1}{3}\langle v^2\rangle \tau^{\text{coll}}. \tag{29.60}$$

Покажите, что соотношения Эйнштейна (29.30) выполняются, если средний квадрат тепловой скорости $\langle v^2\rangle$ определяется статистикой Максвелла — Больцмана.

3. ***Соотношения Эйнштейна в вырожденном случае***

Для вырожденных неоднородных полупроводников необходимо следующим образом обобщить выражения (29.3) для равновесных концентраций носителей:

$$\begin{aligned} n_c(x) &= n_c^0(\mu + e\phi(x)), \\ p_v(x) &= p_v^0(\mu + e\phi(x)), \end{aligned} \tag{29.61}$$

где $n_c^0(\mu)$ и $p_v^0(\mu)$ — концентрации носителей в однородном полупроводнике, рассматриваемые как функции химического потенциала [1]):

а) Покажите, что выражение (29.9) для $\Delta\phi$ и *предшествующая ему интерпретация* следуют непосредственно из (29.61).

б) Немного обобщив рассмотрение на стр. 221, покажите, что

$$\mu_n = eD_n \frac{1}{n}\frac{\partial n}{\partial \mu}, \qquad \mu_p = -eD_p \frac{1}{p}\frac{\partial p}{\partial \mu}. \tag{29.62}$$

[1]) Отметим, что функциональная форма $n_c^0(\mu)$ и $p_v^0(\mu)$ *не зависит* от степени легирования (хотя, конечно, от нее зависит значение μ).

в) Для описания находящегося в неравновесном состоянии неоднородного полупроводника с концентрациями носителей $n_c(x)$ и $p_v(x)$ иногда вводят *квазихимические потенциалы* электронов и дырок [1]), $\tilde{\mu}_e(x)$ и $\tilde{\mu}_h(x)$, которые выбираются так, чтобы концентрации носителей имели равновесную форму (29.61):

$$n_c(x) = n_c^0(\tilde{\mu}_e(x) + e\phi(x)),$$
$$p_v(x) = p_v^0(\tilde{\mu}_h(x) + e\phi(x)). \tag{29.63}$$

Покажите, что в силу соотношений Эйнштейна (29.62) суммарные токи электронов и дырок (диффузионные плюс дрейфовые) описываются выражениями

$$J_e = -\mu_n n_c \frac{d}{dx}\frac{1}{e}\tilde{\mu}_e(x),$$
$$J_h = \mu_p p_v \frac{d}{dx}\frac{1}{e}\tilde{\mu}_h(x). \tag{29.64}$$

Отметим, что здесь и J_e, и J_h имеют вид чисто дрейфовых токов в электростатическом потенциале $\phi = (-1/e)\tilde{\mu}$.

4. *Дрейфовые и диффузионные токи в обедненном слое*

В обедненном слое электрическое поле есть величина порядка $\Delta\phi/d$, $d = d_n + d_p$, а концентрации носителей везде в слое, кроме его границ, существенно превышают значения, характерные для тех областей, где данный тип носителей является неосновным. Исходя из этого, покажите, что предположение, согласно которому дрейфовые (а следовательно, и диффузионные) токи в обедненном слое значительно превышают полный ток, очень хорошо выполняется.

5. *Поля в диффузионной области*

Проверьте предположение, что ϕ испытывает чрезвычайно малые изменения в диффузионной области, оценив разность потенциалов на ее границах следующим образом:

а) Найдите дрейфовый ток электронов при $x = d_n$; для этого вычислите точно диффузионный ток, отвечающий координате d_n, и воспользуйтесь непрерывностью полного тока через обедненный слой.

б) Замечая, что концентрация электронов в точке d_n очень близка к N_d, найдите выражение для электрического поля в этой точке, необходимого, чтобы вызвать дрейфовый ток, вычисленный в п. «а».

в) Предполагая, что поле, найденное в п. «б», определяет порядок величины электрического поля в диффузионной области, покажите, что изменение ϕ в указанной области имеет порядок $(k_B T/e)(n_i/N_d)^2$.

г) Действительно ли этим изменением можно пренебречь?

6. *Ток насыщения*

Оцените величину электрического тока насыщения в p — n-переходе при комнатной температуре, если ширина запрещенной зоны составляет 0,5 эВ, концентрация доноров (или акцепторов) 10^{18} см$^{-3}$, времена рекомбинации 10^{-5} с и диффузионные длины 10^{-4} см.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Reif F.*, Fundamentals of Statistical and Thermal Physics, McGraw-Hill, New York, 1965.
2*. *Рейф Ф.* Статистическая физика.— М.: Наука, 1978.

---

[1]) Поскольку равновесие отсутствует, величина $\tilde{\mu}_e$ не обязательно равна $\tilde{\mu}_h$.

ГЛАВА 30

ДЕФЕКТЫ В КРИСТАЛЛАХ

ТЕРМОДИНАМИКА ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ
ДЕФЕКТЫ ФРЕНКЕЛЯ И ШОТТКИ
ОТЖИГ
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ
ЦЕНТРЫ ОКРАСКИ
ПОЛЯРОНЫ И ЭКСИТОНЫ
ДИСЛОКАЦИИ
ПРОЧНОСТЬ КРИСТАЛЛОВ
РОСТ КРИСТАЛЛОВ
ДЕФЕКТЫ УПАКОВКИ И ГРАНИЦЫ ЗЕРЕН

Дефектом в кристалле обычно называют любую область, характеризующуюся на микроскопическом уровне тем, что порядок расположения ионов резко отличается от свойственного идеальному кристаллу. В зависимости от размерности искаженной области дефекты в кристалле называются двумерными, линейными или точечными.

Подобно человеческим недостаткам, дефекты в кристаллах бесконечно многообразны, многие из них скучны и тягостны, но некоторые весьма привлекательны. В этой главе мы опишем ряд таких дефектов, наличие которых существенно влияет по крайней мере на одно из основных свойств твердого тела. Правда, можно сказать, что такому требованию удовлетворяет почти каждый дефект; например, изотопическая примесь может изменить как фононный спектр, так и характер рассеяния нейтронов. Однако мы рассмотрим примеры, в некотором смысле более эффектные [1]). Укажем два наиболее важных типа дефектов.

1. Вакансии и междоузельные атомы. Это точечные дефекты, которые связаны с отсутствием иона (или наличием лишнего иона). Такие дефекты полностью ответственны за наблюдаемую электропроводность ионных кристаллов и могут существенно изменить их оптические свойства (в частности, цвет). Более того, наличие таких дефектов при термодинамическом равновесии представляет собой нормальное явление, т. е. они внутренне присущи реальным кристаллам.

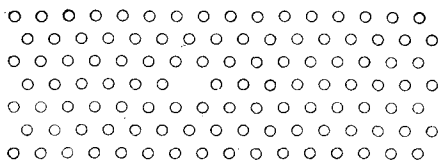
2. Дислокации. Они представляют собой линейные дефекты; хотя вероятность образования таких дефектов в термодинамически равновесном идеальном кристалле исчезающе мала, практически они всегда присутствуют в любом реальном образце. Дислокации существенны для объяснения наблюдаемой прочности (или, скорее, недостаточной сдвиговой прочности) реальных кристаллов и наблюдаемых скоростей роста кристаллов.

---

[1]) Резко ограничив круг рассмотренных дефектов, мы, однако, включили в эту главу описание объектов (поляронов и экситонов), которые обычно вообще не считаются дефектами. Но поскольку они очень напоминают другие объекты, которые принято считать дефектами, их рассмотрение представляется весьма естественным в таком контексте.

ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ. ОСНОВНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Точечные дефекты имеются даже в термодинамически равновесном кристалле, что можно проиллюстрировать, рассмотрев простейший из них: *вакансию* или *дефект Шоттки* в моноатомной решетке Бравэ. Вакансия возникает, когда узел решетки Бравэ, где в идеальном кристалле должен находиться ион, оказывается незанятым (фиг. 30.1). Если число n таких вакансий есть экстенсивная термодинамическая переменная (т. е. если оно пропорционально общему числу ионов N, когда N очень велико), то мы можем оценить его величину, минимизируя соответствующий термодинамический потенциал. Если кристалл находится при постоянном давлении P, то надо минимизировать термодинамический потенциал Гиббса:



Фиг. 30.1. Часть моноатомной решетки Бравэ, содержащая вакансию (дефект Шоттки).

$$G = U - TS + PV.$$

Чтобы понять, как G зависит от n, легче всего представить кристалл из N ионов с n вакантными узлами в виде идеального кристалла с $(N + n)$ ионами, из которого удалены n ионов. Тогда в первом приближении объем $V(n)$ можно записать просто как $(N + n)\, v_0$, где v_0 — объем, приходящийся на один ион в идеальном кристалле.

Для каждого конкретного набора n узлов, из которых удаляются ионы, мы можем в принципе вычислить $F_0(n) = U - TS$ получающегося при этом неидеального кристалла. Если число n очень мало [1]) по сравнению с N, то можно ожидать, что F_0 будет зависеть только от числа вакансий, а не от их пространственного расположения [2]). Мы должны добавить к энтропии S фиксированной конфигурации вакансий еще одно слагаемое S^{config}, отражающее беспорядок, возникающий из-за того, что имеется $(N + n)!/N!n!$ способов расположения n вакансий среди $N + n$ узлов:

$$S^{\text{config}} = k_B \ln \frac{(N+n)!}{N!n!}. \tag{30.1}$$

Следовательно, полное выражение для термодинамического потенциала Гиббса имеет вид

$$G(n) = F_0(n) - TS^{\text{config}}(n) + P(N+n)\, v_0. \tag{30.2}$$

Используя формулу Стирлинга, справедливую для больших X,

$$\ln X! \approx X(\ln X - 1), \tag{30.3}$$

---

[1]) Это отнюдь не противоречит нашему утверждению, что n — экстенсивная переменная, пропорциональная N. Понятие экстенсивности означает, что $\lim_{N\to\infty} (n/N) \neq 0$. Требование же малости n по сравнению с N означает не то, что этот предел должен обращаться в нуль, а только то, что он должен быть значительно меньше единицы. Это требование всегда выполняется в случае точечных дефектов в кристалле. Действительно, если бы число дефектов было сравнимо с числом ионов, то понятие кристалла вообще потеряло бы смысл.

[2]) Это наверняка не так для конфигураций, в которых значительное число вакансий расположено на близких расстояниях друг от друга, поскольку существование одной вакансии может повлиять на величину энергии, требуемой для образования другой. Однако при $n \ll N$ такие конфигурации встречаются весьма редко.

можно вычислить

$$\frac{\partial S^{\text{config}}}{\partial n} = k_B \ln\left(\frac{N+n}{n}\right) \approx k_B \ln\left(\frac{N}{n}\right), \quad n \ll N; \tag{30.4}$$

отсюда

$$\frac{\partial G}{\partial n} = \frac{\partial F_0}{\partial n} + Pv_0 - k_B T \ln\left(\frac{N}{n}\right). \tag{30.5}$$

Если $n \ll N$, то можно записать

$$\frac{\partial F_0}{\partial n} \approx \frac{\partial F_0}{\partial n}\Big|_{n=0} = \mathscr{E}, \tag{30.6}$$

где $\mathscr{E}$ не зависит от n. Из (30.5) следует поэтому, что потенциал G имеет минимальное значение при

$$n = Ne^{-(\mathscr{E}+Pv_0)/k_B T}. \tag{30.7}$$

Для вычисления $\mathscr{E}$ можно было бы (как и в гл. 22) записать потенциальную энергию типичной решетки из $(N+n)$ ионов с n вакансиями в виде $U = U^{\text{eq}} + U^{\text{harm}}$ [см. (22.8)]. Тогда мы смогли бы найти F_0 из выражения для статистической суммы:

$$e^{-\beta F_0} = \sum_E e^{-\beta E} = e^{-\beta U^{\text{eq}}} \sum_{E_{\text{harm}}} e^{-\beta E_{\text{harm}}}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T}, \tag{30.8}$$

где E_{harm} пробегает все собственные значения гармонической части гамильтониана. При этом, очевидно, мы получим F_0 в виде суммы равновесной потенциальной энергии решетки с вакансиями и свободной энергии фононов

$$F_0 = U^{\text{eq}} + F^{\text{ph}}. \tag{30.9}$$

Второй член обычно мал по сравнению с первым, и в нулевом приближении $\mathscr{E}$ определяется просто выражением

$$\mathscr{E}_0 = \frac{\partial U^{\text{eq}}}{\partial n}\Big|_{n=0}, \tag{30.10}$$

т. е. представляет собой не зависящую от температуры потенциальную энергию, необходимую для удаления одного иона. При обычных давлениях (например, при атмосферном давлении) величиной Pv_0 можно пренебречь по сравнению с $\mathscr{E}_0$; тогда

$$n = Ne^{-\beta\mathscr{E}_0}. \tag{30.11}$$

Поскольку можно считать, что $\mathscr{E}_0$ имеет порядок нескольких электрон-вольт [1]), отношение n/N действительно будет малым, но не равным нулю.

Фононная поправка к (30.11), возникающая при учете второго члена в (30.9), обычно приводит к некоторому увеличению n. Это объясняется тем, что вакансии обусловливают понижение некоторых нормальных частот (а значит, и энергий соответствующих фононов); в результате производная $\partial F^{\text{ph}}/\partial n$ оказывается отрицательной. Простая модель, описывающая этот эффект, рассматривается в задаче 1.

Выше мы предполагали существование только одного типа точечных дефектов — вакансий в узлах решетки Бравэ. В общем случае, конечно, возможны вакансии различных типов (в решетках из многоатомных молекул). Кроме

[1]) Следует ожидать, что $\mathscr{E}_0$ совпадает по порядку величины с когезионной энергией в расчете на одну частицу. См. гл. 20.

того, в междоузлиях, которые не заняты в идеальных кристаллах, могут находиться лишние ионы. Точечные дефекты такого типа носят название *междоузельных атомов*. Поэтому мы можем обобщить наше рассмотрение на случай, когда имеется n_j точечных дефектов j-го типа. Если все n_j малы по сравнению с N, то число дефектов каждого типа дается следующей формулой, которая представляет собой очевидное обобщение формулы (30.7) (мы пренебрегаем малой поправкой Pv_0):

$$n_j = N_j e^{-\beta \mathscr{E}_j}, \quad \mathscr{E}_j = \frac{\partial F_0}{\partial n_j}\Big|_{n_j=0}, \tag{30.12}$$

где N_j — число узлов, в которых может находиться дефект j-го типа.

Значения $\mathscr{E}_j$ обычно весьма велики по сравнению с $k_B T$; если, кроме того, разность между двумя наименьшими $\mathscr{E}_j$ (обозначим их через $\mathscr{E}_1$ и $\mathscr{E}_2$) также намного превышает $k_B T$, то n_1 будет гораздо больше всех других n_j, т. е. подавляющее большинство дефектов будет обладать наименьшим значением $\mathscr{E}_j$.

Формула (30.12) справедлива, однако, только в том случае, когда число дефектов какого-либо типа не зависит от наличия других дефектов, поскольку эта формула получается при минимизации свободной энергии независимо по каждому n_j. Если же имеются какие-либо ограничения на n_j, то задачу следует решать заново. Самое важное из таких ограничений — требование электронейтральности. В ионном кристалле не может существовать набор дефектов, состоящий только из вакансий в подрешетке положительных ионов, поскольку из-за возникновения избыточного отрицательного заряда кулоновская энергия такого набора дефектов была бы чрезвычайно велика. Этот избыточный заряд должен быть скомпенсирован или положительными ионами в междоузлиях, или вакансиями на месте отрицательных ионов, или же некоторой комбинацией этих дефектов [1]). Следовательно, нужно минимизировать свободную энергию при условии

$$0 = \sum q_j n_j, \tag{30.13}$$

где q_j — заряд дефекта j-го типа ($q_j = +e$ для вакансии на месте отрицательного иона или же для положительного иона в междоузлии и $q_j = -e$ для вакансии на месте положительного иона или же отрицательного иона в междоузлии). Если ввести множитель Лагранжа λ, то мы можем учесть указанное условие, минимизируя не G, а величину $G + \lambda (\sum q_j n_j)$. В результате (30.12) заменяется выражением

$$n_j = N_j e^{-\beta(\mathscr{E}_j + \lambda q_j)}, \tag{30.14}$$

где неизвестный множитель λ определяется из требования, чтобы число дефектов (30.14) удовлетворяло условию (30.13).

Обычно разность между самой низкой энергией $\mathscr{E}_j$ и ближайшей к ней энергией во много раз превышает величину $k_B T$ [2]). Следовательно, каждому знаку заряда будут отвечать только дефекты одного, основного типа. Концентрации этих дефектов даются выражениями

$$\begin{aligned} n_+ &= N_+ e^{-\beta(\mathscr{E}_+ + \lambda e)}, \\ n_- &= N_- e^{-\beta(\mathscr{E}_- - \lambda e)}, \quad \mathscr{E}_\pm = \min_{(q_j = \pm e)} (\mathscr{E}_j). \end{aligned} \tag{30.15}$$

[1]) Мы пренебрегаем возможностью образования центров окраски (см. ниже).

[2]) Когда это не так, нельзя провести указанного ниже различия между дефектами Шоттки и Френкеля. См. задачу 2.

Поскольку концентрации дефектов всех других типов удовлетворяют условиям

$$n_j \ll n_+, \qquad q_j = +e,$$
$$n_j \ll n_-, \qquad q_j = -e, \tag{30.16}$$

требование электронейтральности приводит к равенству

$$n_+ = n_-, \tag{30.17}$$

которое выполняется с высокой степенью точности. Так как из (30.15) следует также равенство

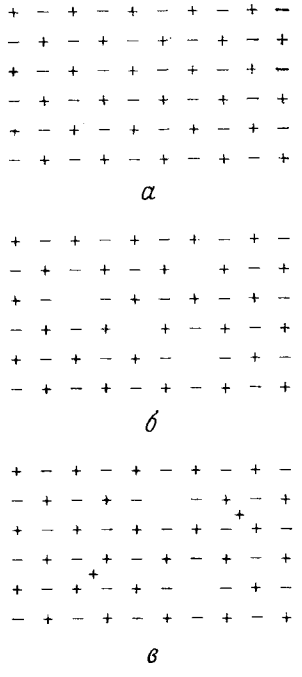
$$n_+ n_- = N_+ N_- e^{-\beta(\mathscr{E}_+ + \mathscr{E}_-)}, \tag{30.18}$$

получаем

$$n_+ = n_- = \sqrt{N_+ N_-}\, e^{-\beta(\mathscr{E}_+ + \mathscr{E}_-)/2}. \tag{30.19}$$

Таким образом, требование электронейтральности приводит к уменьшению концентрации наиболее распространенного типа дефектов одного знака и к увеличению концентрации самого распространенного дефекта с зарядом противоположного знака. Результирующая концентрация дефектов равна среднему геометрическому тех двух концентраций, которые существовали бы в отсутствие указанного требования.

Даже в простых ионных кристаллах, состоящих из ионов двух сортов, выполнение условия электронейтральности может обеспечиваться несколькими способами (фиг. 30.2). Могут быть практически равными концентрации вакансий положительных и отрицательных ионов; такого типа вакансии называются *дефектами Шоттки*. С другой стороны, могут оказаться практически равными концентрации междоузельных ионов и их вакансий; в такой ситуации говорят о *дефектах Френкеля*. В щелочно-галоидных кристаллах имеются дефекты Шоттки, а в галогенидах серебра — дефекты Френкеля. (Третья возможность, отвечающая равным концентрациям положительных и отрицательных ионов в междоузлиях, по-видимому, не реализуется, так как образование междоузельного иона требует обычно больших энергетических затрат, чем образование вакансии на его месте.)

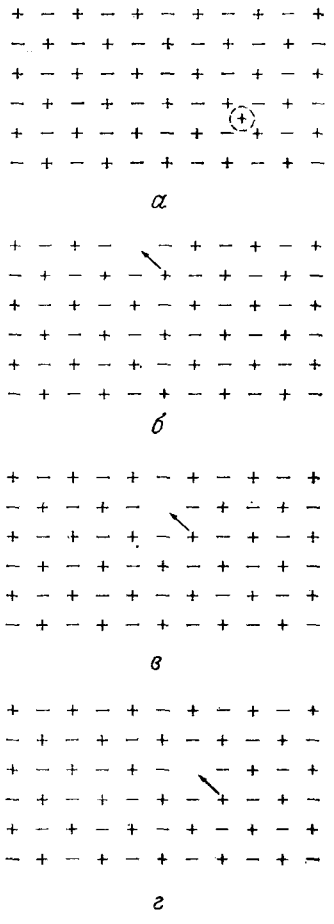


Фиг. 30.2. *а* — идеальный ионный кристалл.
б — ионный кристалл с точечными дефектами Шоттки (равные количества вакансий на местах положительных и отрицательных ионов).
в — ионный кристалл с дефектами Френкеля (равные количества положительных междоузельных ионов и вакансий, образовавшихся на узлах, с которых эти ионы ушли).

ДЕФЕКТЫ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

В высшей степени маловероятно, чтобы при термодинамическом равновесии концентрация *линейных* и *двумерных* дефектов была отлична от нуля, подобно концентрации точечных дефектов. Энергия образования линейного или двумерного дефекта пропорциональна линейным размерам ($N^{1/3}$)

или поперечному сечению ($N^{2/3}$) кристалла. Однако число способов образования такого дефекта, если только он не слишком «извилист» (в линейном случае) или «изогнут» (в случае поверхности), по-видимому, как и для точечных дефектов, описывается функцией, растущей не быстрее логарифма N. Поэтому, если (не зависящая от N) энергия, затрачиваемая на образование отдельного точечного дефекта, с избытком компенсируется выигрышем в энтропии (порядка $\ln N$), то в случае линейных и двумерных дефектов такая компенсация скорее всего не осуществляется.



Фиг. 30.3. В идеальном кристалле движение положительного иона очень затруднено (*а*), однако при последовательном переходе положительного иона на соседние вакансии единичный положительный заряд может сравнительно легко двигаться через кристалл (*б* — *г*).

Линейные и двумерные дефекты по всем признакам представляют собой метастабильные конфигурации в кристалле. Однако установление термодинамического равновесия может происходить столь медленно, что эти дефекты практически можно считать замороженными. Легко также создать неравновесную концентрацию точечных дефектов, которая может быть весьма стабильной (например, быстро охладив кристалл, находившийся в состоянии термодинамического равновесия). Путем медленного нагревания и охлаждения можно восстановить равновесное максвелл-больцмановское значение концентрации точечных дефектов, концентрация же линейных и двумерных дефектов уменьшается при этом до нуля. Такой способ восстановления равновесной концентрации дефектов называется *отжигом*.

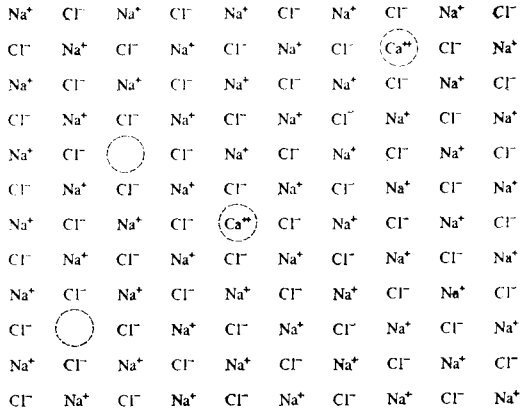
ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

В ионных кристаллах обычно отсутствуют электроны проводимости, тем не менее такие кристаллы проводят электрический ток. Величина их удельного сопротивления обычно сильно зависит от температуры и чистоты образца; например, в щелочно-галоидных кристаллах она меняется в пределах 10^2—10^8 Ом·см (заметим, что типичные значения электросопротивления металлов имеют порядок 10^{-6} Ом·см). Проводимость здесь не может быть следствием теплового переброса электронов из валентной зоны в зону проводимости, как это имеет место в полупроводниках [см. (28.20)], поскольку ширина энергетической щели между зонами столь велика, что только немногие из 10^{23} электронов смогут ее преодолеть (если смогут вообще). Имеются прямые указания на то,

что заряд переносится не электронами, а самими ионами: при прохождении тока на электродах осаждаются атомы, соответствующие ионам кристалла, причем их число пропорционально полному заряду, перенесенному током.

Способность ионов переносить ток чрезвычайно возрастает при наличии вакансий. Чтобы переместить вакансию по кристаллу, требуется затратить гораздо меньшую работу, чем для того, чтобы заставить ион пробираться через плотноупакованную решетку идеального кристалла (фиг. 30.3).

Существуют многочисленные данные, свидетельствующие о том, что ионная проводимость зависит от движения вакансий. Проводимость экспоненциально



Фиг. 30.4. Внесение n ионов Ca^{++} в NaCl приводит к тому, что n ионов Na^+ замещаются ионами Ca^{++}; при этом для сохранения электронейтральности образуются также n вакансий на местах ионов Na^+.

растет с температурой как функция $1/T$, отражая температурную зависимость термодинамически равновесной концентрации вакансий (30.14) [1]). Кроме того, было установлено, что при низких температурах проводимость кристалла, состоящего из одновалентных ионов с добавкой двухвалентных примесей (например, Ca в NaCl), пропорциональна концентрации двухвалентных примесей, хотя по-прежнему при прохождении тока на катоде осаждаются одновалентные атомы. Как показано на фиг. 30.4, примеси играют важную роль, поскольку в силу условия электронейтральности они обеспечивают возникновение вакансии (на месте иона Na^+), соответствующей каждому из ионов Ca^{++}, который в качестве примеси замещения внедряется в решетку, замещая ион Na^+ [2]). Поэтому, чем больше введено ионов Ca, тем больше возникает вакансий в подрешетке Na^+, а значит, растет и проводимость [3]).

ЦЕНТРЫ ОКРАСКИ

Как указывалось выше, в силу требования электронейтральности в кристаллах, состоящих из ионов двух сортов, число вакансий ионов одного сорта

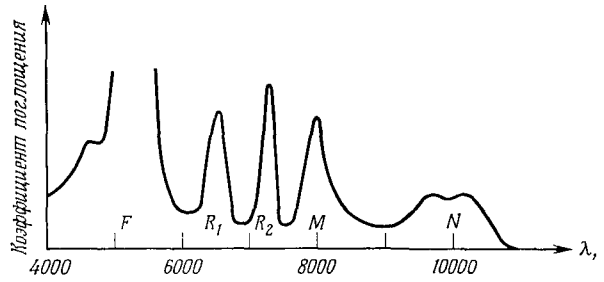
[1]) Это само по себе не вполне убедительно, поскольку коэффициент диффузии ионов, определяемый вероятностью того, что тепловая энергия иона достаточна для преодоления потенциального барьера, тоже экспоненциально зависит от $1/T$. Следовательно, аналогичным образом будут вести себя подвижность и проводимость. (Определения коэффициента диффузии и подвижности см. в гл. 29.)

[2]) Прямым подтверждением этого является меньшая плотность кристалла с примесями по сравнению с чистым кристаллом, хотя масса атома кальция больше массы атома натрия.

[3]) Фактически аналогичное явление наблюдается при легировании полупроводников. См. гл. 28 и задачу 3.

должно уравновешиваться либо равным числом тех же ионов в междоузлиях (дефекты Френкеля), либо равным числом вакансий в другой подрешетке (дефекты Шоттки). Недостающий заряд вакансии отрицательного иона может быть также компенсирован зарядом электрона, локализованного вблизи нее.

Можно считать, что такой электрон связан с положительно заряженным центром; образовавшаяся система будет иметь, вообще говоря, целый спектр энергетических уровней [1]). Переходы между этими уровнями приводят к возникновению ряда линий поглощения в оптическом диапазоне, аналогичных линиям поглощения изолированных атомов. Соответствующие энергии лежат



Фиг. 30.5. Пики в спектре поглощения KCl, обусловленные различными комбинациями F-центров, например самим F-центром, M-центром и R-центром. (Из работы [1].)

в области оптической запрещенной зоны идеального кристалла между $\hbar\omega_T$ и $\hbar\omega_L$ (гл. 27), поэтому в спектре оптического поглощения появляются отчетливые пики (фиг. 30.5). Эти и другие подобные им связанные системы электронов и дефектов называются центрами окраски, поскольку их присутствие обусловливает довольно сильное окрашивание прозрачных идеальных кристаллов.

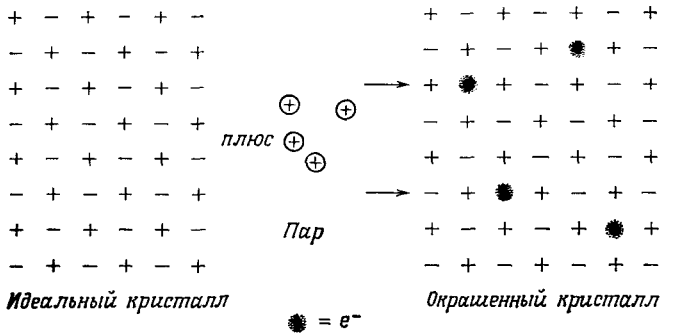
Широко исследовались центры окраски в щелочно-галоидных кристаллах. Окрашивание таких кристаллов может возникать под действием рентгеновского или γ-облучения (в этом случае дефекты создаются фотонами высокой энергии) или же, что более поучительно, при нагревании кристалла в атмосфере паров щелочного металла. В последнем из указанных способов избыточные атомы щелочного металла могут, как показывает последующий химический анализ, проникать в глубь кристалла (отношение их числа к общему числу атомов может изменяться от 10^{-7} до весьма ощутимого значения, равного 10^{-3}). Однако плотность окрашенного кристалла уменьшается пропорционально концентрации избыточных атомов щелочного металла; это показывает, что последние не располагаются в междоузлиях. Вместо этого атомы щелочного металла ионизуются и занимают места в узлах подрешетки положительных ионов идеального кристалла, а избыточные электроны оказываются связанными с образовавшимися в том же числе вакансиями в подрешетке отрицательных ионов (фиг. 30.6).

Впечатляющее доказательство правильности описанной картины дает тот факт, что спектр поглощения почти не меняется, если, например, нагреть кристалл хлорида калия в присутствии паров натрия, а не калия. Следовательно, основная роль паров металла заключается в том, что они создают вакансии на месте отрицательных ионов и обеспечивают появление компенсирующих электронов, энергетическими уровнями которых и определяется спектр поглощения.

---

[1]) См. задачу 5.

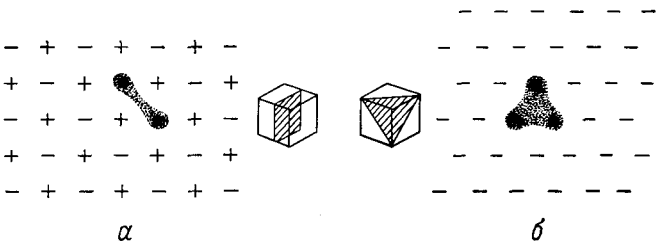
Электрон, связанный с вакансией на месте отрицательного иона, образует так называемый F-центр [1]), спектр которого качественно весьма напоминает обычные атомные спектры. Ситуация, однако, усложняется тем, что электрон движется в поле не сферической, а кубической симметрии. Здесь предоставляется случай поупражняться в применении теории групп (например, определить,



Фиг. 30.6. Возникновение дефектов в идеальном щелочно-галоидном кристалле при нагревании в атмосфере паров щелочного металла.

При таком нагревании образуется кристалл с избытком ионов щелочного металла. Появляется также соответствующее количество вакансий в подрешетке отрицательных ионов; с этими вакансиями связаны теперь (сильно локализованные) избыточные электроны.

как соответствующие орбитальные мультиплеты расщепляются в кубическом поле). Действительно, деформируя кристалл, можно понизить его симметрию, создав при этом характерные возмущения, помогающие расшифровать всю



Фиг. 30.7. *а* — M-центр, в котором две соседние вакансии в подрешетке отрицательных ионов, находящиеся в плоскости (100), образуют связанное состояние двух электронов. *б* — R-центр, в котором три вакансии в подрешетке отрицательных ионов, находящиеся в плоскости (111), образуют связанное состояние трех электронов.

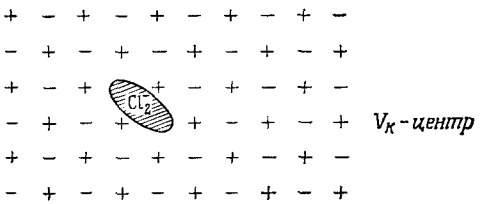
богатую структуру спектра поглощения. Сложность структуры спектра связана с тем, что окрашивание кристалла может быть обусловлено не только образованием простых F-центров [2]), каждый из которых представляет собой вакансию, связанную с электроном. Имеются еще две возможности, а именно окрашивание может быть обусловлено M-центрами и R-центрами. В M-центре (фиг. 30.7, *а*) две вакансии соседних отрицательных ионов в плоскости (100) образуют связанное состояние двух электронов, а в R-центре (фиг. 30.7, *б*)

[1]) Сокращение от соответствующего немецкого термина Farbzentrum (центр окраски).
[2]) Тем не менее F-центры наиболее многочисленны.

три вакансии соседних отрицательных ионов в плоскости (111) связывают три электрона.

Потребовалась масса изобретательности, чтобы показать, что наблюдаемые спектры действительно обусловлены этими различными типами дефектов. Идентификация стала возможной, когда выяснилось, что структура уровней каждого центра весьма индивидуальным образом изменяется под влиянием давления или электрического поля.

Резонансы в оптическом поглощении, обусловленные центрами окраски, выражены менее резко, чем в спектрах поглощения изолированных атомов. Это связано с тем, что ширина линии обратно пропорциональна времени жизни



Фиг. 30.8. Центры окраски со связанными дырками образуются без участия вакансий в подрешетке положительных ионов.

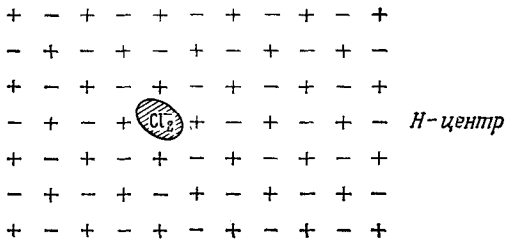
Существование V_K-центра обусловлено возможностью образования связанного состояния дырки и двух соседних отрицательных ионов.

возбужденного состояния. Изолированные атомы могут вернуться в основное состояние только в результате сравнительно медленного процесса — излучения фотона, в то время как «атом», соответствующий F-центру, *сильно взаимодействует* с твердым телом, в котором он находится, и может терять энергию, испуская фононы.

Можно было бы предположить, что при нагревании щелочно-галоидного кристалла в присутствии газообразного *галогена* в подрешетке щелочного металла должны возникать вакансии, образующие связанные состояния с дырками. Однако такие *антиподы* F-центра и его «родственников» не были до сих пор обнаружены. Дырки могут образовывать связанные состояния с точечными дефектами, но еще не было отмечено случая, чтобы этими дефектами оказались вакансии на месте положительных ионов. Действительно, существование наиболее хорошо изученного дырочного центра, V_K-центра, вообще не связано с вакансиями. Такой центр возникает в том случае, когда дырка связывает два соседних отрицательных иона (например, ионы хлора); в результате образуется система, спектр которой весьма напоминает спектр Cl_2^- (*фиг. 30.8*). Похожий «дырочный центр», H-центр, по-видимому, возникает, если междоузельный ион хлора оказывается таким же образом связанным посредством дырки с (симметрично расположенными) ионами в решетке, т. е. однократно ионизованная молекула хлора занимает в решетке место одного отрицательного иона (фиг. 30.9). Спектры V_K- и H-центров довольно похожи, что сильно мешало четкому их разделению.

Начав с идентификации и создания центров окраски, можно пойти дальше. Например, можно попытаться найти или создать простой F-центр, в котором ион примеси замещает один из шести положительных ионов — ближайших соседей данной вакансии (фиг. 30.10). В этом случае речь идет об F_A-центре, пониженная симметрия которого весьма радует спектроскопистов.

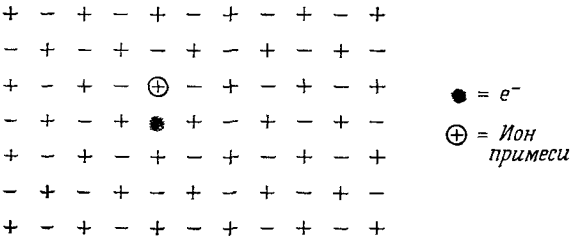
И наконец, продолжая поиски противоположностей, следовало бы попытаться выяснить, наблюдался ли антипод V_K-центра, а именно локализованный электрон, связывающий два соседних положительно заряженных иона. На этот



Фиг. 30.9. *H*-центр, который принято рассматривать как результат образования связанного состояния междоузельного иона хлора и такого же иона, симметрично расположенного в решетке (связь осуществляется с помощью дырки).

Таким образом, возникает однократно ионизованная молекула хлора, которая должна занимать в решетке место одного отрицательного иона.

вопрос следует ответить отрицательно, поскольку молекула Cl_2 (с ковалентной связью) существует, а молекулы Na_2, вообще говоря, нет. Действительно, асимметрия между электронными и дырочными центрами обусловлена именно



Фиг. 30.10. F_A-центр, в котором один из шести ближайших положительных ионов, окружающих вакансию в подрешетке отрицательных ионов, замещен примесным ионом.

При этом понижается симметрия уровней связанного электрона. Такой тип объединения примеси и вакансии часто оказывается энергетически выгодным.

отличием валентных электронов натрия (занимающих *s*-уровни) и хлора (занимающих *p*-уровни): только *p*-электроны могут образовывать ковалентную связь. Однако некое образование, менее локализованное, чем антипод V_K-центра, реально существует и называется *полароном*.

ПОЛЯРОНЫ

Если поместить электрон в зону проводимости идеального ионного кристалла, то может оказаться энергетически выгодным, чтобы он занимал локализованный в пространстве уровень, образование которого сопровождается локальной деформацией первоначально правильной ионной решетки (т. е. ее поляризацией). Эта деформация обеспечивает экранирование поля электрона и уменьшает его электростатическую энергию. Подобное образование (электрон плюс наведенная поляризация решетки) оказывается значительно более подвижным, чем те дефекты, с которыми мы имели дело до сих пор. Обычно его рассматривают совсем не как дефект, а как нечто существенно усложняющее теоретическое

рассмотрение подвижности в ионных или частично ионных кристаллах. Теории поляронов весьма сложны, поскольку требуется рассматривать электрон, сильно взаимодействующий с ионными степенями свободы [1]).

ЭКСИТОНЫ

Легче всего наглядно представить себе такие точечные дефекты, как отсутствующие ионы (вакансии), избыточные (междоузельные) ионы или же ионы другого типа (примеси замещения). Не столь очевиден случай, когда ион в идеальном кристалле отличается от своих соседей только возбуждением электронного состояния. Такой «дефект» называется *экситоном Френкеля*. Поскольку в возбужденном состоянии может находиться любой ион, а между внешними электронными оболочками ионов имеется сильное взаимодействие, энергия возбуждения может в реальной ситуации передаваться от одного иона к другому. Следовательно, перемещение экситона Френкеля по кристаллу не связано с изменением положения ионов, поэтому он (как и полярон) имеет гораздо большую подвижность, чем вакансии, междоузельные атомы и примеси замещения. В большинстве задач вообще не имеет смысла считать экситон локализованным. При более строгом описании электронную структуру кристалла, содержащего экситон, представляют как суперпозицию квантовомеханических состояний, в которой возбуждение с равной вероятностью может быть отнесено к любому иону в кристалле. Последний подход связан с представлением о конкретных возбужденных ионах совершенно так же, как в теории зонной структуры (гл. 10) описание с помощью блоховских уровней в приближении сильной связи связано с представлением об уровнях отдельных атомов.

Поэтому экситон, возможно, лучше рассматривать как одно из более сложных проявлений зонной структуры, а не как дефект в кристалле. Действительно, если признать, что более правильное описание экситона представляет собой задачу зонной теории, можно рассмотреть это явление с совершенно другой точки зрения.

Предположим, что мы нашли основное состояние электронов в диэлектрике в приближении независимых электронов. Низшее возбужденное состояние диэлектрика будет, очевидно, отвечать переносу электрона с самого высокого уровня в наиболее высоко расположенной заполненной зоне (т. е. в валентной зоне) на самый нижний уровень наинизшей незаполненной зоны (зоны проводимости) [2]). Такое изменение распределения электронов не влияет на самосогласованный потенциал, в котором они движутся [см. (17.7) или (17.15)]. Это объясняется тем, что блоховские электроны не локализованы ($|\psi_{nk}(r)|^2$ — периодическая функция), поэтому локальное изменение плотности заряда, обусловленное переходом одного электрона на другой уровень, имеет порядок $1/N$ (поскольку только $1/N$ часть заряда электрона окажется в некоторой выбранной элементарной ячейке), т. е. пренебрежимо мало. Поэтому для возбужденной конфигурации не надо проводить нового расчета электронных энергетических уровней; энергия первого возбужденного состояния будет превышать энергию основного состояния на величину $\mathscr{E}_c - \mathscr{E}_v$, где $\mathscr{E}_c$ — минимальная энергия в зоне проводимости, а $\mathscr{E}_v$ — максимальная энергия в валентной зоне.

---

[1]) Подробную информацию о поляронах можно найти в книге [2] и обзорной статье [3]. Следует предупредить читателя, что рассмотрение полярона как подвижного антипода V_K-центра отражает только отчаянные усилия авторов сделать изложение последовательным. Это отнюдь не ортодоксальная точка зрения.

[2]) Мы используем терминологию, введенную на стр. 184.

Однако имеется и другой способ создать возбужденное состояние. Предположим, что одноэлектронный уровень формируется как суперпозиция какого-то числа уровней вблизи минимума зоны проводимости, которое достаточно для того, чтобы образовался хорошо локализованный волновой пакет. Поскольку волновой пакет должен быть образован уровнями, лежащими в окрестности минимума, энергия волнового пакета $\bar{\mathscr{E}}_c$ несколько превышает $\mathscr{E}_c$. Кроме того, предположим, что уровень валентной зоны, с которого уходит электрон, тоже представляет собой волновой пакет, образованный уровнями вблизи максимума валентной зоны (так что его энергия $\bar{\mathscr{E}}_v$ несколько меньше $\mathscr{E}_v$), и что, кроме того, центр этого волнового пакета расположен в пространстве очень близко от центра волнового пакета из зоны проводимости. Если бы мы пренебрегли электрон-электронным взаимодействием, то энергия, необходимая для переноса электрона с волнового пакета в валентной зоне на соответствующий пакет в зоне проводимости, была бы равна $\bar{\mathscr{E}}_c - \bar{\mathscr{E}}_v > \mathscr{E}_c - \mathscr{E}_v$. Однако, поскольку уровни локализованы, будет существовать также заметный отрицательный вклад в энергию за счет кулоновского притяжения (локализованного) электрона из зоны проводимости и (локализованной) дырки в валентной зоне.

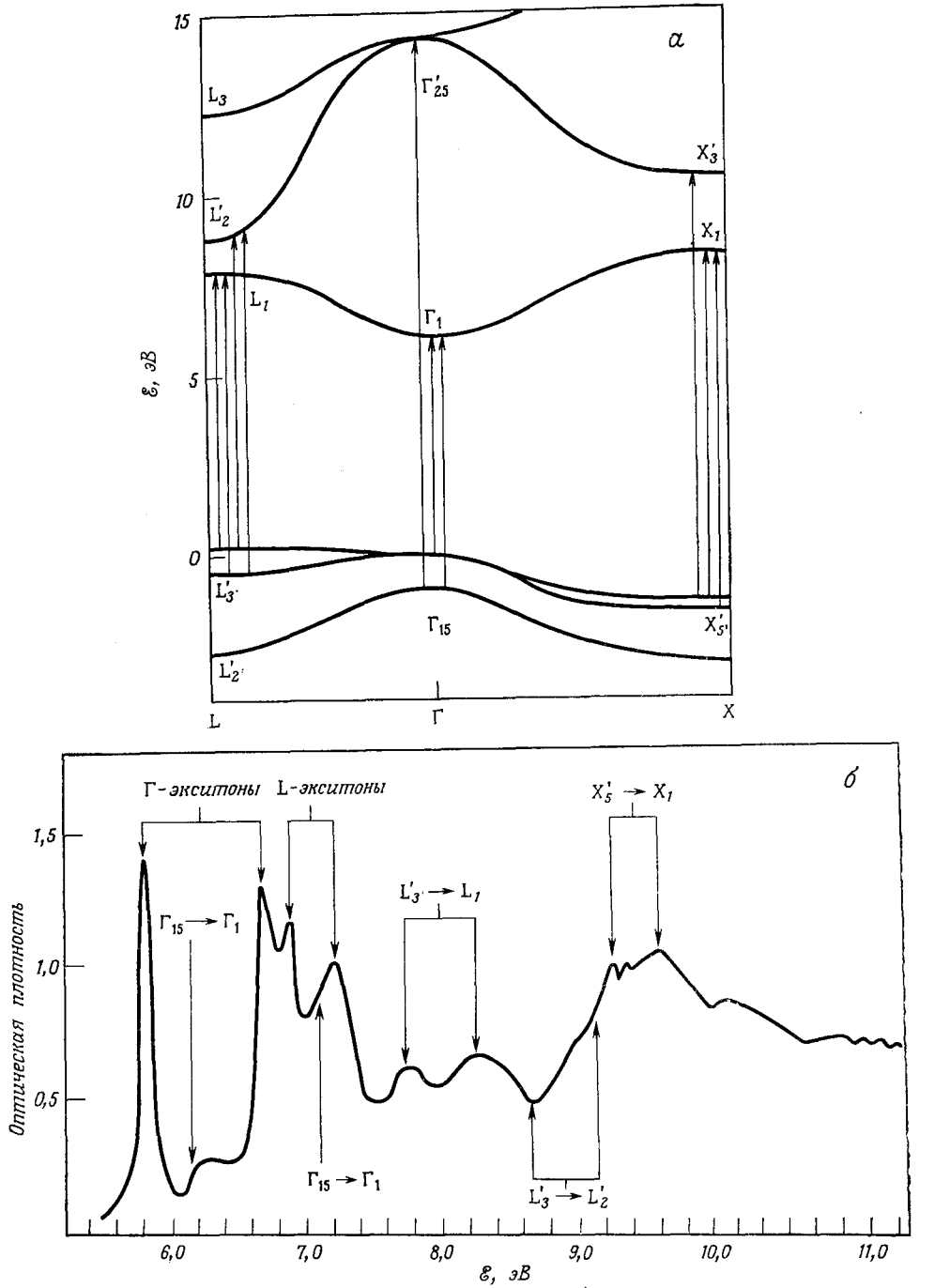
Эта дополнительная электростатическая отрицательная энергия может понизить полную энергию возбуждения до значения, меньшего, чем $\mathscr{E}_c - \mathscr{E}_v$. Таким образом, низшее возбужденное состояние кристалла в действительности представляет собой более сложный тип возбужденного состояния, которое характеризуется наличием пространственной корреляции между электроном проводимости и дыркой, оставшейся на его месте. Это подтверждается положением края оптического поглощения, который находится ниже порога непрерывного спектра, обусловленного межзонными переходами (фиг. 30.11). В этом же можно убедиться с помощью следующего элементарного теоретического рассмотрения, показывающего, что учет электрон-дырочного притяжения всегда приводит к понижению энергии.

Рассмотрим случай, когда пространственные размеры области, в которой локализованы электронные и дырочные уровни, значительно превышают постоянную решетки. Поэтому мы можем провести квазиклассическое рассмотрение типа того, которое использовалось нами при описании примесных уровней в полупроводниках (гл. 28). Будем рассматривать электрон и дырку как частицы с массами m_c и m_v. Эти величины представляют собой эффективные массы носителей в зоне проводимости и в валентной зоне [см. (28.3)], которые мы для простоты считаем изотропными. Электрон и дырка испытывают кулоновское притяжение, которое экранируется за счет диэлектрической проницаемости ε кристалла. Очевидно, мы имеем полную аналогию с задачей об атоме водорода, в которой приведенную водородную массу μ (определяемую равенством $1/\mu = 1/M_{\text{prot}} + 1/m_{\text{el}} \approx 1/m_{\text{el}}$) следует заменить величиной m^* — приведенной эффективной массой ($1/m^* = 1/m_c + 1/m_v$), а заряд электрона — величиной e/ε. Следовательно, будут существовать связанные состояния, наинизшее из которых локализовано в областях с пространственным размером порядка боровского радиуса, определяемого как

$$a_{ex} = \frac{\hbar^2}{m^*(e^2/\varepsilon)} = \varepsilon \frac{m}{m^*} a_0. \tag{30.20}$$

Энергия связанного состояния меньше энергии $(\mathscr{E}_c - \mathscr{E}_v)$ невзаимодействующих электрона и дырки на величину

$$E_{ex} = \frac{e^2/\varepsilon}{2a_{ex}^*} = \frac{m^*}{m}\frac{1}{\varepsilon^2}\frac{e^2}{2a_0} = \frac{m^*}{m}\frac{1}{\varepsilon^2}(13{,}6)\ \text{эВ}. \tag{30.21}$$



Фиг. 30.11. *а* — зонная структура KI, полученная Филлипсом [5] путем исследования оптического спектра поглощения этого вещества.

б — спектр экситонных состояний, образовавшихся вблизи различных максимумов и минимумов валентной зоны и зоны проводимости (согласно результатам работы [6], приведенным в обзоре Филлипса [7]).

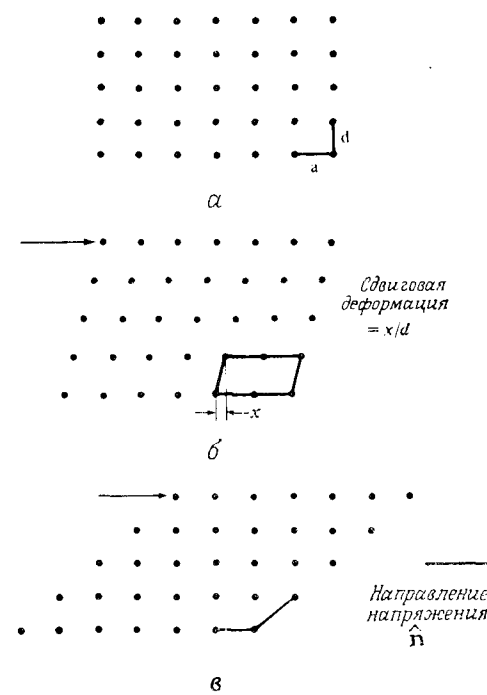
Такая модель применима, если величина a_{ex} гораздо больше постоянной решетки (т. е. $a_{ex} \gg a_0$). Однако диэлектрики с малой шириной запрещенной зоны обычно характеризуются малыми эффективными массами носителей тока и большими диэлектрическими проницаемостями, поэтому нетрудно добиться выполнения указанного условия, особенно в полупроводниках. Такой водородоподобный спектр действительно наблюдался при исследовании оптического поглощения ниже порога возникновения непрерывного спектра, отвечающего межзонным переходам.

Экситон, описываемый подобной моделью, носит название *экситона Ваннье — Мотта*. По мере увеличения локализации атомных уровней, из которых формируются уровни зон, ε и a^* уменьшаются, m^* растет и экситон становится более локализованным; в конце концов картина Ваннье — Мотта, очевидно, становится неприменимой. Экситон Ваннье — Мотта и экситон Френкеля — это противоположные предельные случаи одного и того же явления. В экситоне Френкеля, обязанном своим существованием возбужденному уровню только одного иона, электрон и дырка жестко локализованы на атомных масштабах. К указанному классу относятся экситонные спектры инертных газов в твердом состоянии[1]).

ЛИНЕЙНЫЕ ДЕФЕКТЫ (ДИСЛОКАЦИИ)

Одной из самых явных неудач модели, в которой твердое тело рассматривается как идеальный кристалл, была ее неспособность объяснить порядок величины силы, необходимой для пластической (т. е. остаточной и необратимой) деформации кристалла. Предположив, что твердое тело — это идеальный кристалл, легко оценить такую силу.

Допустим, что кристалл представляет собой семейство параллельных плоскостей, которые образованы узлами решетки и находятся на расстоянии d друг от друга, как это изображено на фиг. 30.12. Рассмотрим сдвиговую деформацию кристалла, при которой каждая плоскость смещается параллельно самой себе вдоль некоторого выбранного направления $\hat{\mathbf{n}}$ на расстояние x относительно нижележащей плоскости. Пусть дополнительная энергия на единицу объема, обусловленная сдвигом, равна $u(x)$. Можно предположить, что для малых x энергия u должна быть квадратичной функцией x (значение $x = 0$ отвечает равновесию), и ее можно рассматривать в рамках теории упругости,



Фиг. 30.12. Недеформированный кристалл, испытывающий постепенно увеличивающуюся сдвиговую деформацию.
а — идеальный кристалл.
б — деформированный кристалл.
в — кристалл, деформированный настолько сильно, что он имеет такую же внутреннюю конфигурацию, как и недеформированный кристалл.

[1]) Подробная информация об экситонах имеется в книге [4].

изложенной в гл. 22. Например, если кристалл кубический, то для плоскостей (100) и направления [010] получим (см. задачу 4)

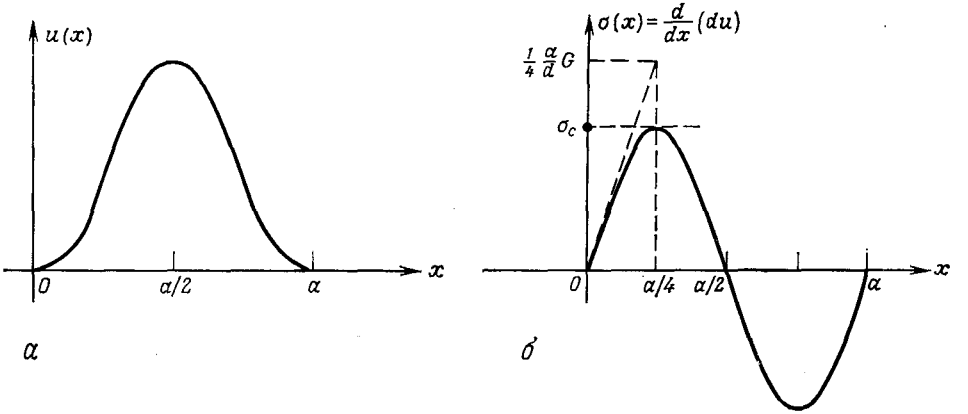
$$u = 2\left(\frac{x}{d}\right)^2 C_{44}. \tag{30.22}$$

Более общее выражение имеет вид

$$u = \frac{1}{2}\left(\frac{x}{d}\right)^2 G, \tag{30.23}$$

где G — значение типичного упругого модуля, имеющее порядок 10^{11}—10^{12} дин/см^2 (см. табл. 22.2).

Формула (30.23), естественно, несправедлива в случае очень больших x. Если рассмотреть предельный случай, когда смещение x равно наименьшему из векторов решетки Бравэ $\mathbf{a}$ и направлено по $\hat{\mathbf{n}}$, то смещенную конфигурацию



Фиг. 30.13. *а* — поведение дополнительной энергии (на единицу объема) $u(x)$, связанной со сдвиговой деформацией x.

Отметим, что $u(x + a) = u(x)$.

б — зависимость силы (в расчете на единицу площади в каждой плоскости), необходимой для поддержания деформации x, от величины x.

В этой простой модели порядок величины максимального или критического напряжения σ_c можно оценить, если взять значение σ в точке $x = a/4$, или же, воспользовавшись иным способом, экстраполировать область линейного роста $\sigma(x)$ до значения $x = a/4$.

(пренебрегая поверхностными эффектами) нельзя отличить от недеформированного кристалла и величина $u(a)$ окажется равной нулю. Действительно, u есть периодическая функция x с периодом a, т. е. $u(x + a) = u(x)$ и приобретает вид (30.23) только при $x \ll a$ (фиг. 30.13, *а*). В результате, если взять в качестве исходного идеальный кристалл и рассмотреть силу $\sigma(x)$ (на единицу площади в данной плоскости), которая необходима, чтобы поддерживать смещение x (эта сила называется сдвиговым напряжением), оказывается, что эта сила не будет неограниченно возрастать с увеличением x. Ее максимальное значение можно оценить следующим образом.

Если кристалл построен из N плоскостей площадью A, то его объем равен $V = ANd$ и сдвиговое напряжение определяется формулой

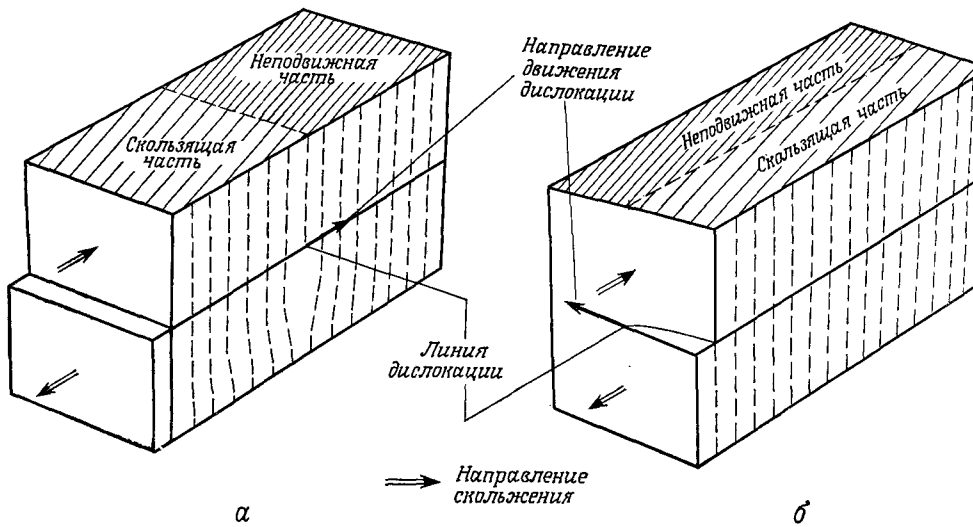
$$\sigma = \frac{1}{NA}\frac{d}{dx}(Vu) = d\left(\frac{du}{dx}\right). \tag{30.24}$$

Это выражение имеет максимум при некотором смещении x_0, лежащем между нулем и $a/2$ (фиг. 30.13, *б*). Если мы грубо оценим максимальное значение σ,

экстраполировав линейное изменение $\sigma(x)$ (имеющее место при малых x) до значения $x = a/4$, то получим такую оценку величины критического сдвигового напряжения:

$$\sigma_c \approx \frac{d}{dx}\frac{1}{2}G\frac{x^2}{d}\Big|_{x=a/4} = \frac{1}{4}\frac{a}{d}G \approx 10^{11} \text{ дин/см}^2. \qquad (30.25)$$

Если приложенное сдвиговое напряжение превышает величину σ_c, то ничто не препятствует смещению плоскостей относительно друг друга, т. е. кристалл испытывает *скольжение*. Из фиг. 30.13, *б* видно, что формула (30.25) дает только грубую оценку критического сдвигового напряжения. Однако наблюдаемые значения критического сдвигового напряжения даже в заведомо хорошо приготовленных монокристаллах могут быть меньше найденных по формуле (30.25)



Фиг. 30.14. *а* — скольжение в кристалле, обусловленное движением *краевой* дислокации. *б* — скольжение в кристалле, обусловленное движением *винтовой* дислокации.

чуть ли не в 10^4 раз! Такая величина ошибки показывает, что описание скольжения, на основании которого была получена оценка (30.25), просто неправильно.

В действительности процесс возникновения скольжения определяется в большинстве случаев более тонким механизмом. Решающую роль играют здесь линейные дефекты особого типа, называемые *дислокациями*. Два самых простых вида дислокаций, *винтовые* и *краевые*, изображены на фиг. 30.14 и более подробно описаны ниже. Плотности дислокаций в реальных кристаллах зависят от способа изготовления образца [1]) и могут изменяться в пределах 10^2—10^{12} см$^{-2}$. Вдоль линейной дислокации локальная деформация кристалла столь велика, что для того, чтобы сдвинуть дислокацию в сторону на одну постоянную решетки, т. е. создать дополнительную деформацию, требуется относительно малое дополнительное напряжение. Более того, перемещение

[1]) Как было указано выше, образование линейных дефектов не есть термодинамически равновесное явление. Поэтому не существует какого-либо внутренне присущего данному кристаллу значения плотности дислокаций (которое нельзя было бы значительно снизить при отжиге).

дислокации на расстояние, во много раз превышающее межатомное, приводит к тому, что две половины кристалла, разделенные плоскостью, в которой происходит смещение дислокации [1]), сдвигаются на расстояние, равное постоянной решетки [2]).

Можно представить себе, что краевая дислокация (фиг. 30.14, *а*) образуется, если удалить из кристалла атомную полуплоскость, ограниченную линией дислокации, а затем аккуратно соединить две плоскости, расположенные по обе стороны от удаленной, так, чтобы расположение атомов, свойственное идеальному кристаллу, осталось неизменным везде, кроме ближайшей окрестности линии дислокации [3]).

Аналогично можно «сконструировать» винтовую дислокацию (фиг. 30.14, б), рассмотрев плоскость, ограниченную линией дислокации, и представив себе, что выше этой плоскости кристалл сначала смещается на вектор трансляции решетки, параллельный линии дислокации, а потом соединяется с нижележащей частью кристалла, причем существовавший порядок в расположении атомов кристалла нарушается только вблизи самой линии.

В общем случае дислокации не обязательно должны быть прямолинейными. Можно описывать дислокацию как некоторую линию в кристалле (замкнутую или же оканчивающуюся на его границах) со следующими свойствами:

1. Вдали от этой линии кристалл локально практически не отличается от идеального.

2. Вблизи этой линии атомы заметно смещены относительно узлов решетки исходного кристалла.

3. Имеется отличный от нуля *вектор Бюргерса*.

Вектор Бюргерса определяется следующим образом. Рассмотрим замкнутую кривую, проходящую через последовательность узлов решетки; эту кривую можно получить, совершив ряд смещений на вектор трансляции решетки Бравэ (фиг. 30.16, нижняя кривая). Теперь проделаем ту же последовательность смещений в кристалле, где, возможно, имеется дислокация (верхняя кривая на фиг. 30.16). Контрольный контур должен проходить достаточно далеко от дислокации, чтобы кристалл вблизи него практически не отличался от недеформированного, поскольку лишь в этом случае слова «та же последовательность смещений» имеют однозначный смысл. Если в результате последовательных смещений мы не вернемся к исходной точке, то отсюда следует, что кривая проведена вокруг дислокации. Вектор решетки Бравэ $\mathbf{b}$, который соединяет исходную точку с конечной, называется вектором Бюргерса данной дислокации [4]).

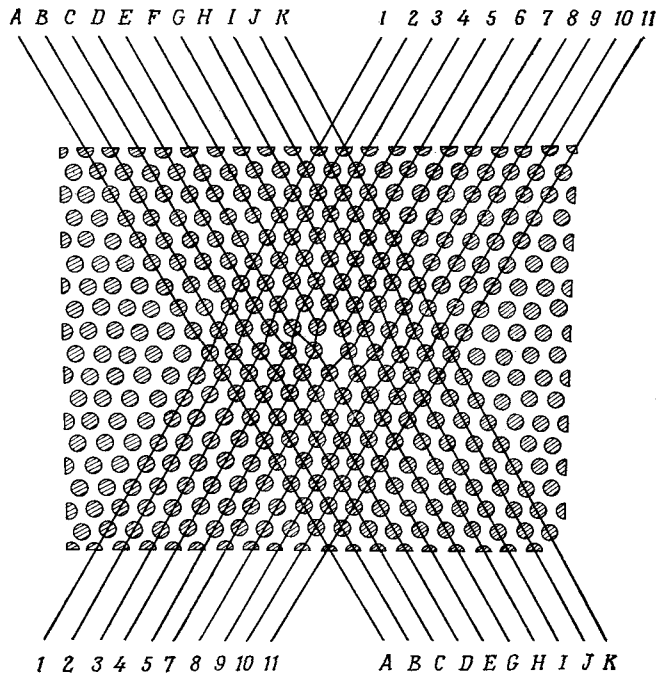
---

[1]) Часто проводят аналогию с движением длинной складки по ковру. В результате ковер немного сдвигается, но для этого требуется потратить значительно меньше усилий, чем для перемещения всего ковра на то же расстояние.

[2]) Существует другой тип скольжения, обусловленный дислокациями, когда структура кристалла, испытывающего скольжение, более сложным образом связана с структурой неподвижной части (см. ниже описание двойникования).

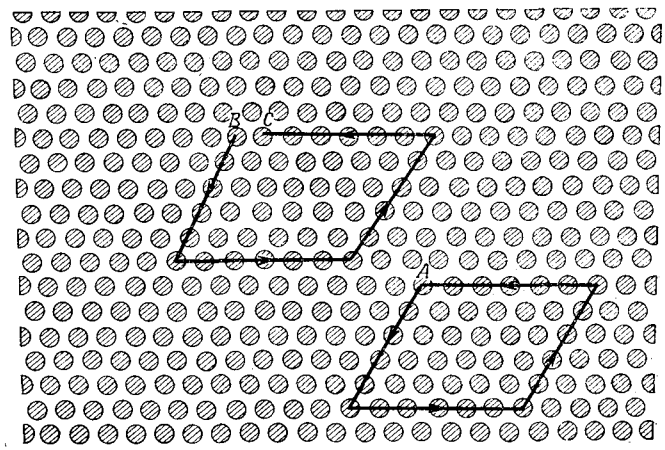
[3]) Однако только представление о линии дислокации имеет самостоятельную ценность. Существует неограниченное число способов, позволяющих получить данную краевую дислокацию путем удаления одной из атомных плоскостей. Можно также представить, что дислокация образуется, если вставить дополнительную плоскость между плоскостями идеального кристалла (фиг. 30.15). То же самое относится и к винтовой дислокации.

[4]) При $\mathbf{b} = 0$ линейный дефект не является дислокацией (если только не возникает такая ситуация, когда контур окружает две дислокации с равными по величине и противоположно направленными векторами Бюргерса). Линейная цепочка вакансий удовлетворяет критериям 1 и 2, но она не представляет собой дислокацию. (Если удалить какой-нибудь ион из области, которую окружает нижняя кривая на фиг. 30.16, контур все равно останется замкнутым.)



Фиг. 30.15. Неоднозначность «конструктивного» определения дислокации. (Из работы [8].)

Показана одна плоскость в кристалле, перпендикулярная линии отдельной краевой дислокации. (Точку, где дислокация пересекает плоскость, легче всего обнаружить, рассматривая рисунок под малым углом вдоль какого-нибудь из семейств параллельных линий). Дислокацию можно описать как результат введения дополнительной атомной плоскости, которая пересекает верхнюю часть рисунка по линии 6, но с тем же успехом можно утверждать, что дополнительная плоскость пересекает верхнюю часть рисунка по линии *F*. Можно описать дислокацию и по-другому, а именно как результат удаления атомной плоскости из нижней половины рисунка; эта плоскость может лежать или между линиями 5 и 7, или между линиями *E* и *G*. Построение основано на полученных Брэггом и Наем [8] фотографиях системы мелких пузырьков.



Фиг. 30.16. Два контура в некоторой атомной плоскости кристаллической решетки.

Нижний контур проведен в области без дислокаций. Если выйти из точки *A* и сделать пять шагов вниз, шесть направо, пять вверх и шесть налево, то мы опять вернемся в *A*. Верхний контур окружает дислокацию (линия дислокации перпендикулярна атомной плоскости). Если выйти из точки *B* и проделать ту же последовательность шагов (пять вниз, шесть направо, пять вверх, шесть налево), мы попадаем в точку *C*, а не в исходную точку *B*. Вектор, соединяющий точку *B* с *C*, и есть вектор Бюргерса b. (Дислокацию, которую окружает верхний контур, легче всего обнаружить, рассматривая страницу под очень малым углом).

Если немного подумать, то можно убедиться, что вектор Бюргерса для данной дислокации не зависит от того, по какому контуру мы ее обходим. Вектор Бюргерса перпендикулярен краевой дислокации и параллелен винтовой дислокации. Дислокации, более сложные, чем краевая и винтовая, также могут быть описаны единственным не зависящим от контура вектором Бюргерса, хотя соотношение между направлением вектора Бюргерса и геометрией искаженной области будет не столь простым, как для краевой и винтовой дислокации [1]).

ПРОЧНОСТЬ КРИСТАЛЛОВ

Низкая прочность хороших кристаллов в течение многих лет представлялась загадкой. Отчасти, конечно, это было обусловлено тем, что экспериментальные данные легко могли привести к неправильным выводам. Было обнаружено, что прочность сравнительно плохо приготовленных кристаллов близка к тем высоким значениям, которые мы получили вначале, оценивая прочность идеального кристалла. Однако было установлено также, что, когда структура кристалла улучшалась (например, при отжиге). его прочность резко падала, становясь на несколько порядков ниже в очень хорошо приготовленных кристаллах. Естественно было бы предполагать, что наблюдаемая прочность в более совершенных образцах должна приближаться к значениям, свойственным идеальному кристаллу, но в действительности все происходило наоборот.

Три человека независимо друг от друга предложили в 1934 г. [2]) объяснение такого поведения, связав его с наличием дислокаций [3]). Они высказали предположение, что почти во всех реальных кристаллах содержатся дислокации и пластическая деформация происходит за счет их движения, как мы это уже описывали выше. Итак, имеются два пути создания прочного кристалла. Один из них заключается в создании действительно идеального кристалла, не содержащего никаких дислокаций, но этого крайне трудно достигнуть [4]). Другой путь — попытаться воспрепятствовать движению дислокаций, поскольку, несмотря на то, что дислокации сравнительно легко перемещаются в идеальном кристалле, работа, затрачиваемая на их перемещение, может значительно возрасти, если на их пути встречаются междоузельные атомы, примеси или даже другие дислокации.

Следовательно, плохо приготовленный кристалл оказывается твердым, поскольку он набит дислокациями и дефектами, которые настолько мешают друг другу двигаться, что скольжение может происходить только посредством описанного ранее механизма, требующего значительно большей затраты энергии. Однако если кристалл сделать более чистым и совершенным, т. е. вывести большинство дислокаций из кристалла, уменьшить число вакансий и междоузельных атомов до (весьма низкого) термодинамически равновесного значения, то оставшиеся дислокации смогут беспрепятственно двигаться и кристалл

---

[1]) Возникновение замкнутой дислокации можно понять, обратившись к описанной ниже модели и воспользовавшись скальпелем и клеем. Разрежем кристалл по поверхности, натянутой на некоторый контур, сместим поверхности по обе стороны от разреза, а затем опять склеим, удалив или добавив атомы, необходимые для сохранения идеальной структуры. В результате такой операции мы получим дислокацию с вектором Бюргерса, совпадающим с тем вектором, на который были смещены поверхности. Топологическое определение (которое эквивалентно), возможно, легче воспринимается интуитивно, поскольку оно не требует размышлений над этими не совсем понятными операциями.

[2]) Это были Тейлор, Орован и Польяни (см. работы [9—11]). Представление о дислокациях в рамках классической теории упругости ввел В. Вольтерра примерно за 30 лет до этого.

[3]) Прямые экспериментальные доказательства существования дислокаций были получены лишь через 10 лет.

[4]) См., однако, ниже описание «усов».

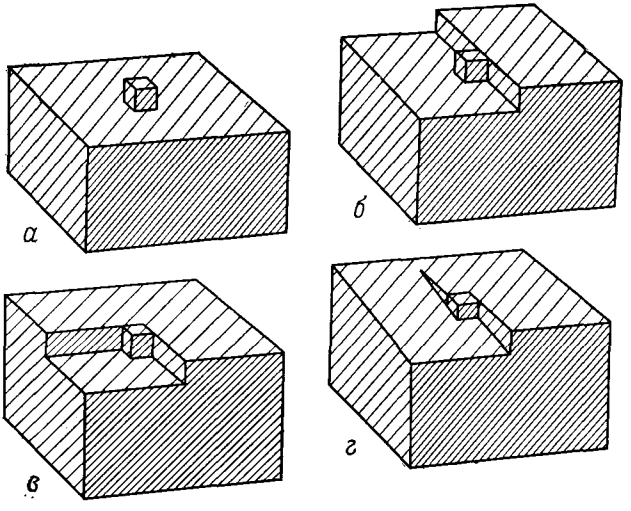
будет легко деформироваться. В таком состоянии кристалл очень мягок. Если можно было бы продолжить процесс до полного исчезновения всех дислокаций, то кристалл снова стал бы твердым. В некоторых случаях, как мы увидим ниже, это действительно наблюдается.

ДЕФОРМАЦИОННОЕ УПРОЧНЕНИЕ

Хорошо известно, что стержень из мягкого металла после ряда сгибаний и разгибаний перестает в конце концов сгибаться и ломается. Это пример *деформационного упрочнения*. При каждом сгибании все новые и новые дислокации возникают в металле, пока их число не станет столь большим, что они уже мешают двигаться друг другу. Тогда кристалл теряет способность к пластической деформации и при дальнейшем воздействии на него ломается.

ДИСЛОКАЦИИ И РОСТ КРИСТАЛЛОВ

Проблему пластического (т. е. необратимого) течения удалось разрешить, связав ее с движением дислокаций. Столь же запутанной была проблема роста кристаллов, решение которой было получено лишь после того, как была принята во внимание возможность существования винтовых дислокаций.



Фиг. 30.17. *Различные возможные механизмы роста кристаллов.*

Атомы сравнительно слабо связаны с плоской поверхностью идеального кристалла (*а*), сильнее связаны со ступенькой, образованной двумя плоскостями (*б*), и наиболее сильно связаны в углу, образованном двумя ступеньками (*в*). Если в кристалле имеется винтовая дислокация (*г*), то при добавлении атомов локально плоская структура может образовывать бесконечную спираль вокруг дислокации. Рост кристалла таким способом происходит значительно быстрее, поскольку при этом не требуется образование зародыша новой плоскости, как в случае *а*.

Предположим, что мы выращиваем большой кристалл, поместив маленький кусочек кристалла в пары соответствующего вещества. Атомам пара легче всего занять те узлы решетки, которые окружены уже заполненными узлами. Поэтому атом сравнительно непрочно связан с плоской поверхностью идеального кристалла; более сильной оказывается связь со ступенькой, образованной двумя плоскостями, а наибольшую величину сила связи имеет, когда атом расположен в углу (фиг. 30.17). Будем считать растущий кристалл идеальным;

кроме того, предположим, что рост происходит последовательно плоскость за плоскостью. Тогда образование каждой новой плоскости обязательно должно начинаться с конденсации атома на поверхности, как изображено на фиг. 30.17,*а*. Поскольку в этом случае связь сравнительно слаба, такой процесс (который называется «образованием зародыша следующего слоя») должен происходить значительно медленнее, чем нужно для объяснения наблюдаемой скорости роста кристалла. Если, однако, в кристалле имеется винтовая дислокация, то совсем не обязательно, чтобы возникал зародыш атомной плоскости, так как локально плоская структура может бесконечно накручиваться на дислокацию подобно винтовой лестнице (фиг. 30.17, *г*).

УСЫ

При описанном выше способе роста кристаллов могут образовываться очень длинные тонкие нитевидные кристаллы — «усы» (whiskers), которые навиваются на одну винтовую дислокацию и тем самым продолжают ее на очень большую длину. Такие усы могут содержать только одну дислокацию (саму затравочную винтовую дислокацию) и обнаруживают прочность, сравнимую с предсказываемой в модели идеального кристалла.

НАБЛЮДЕНИЕ ДИСЛОКАЦИЙ И ДРУГИХ ДЕФЕКТОВ

Одно из самых первых подтверждений того, что дислокации (и другие виды дефектов) действительно существуют в кристаллах, выращенных в обычных условиях, было получено Брэггом и Наем [8], исследовавшими системы одинаковых пузырьков, плавающих на поверхности мыльного раствора. Двумерная система пузырьков, слипающихся под действием сил поверхностного натяжения, очень хорошо аппроксимирует некоторое сечение кристалла. В структурах, образованных пузырьками, были обнаружены и точечные дефекты, и дислокации, и границы зерен.

Впоследствии дефекты в твердых телах наблюдались и непосредственно методом электронной микроскопии (в проходящем пучке электронов). С помощью химического травления также удалось выявить точки пересечения дислокаций с поверхностью твердых тел. Около таких точек твердое тело сильно деформировано и под действием химически активных веществ в основном удаляются именно атомы, лежащие в деформированной области.

ДЕФЕКТЫ УПАКОВКИ КАК ПРИМЕР ДВУМЕРНЫХ ДЕФЕКТОВ

Существует более сложный тип скольжения, обусловленный дислокациями. Оно возникает в том случае, когда приложенное усилие вызывает когерентное рождение дислокаций в следующих друг за другом атомных плоскостях. При движении любой дислокации по кристаллу позади нее остается атомная плоскость, сдвинутая на вектор, не совпадающий с вектором решетки Бравэ; в результате же прохождения целого семейства дислокаций образуется область, в которой кристаллическая структура оказывается зеркальным отражением (относительно плоскости скольжения) первоначальной структуры кристалла. Такой процесс называют двойникованием, а саму измененную область — деформационным двойником.

Например, в идеальном гранецентрированном кубическом кристалле последовательное расположение плоскостей типа (111) может быть представ-

лено в виде схемы

$$\ldots\overset{\frown}{A}\overset{\frown}{B}\overset{\frown}{C}\overset{\frown}{A}\overset{\frown}{B}\overset{\frown}{C}\overset{\frown}{A}\overset{\frown}{B}\overset{\frown}{C}\ldots, \tag{30.26}$$

как это изображено на фиг. 4.21. После скольжения, приводящего к образованию деформационного двойника, схема принимает следующий вид:

$$\ldots\overset{\frown}{A}\overset{\frown}{B}\overset{\frown}{C}\overset{\frown}{A}\overset{\frown}{B}\overset{\frown}{C}\overset{\Downarrow}{A}\overset{\frown}{B}\overset{\frown}{C}\overset{\frown}{B}\overset{\frown}{A}\overset{\frown}{C}\overset{\frown}{B}\overset{\frown}{A}\overset{\frown}{C}\overset{\frown}{B}\overset{\frown}{A}\ldots, \tag{30.27}$$

где двойной стрелкой отмечена граница области, в которой происходило скольжение.

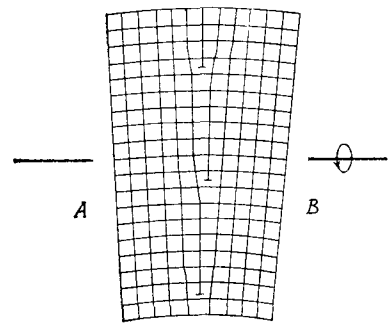
Смещенные таким образом атомные плоскости носят название дефектов упаковки. В качестве другого примера можно привести такое расположение плоскостей:

$$\ldots\overset{\frown}{A}\overset{\frown}{B}\overset{\frown}{C}\overset{\frown}{A}\overset{\frown}{B}\overset{\frown}{C}\overset{\Downarrow}{A}\overset{\frown}{B}\overset{\frown}{A}\overset{\frown}{B}\overset{\frown}{C}\overset{\frown}{A}\overset{\frown}{B}\overset{\frown}{C}\overset{\frown}{A}\overset{\frown}{B}\overset{\frown}{C}\ldots, \tag{30.28}$$

Здесь данная плоскость (отмеченная двойной стрелкой) находится не на своем месте; ее расположение соответствует последовательности плоскостей в гексагональной плотноупакованной решетке, а не в гранецентрированной кубической; за этой плоскостью продолжается обычное (не зеркально отраженное) расположение плоскостей, характерное для г. ц. к. решетки.

МАЛОУГЛОВЫЕ ГРАНИЦЫ ЗЕРЕН

Граница зерен образуется, если два по-разному ориентированных кристалла имеют общую плоскую поверхность. Когда различие в ориентации *мало*, мы имеем дело с *малоугловой* границей зерен. В качестве соответствующего примера на фиг. 30.18 изображена *наклонная* граница. Она образована линейной последовательностью краевых дислокаций. Существует также граница *кручения*, образованная последовательностью винтовых дислокаций. В общем случае малоугловые границы представляют собой смесь этих двух типов границ.



Фиг. 30.18. Малоугловая наклонная граница (вид межзеренной границы).

Такую границу можно представить в виде последовательности краевых дислокаций. Если часть *B* кристалла повернута относительно части *A* на небольшой угол вокруг показанной на фигуре оси, то у границы появляется (в дополнение) компонента кручения. Границу кручения (малоугловую) можно считать образованной последовательностью винтовых дислокаций.

Большинство реальных кристаллов, за исключением очень тщательно приготовленных, состоит из многих слегка разориентированных зерен, разделенных малоугловыми границами. Разориентировка достаточно мала, так что при дифракции рентгеновских лучей брэгговские пики остаются резко выраженными, однако наличие зерен оказывает существенное влияние на интенсивность этих пиков.

ЗАДАЧИ

1. *Фононная поправка к концентрации вакансий*

Более точный расчет равновесной концентрации вакансий для решетки Бравэ, в узлах которой находится по одному атому, привел бы к появлению в формуле (30.11) поправочного множителя, обусловленного фононами [см. (30.9)]:

$$n = Ne^{-\beta \mathscr{E}_v e^{-\beta(\partial F^{ph}/\partial n)}}. \tag{30.29}$$

Постройте простую эйнштейновскую теорию нормальных колебаний в кристалле с вакансиями, т. е. рассматривайте каждый ион как независимый осциллятор, но считайте, что частота осциллятора есть либо ω_E, либо $\bar{\omega}_E$ в зависимости от того, имеется или нет вакантный узел среди z ближайших соседей данного иона. Покажите, что в этой модели выражение (30.29) приобретает вид

$$n = Ne^{-\beta \mathscr{E}_0}\left[\frac{1-e^{-\beta\hbar\omega_E}}{1-e^{-\beta\hbar\bar{\omega}_E}}\right]^{3z}. \tag{30.30}$$

Поскольку $\bar{\omega}_E < \omega_E$ (почему?), фононная поправка облегчает образование вакансий. Исследуйте ее вид при $T \gg \Theta_E$ и $T \ll \Theta_E$.

2. *Смесь дефектов Френкеля и Шоттки*

Рассмотрите ионный кристалл, состоящий из атомов двух сортов. Пусть энергии образования вакансий в подрешетках положительных и отрицательных ионов, а также междоузельных ионов равны соответственно $\mathscr{E}^v_+$, $\mathscr{E}^v_-$, $\mathscr{E}^i_+$, $\mathscr{E}^i_-$. Если образование отрицательных междоузельных ионов запрещено, т. е. энергия $\mathscr{E}^i_-$ значительно больше остальных (в масштабе $k_B T$), то единственно возможными дефектами с отрицательным знаком заряда будут вакансии. Их заряд может быть нейтрализован либо вакансиями отрицательных ионов (дефектами Шоттки), либо положительными междоузельными ионами (дефектами Френкеля) в зависимости от того, какой случай реализуется: $\mathscr{E}^i_+ - \mathscr{E}^v_- \gg k_B T$ или $\mathscr{E}^v_- - \mathscr{E}^i_+ \gg k_B T$. Для дефектов Шоттки формула (30.19) дает

$$(n^v_+)_s = (n^v_-)_s = [N^v_+ N^v_- e^{-\beta(\mathscr{E}^v_+ + \mathscr{E}^v_-)}]^{1/2}, \tag{30.31}$$

а для дефектов Френкеля —

$$(n^v_+)_f = (n^i_+)_f = [N^v_+ N^i_+ e^{-\beta(\mathscr{E}^v_+ + \mathscr{E}^i_+)}]^{1/2}. \tag{30.32}$$

Покажите, что в промежуточном случае (т. е. если $\mathscr{E}^i_+ - \mathscr{E}^v_- = O(k_B T)$) выражения для концентрации дефектов этих трех типов имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} n^v_+ &= [(n^v_+)^2_s + (n^v_+)^2_f]^{1/2}, \\ n^i_+ &= \frac{(n^i_+)^2_f}{n^v_+}, \\ n^v_- &= \frac{(n^v_-)^2_s}{n^v_+}. \end{aligned} \tag{30.33}$$

Убедитесь, что эти выражения в соответствующих предельных случаях сводятся к (30.31) и (30.32).

3. *Точечные дефекты в хлористом натрии с примесью кальция*

Рассмотрите кристалл NaCl с примесью Ca, содержащий n_{Ca} атомов кальция в 1 см^3. Отметив, что в чистом NaCl концентрация дефектов Шоттки равна

$$n^v_+ = n^v_- = n_i = (N_+ N_-)^{1/2} e^{-\beta(\mathscr{E}_+ + \mathscr{E}_-)/2}, \tag{30.34}$$

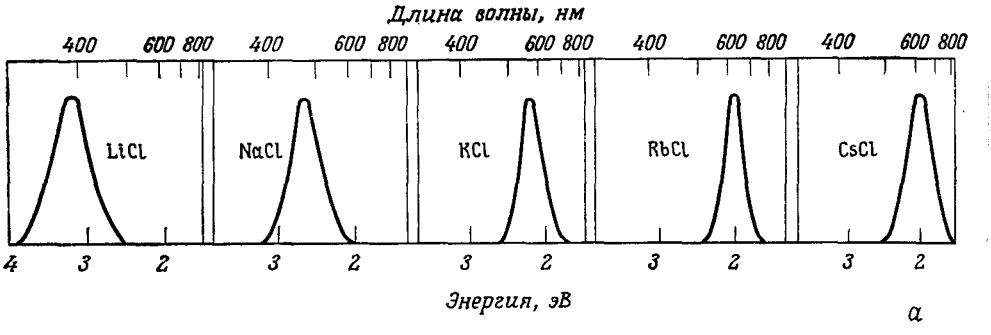
покажите, что концентрации дефектов в кристалле с примесями определяются выражениями

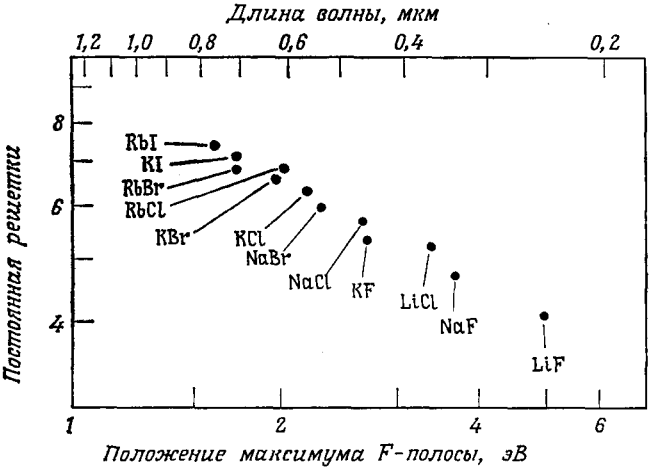
$$n_+^v = \frac{1}{2}\left[\sqrt{4n_i^2 + n_{Ca}^2} + n_{Ca}\right],$$
$$n_-^v = \frac{1}{2}\left[\sqrt{4n_i^2 + n_{Ca}^2} - n_{Ca}\right], \tag{30.35}$$

[Обратите внимание на аналогию с теорией легированных полупроводников, см. (28.38).]

4. ***Сдвиговая деформация идеального кристалла***

Используя (22.82), покажите, что равенство (30.22) выполняется для кубического кристалла.





Фиг. 30.19. Полосы поглощения F-центров для некоторых хлоридов щелочных металлов ($а$) и зависимость положения максимума полосы поглощения F-центра от величины постоянной решетки ($б$). (Из работы [12].)

5. ***Простая модель F-центра***

На фиг. 30.19, $б$ показаны положения максимумов полос поглощения F-центров в зависимости от величины постоянной решетки a (сами полосы для некоторых хлоридов щелочных металлов изображены на фиг. 30.19, $а$). В качестве модели F-центра примите, что электрон захвачен потенциалом вакансии, имеющим вид $V(r) = 0$, если $r < d$, $V(r) = \infty$, если $r > d$, где величина d пропорциональна постоянной решетки a. Покажите, что спектр зависит от d как $1/d^2$, поэтому если пики обусловлены переходами одного и того же типа, то

$$\lambda_{max} \sim a^2, \tag{30.36}$$

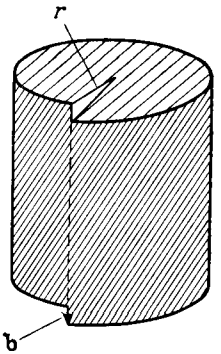
где λ_{max} — длина волны, отвечающая наблюдаемому максимуму полосы поглощения F-центра. Соотношение (30.36) называется соотношением Молльво.

6. *Вектор Бюргерса*

Какой минимальный вектор Бюргерса в направлении [111] может иметь дислокация в г. ц. к. кристалле?

7. *Упругая энергия винтовой дислокации*

Рассмотрите область радиусом r в кристалле вокруг винтовой дислокации с вектором Бюргерса $\mathbf{b}$ (фиг. 30.20). При достаточно больших значениях r величина сдвиговой дефор-



Фиг. 30.20. Винтовая дислокация с вектором Бюргерса $\mathbf{b}$.

мации равна $b/2\pi r$. (Что происходит непосредственно вблизи дислокации?). Считая, что деформация и напряжение связаны равенством (30.23), покажите, что полная упругая энергия в расчете на единицу длины винтовой дислокации равна

$$G\frac{b^2}{4\pi}\ln\frac{R}{r_0},$$

где R и r_0 — верхний и нижний пределы r. Какие физические соображения лежат в основе выбора разумных значений этих величин?

ЛИТЕРАТУРА

1. *Silsbee R. H.*, Phys. Rev., **A180**, 138 (1965).
2. Polarons and Excitons, ed. Kuper C. G., Whitfield G. D., Plenum Press, New York, 1963.
3. *Appel J.*, в книге Solid State Physics, vol. 21, Academic Press, New York, 1968. (Имеется перевод: Поляроны. Под ред. Ю. А. Фирсова.— М.: Наука, 1975.)
4. *Knox R. S.*, Excitons, Academic Press, New York, 1963. (Имеется перевод: *Нокс Р.* Теория экситонов.— М.: Мир, 1966.)
5. *Phillips J. C.*, Phys. Rev., **A136**, 1705 (1964).
6. *Eby J. E., Teegarden K. J., Dutton D. B.*, Phys. Rev., **116**, 1099 (1959).
7. *Phillips J. C.*, в книге Solid State Physics, vol. 18, Academic Press, New York, 1966.
8. *Bragg W. L., Nye J. F.*, Proc. Roy. Soc., **A190**, 474 (1947).
9. *Taylor G. I.*, Proc. Roy. Soc., **A145**, 362 (1934).
10. *Orowan E.*, Zs. Phys., 98, 614 (1934).
11. *Polyani G.*, Zs. Phys., 98, 660 (1934).
12. *Shulman, Compton*, Color Centers in Solids, Pergamon Press, New York, 1962.

ГЛАВА 31

ДИАМАГНЕТИЗМ И ПАРАМАГНЕТИЗМ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ С МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ
ЛАРМОРОВСКИЙ ДИАМАГНЕТИЗМ
ПРАВИЛА ХУНДА
ПАРАМАГНЕТИЗМ ВАН ФЛЕКА
ЗАКОН КЮРИ ДЛЯ СВОБОДНЫХ ИОНОВ
ЗАКОН КЮРИ ДЛЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ
АДИАБАТИЧЕСКОЕ РАЗМАГНИЧИВАНИЕ
ПАРАМАГНЕТИЗМ ПАУЛИ
ДИАМАГНЕТИЗМ ЭЛЕКТРОНОВ ПРОВОДИМОСТИ
ЯДЕРНЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС. СДВИГ НАЙТА
ДИАМАГНЕТИЗМ ЭЛЕКТРОНОВ В ЛЕГИРОВАННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

В предыдущих главах мы рассматривали воздействие магнитного поля только на металлы и только в связи с тем, что движение электронов в поле помогает выявить строение поверхности Ферми. В последующих трех главах мы сосредоточим свое внимание на некоторых магнитных свойствах, более непосредственно связанных с внутренним строением твердых тел, т. е. будем изучать магнитные моменты, которыми обладают твердые тела в присутствии (а иногда даже и в отсутствие) приложенного магнитного поля.

В этой главе мы вначале рассмотрим теорию атомного магнетизма. Потом мы остановимся на тех магнитных свойствах твердых диэлектриков, которые можно понять, зная свойства отдельных атомов или ионов, входящих в состав этих веществ, и учитывая (там, где это необходимо), эффекты, связанные с влиянием кристаллического окружения. Мы опишем также те магнитные свойства металлов, которые можно хотя бы качественно понять, используя приближение независимых электронов.

Ни в одной из задач, рассмотренных в этой главе, мы вообще не будем касаться вопроса об электрон-электронном взаимодействии. Это обусловлено следующими соображениями. В случае диэлектриков наше рассмотрение основывается на результатах атомной физики (при получении которых это взаимодействие безусловно учитывалось), а в случае металлов явления объясняются, по крайней мере в общих чертах, в рамках модели независимых электронов. В гл. 32 мы обратимся к изучению природы электрон-электронного взаимодействия, которое может оказывать глубокое влияние именно на характерные магнитные свойства металлов и диэлектриков. В гл. 33 описаны другие магнитные явления (такие, как ферромагнетизм и антиферромагнетизм), которые могут быть обусловлены этим взаимодействием.

НАМАГНИЧЕННОСТЬ И ВОСПРИИМЧИВОСТЬ

При $T = 0$ *намагниченность* (или *плотность магнитного момента*) M (H) квантовомеханической системы объемом V в однородном магнитном поле [1]) H

[1]) Будем считать, что H — это поле, действующее на отдельные атомные магнитные моменты в твердом теле. Как и в случае твердого диэлектрика (гл. 27), оно не обязательно должно совпадать с внешним полем. Однако в парамагнитных и диамагнитных веществах, которые мы рассматриваем в этой главе, локальные поправки к полю малы, и мы не будем их учитывать.

определяется как [1])

$$M_i(H) = -\frac{1}{V}\frac{\partial E_0(H)}{\partial H} \tag{31.1}$$

где $E_0(H)$ — энергия основного состояния в присутствии поля H. Если система находится в термодинамическом равновесии при температуре T, то намагниченность определяется как результат термодинамического усреднения намагниченностей, соответствующих каждому возбужденному состоянию с энергией $E_n(H)$:

$$M(H, T) = \frac{\sum\limits_n M_n(H)\, e^{-E_n/k_BT}}{\sum\limits_n e^{-E_n/k_BT}}, \tag{31.2}$$

где

$$M_n(H) = -\frac{1}{V}\frac{\partial E_n(H)}{\partial H}. \tag{31.3}$$

Формулу (31.2) можно также записать в виде термодинамического соотношения

$$M = -\frac{1}{V}\frac{\partial F}{\partial H}, \tag{31.4}$$

где F — свободная энергия системы в магнитном поле, которая определяется фундаментальной формулой статистической механики

$$e^{-F/k_BT} = \sum_n e^{-E_n(H)/k_BT}. \tag{31.5}$$

Восприимчивость определяется следующим образом [2]):

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = -\frac{1}{V}\frac{\partial^2 F}{\partial H^2}. \tag{31.6}$$

Намагниченность можно измерить, находя силу, с которой неоднородное поле, слабо меняющееся вдоль образца, действует на него, поскольку изменение свободной энергии при перемещении образца [3]) из точки x в $x + dx$ [4]) имеет следующую величину:

$$dF = F(H(x+dx)) - F(H(x)) = \frac{\partial F}{\partial H}\frac{\partial H}{\partial x}dx = -VM\frac{\partial H}{\partial x}dx. \tag{31.7}$$

Таким образом, сила f, действующая со стороны поля на единицу объема образца, равна

$$f = -\frac{1}{V}\frac{dF}{dx} = M\frac{\partial H}{\partial x}. \tag{31.8}$$

---

[1]) Для простоты мы предполагаем, что намагниченность **M** параллельна полю **H**. В более общем случае нужно записать векторное равенство $M_\mu = -(1/V)\partial E_0/\partial H_\mu$, а восприимчивость (определенная ниже) будет тензором. Как показано в задаче 1, более привычное определение Ампера, обычно используемое в классической макроскопической электродинамике, эквивалентно определению (31.1).

[2]) Как мы увидим ниже, при достижимых магнитных полях зависимость M от H обычно очень точно следует линейному закону; в этом случае определение χ принимает вид $\chi = M/H$. Отметим также, что χ — безразмерная величина (в единицах СГС), поскольку H^2 имеет размерность энергии, деленной на объем.

[3]) Равное механической работе, совершаемой над образцом при постоянной температуре.

[4]) Мы считаем поле направленным по оси z, а образец перемещаем вдоль оси x.

РАСЧЕТ АТОМНЫХ ВОСПРИИМЧИВОСТЕЙ. ОБЩАЯ ФОРМУЛИРОВКА

Если ион (или атом) находится в однородном магнитном поле, то описывающий его гамильтониан претерпевает следующие основные изменения [1]).

1. В выражении для полной кинетической энергии электронов $T_0 = \Sigma p_i^2/2m$ импульс каждого электрона (с зарядом $-e$) преобразуется следующим образом [2]):

$$\mathbf{p}_i \to \mathbf{p}_i + \frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r}_i), \tag{31.9}$$

где $\mathbf{A}$ — векторный потенциал. В этой главе мы выбираем $\mathbf{A}$ в однородном поле $\mathbf{H}$ в виде

$$\mathbf{A} = -\frac{1}{2}\mathbf{r}\times\mathbf{H}, \tag{31.10}$$

так что выполняются оба условия:

$$\mathbf{H} = \nabla\times\mathbf{A} \quad \text{и} \quad \nabla\cdot\mathbf{A} = 0. \tag{31.11}$$

2. В гамильтониан должна быть включена энергия взаимодействия спина $\mathbf{s}^i = {}^1/_2\boldsymbol{\sigma}_i$ каждого из электронов с полем [3])

$$\Delta\mathscr{H} = g_0\mu_B H \mathrm{S}_z \quad \left(\mathrm{S}_z = \sum_i \mathrm{s}_z^i\right). \tag{31.12}$$

Здесь μ_B — *магнетон Бора*, определяемый как

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} = 0{,}927\cdot10^{-20}\ \text{эрг/Гс} = 0{,}579\cdot10^{-8}\ \text{эВ/Гс}, \tag{31.13}$$

---

[1]) Отметим следующие изменения, которые обычно не принимаются во внимание. Почти всегда пренебрегают влиянием магнитного поля на поступательное движение *иона*, т. е. не совершают преобразования (31.9) оператора импульса, описывающего атомное ядро. Кроме того, не рассматривают взаимодействия ядерных спинов с полем, энергия которого описывается выражением, аналогичным (31.12); исключение составляют только случаи, когда эффекты, связанные с ядерными спинами, представляют особый интерес (как, например, в экспериментах по магнитному резонансу). В обоих случаях упрощения оправданы тем, что ядра имеют значительно большую массу, и поэтому ядерный вклад в магнитный момент твердого тела примерно в 10^6—10^8 раз меньше электронного. И наконец, преобразование (31.9) операторов импульса, которые входят в члены, описывающие спин-орбитальное взаимодействие, приводит к поправкам, малым по сравнению с энергией непосредственного взаимодействия спина электрона с магнитным полем, поэтому такое преобразование также обычно не проводят.

[2]) В чисто классической теории (если считать существование спина электрона квантовым явлением) влияние поля сводилось бы только к такому изменению импульса. Используя классическую статистическую механику, легко показать, что намагниченность при термодинамическом равновесии обращается в нуль (теорема Бора — ван Левен), так как сумма в определении свободной энергии переходит в интеграл по $6N$-мерному фазовому пространству системы N электронов:

$$e^{-\beta F} = \int \prod_{i=1}^{N} d\mathbf{p}_i\, d\mathbf{r}_i \exp\left[-\beta H(\mathbf{r}_1, \ldots, \mathbf{r}_N;\ \mathbf{p}_1, \ldots, \mathbf{p}_N)\right].$$

Поскольку магнитное поле входит в формулу *только* в виде выражения $\mathbf{p}_i + e\mathbf{A}(\mathbf{r}_i)/c$, его можно полностью исключить путем сдвига начала отсчета импульса (интегралы берутся в пределах от $-\infty$ до ∞, поэтому такой сдвиг их не меняет). Но если F не зависит от H, то намагниченность, пропорциональная $\partial F/\partial H$, обращается в нуль. Поэтому для объяснения любого магнитного явления с самого начала требуется квантовая теория.

[3]) В магнитных задачах мы пользуемся обозначением $\mathscr{H}$ для гамильтониана, чтобы избежать путаницы с магнитным полем H. Мы используем также безразмерные спины (имеющие целые или полуцелые значения), так что спиновый момент равен умноженному на $\hbar$ спину.

а g_0 — электронный *g-фактор*

$$g_0 = 2\left[1 + \frac{\alpha}{2\pi} + O(\alpha^2) + \ldots\right] = 2{,}0023, \quad \alpha = \frac{e^2}{\hbar c}\Big| \approx \frac{1}{137}, \tag{31.14}$$

который, если учесть ту точность, с которой измеряется большинство представляющих интерес характеристик твердого тела, можно считать просто равным 2.

В результате преобразования (31.9) оператор полной кинетической энергии электронов принимает вид

$$T = \frac{1}{2m}\sum_i \left[\mathbf{p}_i + \frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r}_i)\right]^2 = \frac{1}{2m}\sum_i \left(\mathbf{p}_i - \frac{e}{2c}\mathbf{r}_i \times \mathbf{H}\right)^2. \tag{31.15}$$

Формулу (31.15) можно представить в виде

$$T = T_0 + \mu_B \mathsf{L}\cdot\mathbf{H} + \frac{e^2}{8mc^2}H^2\sum_i (x_i^2 + y_i^2), \tag{31.16}$$

где L — суммарный орбитальный момент электронов [1])

$$\hbar\mathsf{L} = \sum_i \mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i. \tag{31.17}$$

Объединяя (31.12) и (31.16), получаем, что зависимость от поля определяется следующими членами в гамильтониане:

$$\Delta\mathscr{H} = \mu_B(\mathsf{L} + g_0\mathsf{S})\cdot\mathbf{H} + \frac{e^2}{8mc^2}H^2\sum_i (x_i^2 + y_i^2). \tag{31.18}$$

Как мы увидим ниже, изменение энергии (31.18) даже при максимальных полях, получаемых в настоящее время в лабораториях, оказывается обычно малым по сравнению с энергиями атомных возбуждений. Поэтому сдвиг энергетических уровней в поле можно рассчитывать с помощью обычной теории возмущений. Для вычисления восприимчивости, т. е. второй производной по полю, необходимо учесть члены вплоть до второго порядка по H; следовательно, нужно воспользоваться широко известной формулой теории возмущений, включающей члены второго порядка [2]):

$$E_n \to E_n + \Delta E_n; \quad \Delta E_n = \langle n|\Delta\mathscr{H}|n\rangle + \sum_{n'\neq n}\frac{|\langle n|\Delta\mathscr{H}|n'\rangle|^2}{E_n - E'_n}. \tag{31.19}$$

Подставляя (31.18) в (31.19) и учитывая только линейные и квадратичные по H члены, находим, что с точностью до членов второго порядка [1])

$$\boxed{\Delta E_n = \mu_B\mathbf{H}\cdot\langle n|\mathsf{L} + g_0\mathsf{S}|n\rangle + \sum_{n'\neq n}\frac{|\langle n|\mu_B\mathbf{H}\cdot(\mathsf{L}+g_0\mathsf{S})|n'\rangle|^2}{E_n - E'_n} + \frac{e^2}{8mc^2}H^2\left\langle n\left|\sum_i (x_i^2 + y_i^2)\right|n\right\rangle.} \tag{31.20}$$

---

[1]) Мы измеряем L в таких же безразмерных единицах, как и спин, так что каждая компонента орбитального момента L имеет целочисленные собственные значения, а орбитальный момент, измеряемый в обычных единицах, есть $\hbar\mathsf{L}$. Операторы углового момента обозначены жирным рубленым шрифтом. Отметим, что под L мы понимаем векторный оператор с компонентами L_x, L_y и L_z. (Аналогичные замечания относятся к оператору спина S и к оператору полного углового момента J.)

[2]) См. гл. 8 в книге [1]. Отметим, что если n-й уровень вырожден, как это часто имеет место, то состояния n должны быть выбраны так, чтобы диагонализовать $\Delta\mathscr{H}$ в подпространстве вырожденных состояний. Как мы увидим ниже, это сделать нетрудно.

[3]) Величина e^2/mc^2 может быть записана как $\alpha^2 a_0$.

Выражение (31.20) лежит в основе теоретического описания восприимчивости отдельных атомов, ионов и молекул. На нем базируется также теория восприимчивости ионных и молекулярных кристаллов, т. е. тех твердых тел, которые могут быть представлены как совокупность слабо деформированных свободных ионов. В этих случаях восприимчивость вычисляется посредством суммирования вкладов отдельных ионов.

Прежде чем применять формулу (31.20) для расчета конкретных случаев, отметим, что член, линейный по H, почти всегда будет основным, даже при очень сильных полях ($\sim 10^4$ Гс), если, конечно, он не обращается тождественно в нуль (как это иногда случается). Если он не обращается в нуль, то матричный элемент $\langle n \mid \mathsf{L}_z + g_0 \mathsf{S}_z \mid n \rangle$ будет порядка единицы, так что

$$\mu_B \mathbf{H} \cdot \langle n \mid (\mathsf{L} + g_0 \mathsf{S}) \mid n \rangle = O(\mu_B H) \sim \frac{\hbar e H}{mc} \sim \hbar \omega_c, \tag{31.21}$$

При H порядка 10^4 Гс эта энергия имеет величину порядка 10^{-4} эВ (таким образом подтверждается сделанное ранее предположение о том, что сдвиги энергетических уровней малы). Чтобы оценить величину последнего члена в $\Delta\mathscr{H}$, отметим, что $\langle n \mid (x_i^2 + y_i^2) \mid n \rangle$ имеет порядок квадрата типичного атомного размера, поэтому

$$\frac{e^2}{8mc^2} H^2 \left\langle n \left| \sum_i (x_i^2 + y_i^2) \right| n \right\rangle = O\left[\left(\frac{eH}{mc} \right)^2 m a_0^2 \right] \approx \hbar \omega_c \left(\frac{\hbar \omega_c}{e^2/a_0} \right). \tag{31.22}$$

Поскольку $e^2/a_0 \approx 27$ эВ, член (31.22) меньше линейного члена (31.21) примерно в 10^5 раз даже в сильных полях, достигающих 10^4 Гс. Можно показать, что второй член в (31.20) также меньше первого (их отношение — величина порядка $\hbar\omega_c/\Delta$, где $\Delta = \min \mid E_n - E_{n'} \mid$ — типичная энергия атомного возбуждения). В большинстве случаев значение Δ достаточно велико, чтобы отношение $\hbar\omega_c/\Delta$ можно было считать весьма малым.

ВОСПРИИМЧИВОСТЬ ДИЭЛЕКТРИКОВ С ПОЛНОСТЬЮ ЗАПОЛНЕННЫМИ АТОМНЫМИ ОБОЛОЧКАМИ. ЛАРМОРОВСКИЙ ДИАМАГНЕТИЗМ

Проще всего применить полученные выше результаты к твердым телам, состоящим из ионов [1]) с полностью заполненными электронными оболочками. У такого иона в основном состоянии $|0\rangle$ спин и орбитальный момент равны нулю [2]):

$$\mathsf{J} \mid 0 \rangle = \mathsf{L} \mid 0 \rangle = \mathsf{S} \mid 0 \rangle = 0. \tag{31.23}$$

Следовательно, изменение энергии основного состояния под действием поля возникает только за счет третьего члена в (31.20) [3])

$$\Delta E_0 = \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \left\langle 0 \left| \sum_i (x_i^2 + y_i^2) \right| 0 \right\rangle = \frac{e^2}{12mc^2} H^2 \left\langle 0 \left| \sum r_i^2 \right| 0 \right\rangle. \tag{31.24}$$

[1]) Как и в предыдущих главах, мы будем продолжать использовать термин «ион» для обозначения как ионов, так и атомов. Атом — это ион с нулевым зарядом.

[2]) Такой результат связан с тем, что волновая функция основного состояния иона с заполненными оболочками сферически-симметрична. Указанное свойство является также одним из наиболее очевидных следствий правил Хунда (см. ниже).

[3]) Последнее равенство в (31.24) обусловлено сферической симметрией иона с заполненными оболочками:

$$\langle 0 \mid \sum x_i^2 \mid 0 \rangle = \langle 0 \mid \sum y_i^2 \mid 0 \rangle = \langle 0 \mid \sum z_i^2 \mid 0 \rangle = \frac{1}{3} \langle 0 \mid \sum r_i^2 \mid 0 \rangle.$$

Таблица 31.1

Молярные восприимчивости атомов инертных газов и ионов в щелочно-галоидных соединениях [a])

Элемент	Восприимчивость	Элемент	Восприимчивость	Элемент	Восприимчивость
		He	−1,9	Li^+	−0,7
F^-	−9,4	Ne	−7,2	Na^+	−6,1
Cl^-	−24,2	Ar	−19,4	K^+	−14,6
Br^-	−34,5	Kr	−28	Rb^+	−22,0
I^-	−50,6	Xe	−43	Cs^+	−35,1

[a]) В единицах 10^{-6} см³/моль. Ионы каждого горизонтального ряда имеют одну и ту же электронную конфигурацию.
Данные взяты из книги [2].

Если при термодинамическом равновесии вероятность обнаружить ион в каком-либо состоянии, отличном от основного, пренебрежимо мала (это условие выполняется практически при всех не очень высоких температурах), то восприимчивость твердого тела, состоящего из N таких ионов, определяется выражением

$$\chi = -\frac{N}{V}\frac{\partial^2 \Delta E_0}{\partial H^2} = -\frac{e^2}{6mc^2}\frac{N}{V}\langle 0 | \sum_i r_i^2 | 0\rangle. \qquad (31.25)$$

Это — *ларморовская диамагнитная восприимчивость* [1]). Термином *диамагнетизм* пользуются в тех случаях, когда восприимчивость отрицательна, т. е. наведенный магнитный момент направлен против поля.

Выражение (31.2^F) можно использовать для описания отклика на внешнее поле инертных газов в твердом состоянии и простых ионных кристаллов, например щелочно-галоидных, поскольку в этих твердых телах ионы очень слабо деформируются под влиянием кристаллического окружения. Действительно, в щелочно-галоидных кристаллах восприимчивость с точностью до нескольких процентов можно представить как сумму восприимчивостей отдельных положительных и отрицательных ионов. Эти ионные восприимчивости позволяют также довольно точно определить вклад щелочно-галоидных соединений в восприимчивость их растворов.

Обычно приводят молярные восприимчивости, определяемые намагниченностью грамм-молекулы, а не кубического сантиметра вещества. Следовательно, величина χ^{molar} равна восприимчивости χ, умноженной на объем грамм-молекулы, $N_A/[N/V]$, где N_A — число Авогадро. Принято также использовать средний квадрат радиуса иона, определяемый как

$$\langle r^2\rangle = \frac{1}{Z_i}\sum \langle 0 | r_i^2 | 0\rangle, \qquad (31.26)$$

где Z_i — полное число электронов данного иона. Таким образом, молярную восприимчивость можно записать в виде

$$\chi^{\text{molar}} = -Z_i N_A \frac{e^2}{6mc^2}\langle r^2\rangle = -Z_i\left(\frac{e^2}{\hbar c}\right)^2 \frac{N_A a_0^3}{6}\langle (r/a_0)\rangle^2. \qquad (31.27)$$

Поскольку $a_0 = 0{,}529$ Å, $e^2/\hbar c = 1/137$, а $N_A = 0{,}6022\cdot 10^{24}$, имеем

$$\chi^{\text{molar}} = -0{,}79 Z_i \cdot 10^{-6}\langle (r/a_0)^2\rangle \text{ см}^3/\text{моль}. \qquad (31.28)$$

Величина $\langle (r/a_0)^2\rangle$ имеет порядок единицы, как и число грамм-молекул в 1 см³ [на которое следует умножить молярную восприимчивость, чтобы получить

[1]) Ее часто называют также восприимчивостью Ланжевена.

безразмерную восприимчивость (31.6)]. Мы видим, что типичные значения диамагнитной восприимчивости порядка 10^{-5}, т. е. намагниченность M значительно меньше поля H.

Молярные восприимчивости инертных газов и ионов щелочно-галоидных соединений приведены в табл. 31.1.

Если твердое тело содержит ионы с незаполненными электронными оболочками, то его магнитное поведение оказывается совершенно иным. Прежде чем применять общий результат (31.20) к этому случаю, нам необходимо рассмотреть основные факты, касающиеся низколежащих состояний таких ионов.

ОСНОВНОЕ СОСТОЯНИЕ ИОНОВ С ЧАСТИЧНО ЗАПОЛНЕННЫМИ ОБОЛОЧКАМИ. ПРАВИЛА ХУНДА

Рассмотрим свободный [1]) атом или ион, у которого все электронные оболочки, кроме одной, или полностью заполнены, или совершенно пусты, причем одноэлектронные уровни этой единственной оболочки характеризуются орбитальным моментом l. Поскольку при данном l проекция l_z может иметь $2l+1$ значений (l, $l-1$, $l-2$, ..., $-l$), а каждому l_z отвечают два возможных направления спина, то в такой оболочке имеется $2(2l+1)$ одноэлектронных уровней. Пусть n — число электронов в оболочке, причем $0 < n < 2(2l+1)$. Если бы электроны не взаимодействовали друг с другом, основное состояние иона было бы вырожденным, так как имеется много способов размещения n электронов на уровнях, число которых превышает n. Однако кулоновское взаимодействие между электронами и спин-орбитальное взаимодействие в значительной степени снимают это вырождение (хотя, вообще говоря, не полностью). Если не рассматривать наиболее тяжелые ионы (где очень сильно спин-орбитальное взаимодействие), то после снятия вырождения наиболее низколежащие уровни могут быть описаны простой системой правил, справедливость которых подтверждается как довольно сложными расчетами, так и анализом атомных спектров. Мы просто сформулируем эти правила, поскольку их связь с магнитными свойствами твердых тел интересует нас больше, чем их строгое обоснование [2]).

1. ***Связь Рассела — Саундерса.*** С хорошей точностью [3]) можно считать, что гамильтониан атома или иона коммутирует с операторами суммарного спинового и орбитального моментов, S и L, а также с оператором полного момента, $\mathsf{J} = \mathsf{L} + \mathsf{S}$. Поэтому состояния иона могут быть описаны квантовыми числами L, L_z, S, S_z, J, J_z, отвечающими собственным состояниям операторов L^2, L_z, S^2, S_z, J^2, J_z с собственными значениями, соответственно равными $L(L+1)$, L_z, $S(S+1)$, S_z, $J(J+1)$, J_z. Поскольку для заполненных оболочек значения спинового, орбитального и полного момента равны нулю, указанные квантовые числа описывают электронную конфигурацию не только частично заполненной оболочки, но и всего иона в целом.

---

[1]) На стр. 272—275 мы обсудим, как меняется поведение свободного атома или иона под влиянием кристаллического окружения.

[2]) Эти правила обсуждаются в большинстве учебников по квантовой механике. См., например, книгу Ландау и Лифшица [3].

[3]) Полный момент J всегда является хорошим квантовым числом для атома или иона, а L и S — хорошие квантовые числа, только если спин-орбитальное взаимодействие несущественно.

2. ***Первое правило Хунда.*** Из множества состояний, которые можно образовать, размещая n электронов по $2(2l+1)$ уровням, наинизшей энергией обладает состояние с максимальным значением суммарного спина S, допускаемым принципом Паули. Чтобы найти, каково это значение, отметим, что максимальное значение спина S равно максимальной величине компоненты спина S_z. Если $n \leqslant 2l+1$, то все электроны могут иметь параллельные спины, занимая уровни с разными значениями l_z; при этом ни на каком из уровней не окажется более одного электрона. Поэтому $S = {}^1/_2 n$, если $n \leqslant 2l+1$. При $n = 2l+1$ спин S имеет максимально возможное значение $l + {}^1/_2$. Если число электронов становится больше $2l+1$, то, согласно принципу Паули, дополнительные электроны должны иметь спины, антипараллельные спинам первых $2l+1$ электронов; следовательно, добавление каждого электрона после $(2l+1)$-го приводит к уменьшению S на ${}^1/_2$.

3. ***Второе правило Хунда.*** Суммарный орбитальный момент L наинизших состояний имеет максимальное значение, допускаемое первым правилом Хунда и принципом Паули. Чтобы определить это значение, заметим, что оно совпадает с максимальной величиной L_z. Поэтому первый электрон в оболочке занимает уровень с максимальным значением $|l_z|$, равным l. Следующий за ним электрон должен, согласно правилу 2, иметь такой же спин, как и первый, поэтому в силу принципа Паули он не может обладать тем же значением l_z. Наибольшее значение орбитального момента, которое он может иметь, есть $|l_z| = l-1$; при этом суммарный орбитальный момент L равен $l + (l-1) = 2l-1$. Если оболочка заполнена меньше чем наполовину, то, проводя аналогичные рассуждения, получаем, что $L = l + (l-1) + \ldots + [l - (n-1)]$. Когда оболочка заполнена в точности наполовину, должны быть использованы все значения l_z, и, следовательно, $L = 0$. Вторая половина оболочки заполняется электронами с противоположно направленными спинами и поэтому в соответствии с принципом Паули L может пройти ту же последовательность значений, что и при заполнении первой половины.

4. ***Третье правило Хунда.*** Первые два правила определяют значения L и S в состоянии с наинизшей энергией. Всего получается $(2L+1)(2S+1)$ возможных состояний. Можно провести их дальнейшую классификацию в соответствии с полным моментом J, который, согласно основным правилам сложения моментов, может принимать все целые значения, лежащие между $|L-S|$ и $L+S$. Вырождение совокупности $(2L+1)(2S+1)$ состояний снимается благодаря спин-орбитальному взаимодействию, которое в пределах этой совокупности может быть описано членом в гамильтониане, имеющим простой вид: $\lambda(\mathbf{L}\cdot\mathbf{S})$. За счет спин-орбитального взаимодействия при $\lambda<0$ становится выгодным состояние с максимальным значением J (орбитальный момент параллелен спиновому), а при $\lambda>0$ — состояние с минимальным значением J (орбитальный момент антипараллелен спиновому). Оказывается, что параметр λ положителен для оболочек, заполненных менее чем наполовину, и отрицателен для оболочек, заполненных более чем наполовину. В результате состояния с наименьшей энергией характеризуются следующими значениями J:

$$J = |L-S|, \qquad n \leqslant (2l+1), \tag{31.29}$$

$$J = L+S, \qquad n \geqslant (2l+1).$$

В магнитных задачах обычно имеют дело только с совокупностью $(2L+1)(2S+1)$ состояний, определяемых двумя первыми правилами Хунда;

Таблица 31.2

Основные состояния ионов с частично заполненными d- и f-оболочками, найденные по правилам Хунда [a])

d-оболочка ($l=2$)									
n	$l_z=2$	1	0	−1	−2	S	$L=\lvert\sum l_z\rvert$	J	Обозначение
1	↓					$^1/_2$	2	$^3/_2$	$^2D_{3/2}$
2	↓	↓				1	3	2	$^3F_2$
3	↓	↓	↓			$^3/_2$	3	$^3/_2$	$^4F_{3/2}$
4	↓	↓	↓	↓		2	2	0	$^5D_0$
5	↓	↓	↓	↓	↓	$^5/_2$	0	$^5/_2$	$^6S_{5/2}$
6	↓↑	↑	↑	↑	↑	2	2	4	$^5D_4$
7	↓↑	↓↑	↑	↑	↑	$^3/_2$	3	$^9/_2$	$^4F_{9/2}$
8	↓↑	↓↑	↓↑	↑	↑	1	3	4	$^3F_4$
9	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↑	$^1/_2$	2	$^5/_2$	$^2D_{5/2}$
10	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	0	0	0	$^1S_0$

$J=|L-S|$ (строки 1–3); $J=L+S$ (строки 6–9)

f-оболочка ($l=3$)										
n	$l_z=3$	2	1	0	−1	−2	−3	S	$L=\lvert\sum l_z\rvert$	J	Обозначение
1	↓							$^1/_2$	3	$^5/_2$	$^2F_{5/2}$
2	↓	↓						1	5	4	$^3H_4$
3	↓	↓	↓					$^3/_2$	6	$^9/_2$	$^4I_{9/2}$
4	↓	↓	↓	↓				2	6	4	$^5I_4$
5	↓	↓	↓	↓	↓			$^5/_2$	5	$^5/_2$	$^6H_{5/2}$
6	↓	↓	↓	↓	↓	↓		3	3	0	$^7F_0$
7	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	$^7/_2$	0	$^7/_2$	$^8S_{7/2}$
8	↓↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	3	3	6	$^7F_6$
9	↓↑	↓↑	↑	↑	↑	↑	↑	$^5/_2$	5	$^{15}/_2$	$^6H_{15/2}$
10	↓↑	↓↑	↓↑	↑	↑	↑	↑	2	6	8	$^5I_8$
11	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↑	↑	↑	$^3/_2$	6	$^{15}/_2$	$^4I_{15/2}$
12	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↑	↑	1	5	6	$^3H_6$
13	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↑	$^1/_2$	3	$^7/_2$	$^2F_{7/2}$
14	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	0	0	0	$^1S_0$

$J=|L-S|$ (строки 1–6); $J=L+S$ (строки 8–14)

[a]) ↑ = спин $^1/_2$; ↓ = спин $-^1/_2$.

энергии других состояний столь велики, что они не представляют интереса. Более того, часто достаточно рассмотреть только $2J+1$ низших состояния, определяемых третьим правилом.

Эти правила, как оказывается, легче применять, чем это можно было бы предположить, исходя из их описания; действительно, при нахождении наиназ-

шего J-мультиплета (называемого *термом*) для ионов в твердом теле приходится, по сути дела, сталкиваться только с 22 случаями, представляющими интерес: от 1 до 9 электронов могут находиться на d-оболочке ($l=2$) и от 1 до 13 — на f-оболочке ($l=3$) [1]. По исторически сложившейся, но неудачной традиции основной мультиплет в этих случаях не описывается просто тройкой чисел S, L, J. Вместо этого орбитальный момент L обозначается буквой согласно освященному временем спектроскопическому коду:

$$\begin{aligned} L &= 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6, \\ X &= S \quad P \quad D \quad F \quad G \quad H \quad I. \end{aligned} \tag{31.30}$$

Значение спина задается с помощью числа $2S+1$ (называемого мультиплетностью), которое записывается перед буквой как верхний индекс, и только для J пишется непосредственно его значение в виде нижнего индекса справа. Итак, наинизший J-мультиплет обозначается символом ${}^{(2S+1)}X_J$.

Случаи, представляющие наибольший интерес при изучении магнитных свойств твердых тел, приведены в табл. 31.2.

ВОСПРИИМЧИВОСТЬ ДИЭЛЕКТРИКОВ, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ С ЧАСТИЧНО ЗАПОЛНЕННОЙ ОБОЛОЧКОЙ. ПАРАМАГНЕТИЗМ

Следует различать два случая.

1. Если оболочка характеризуется значением $J=0$ (как это имеет место для оболочек, которые содержат на один электрон меньше, чем наполовину заполненные), то основное состояние не вырождено (как и в случае заполненной оболочки) и линейный член в формуле (31.20), описывающей смещение энергетических уровней, обращается в нуль [2]). Однако (в противоположность случаю заполненной оболочки) второй член в (31.20) не должен обращаться в нуль, и изменение энергии основного состояния под действием поля дается выражением

$$\Delta E_0 = \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \left\langle 0 \left| \sum_i (x_i^2 + y_i^2) \right| 0 \right\rangle - \sum_n \frac{|\langle 0 | \mu_B \mathbf{H} \cdot (\mathbf{L} + g_0 \mathbf{S}) | n \rangle|^2}{E_n - E_0}. \tag{31.31}$$

Если в твердом теле на единицу объема приходится N/V таких ионов, то восприимчивость равна

$$\begin{aligned} \chi &= -\frac{N}{V} \frac{\partial^2 E_0}{\partial H^2} = \\ &= -\frac{N}{V} \left[\frac{e^2}{4mc^2} \left\langle 0 \left| \sum_i (x_i^2 + y_i^2) \right| 0 \right\rangle - 2\mu_B^2 \sum_n \frac{|\langle 0 | \mathsf{L}_z - g_0 \mathbf{S}_z | n \rangle|^2}{E_n - E_0} \right]. \end{aligned} \tag{31.32}$$

Первый член представляет собой рассмотренную выше ларморовскую диамагнитную восприимчивость. Знак второго члена противоположен знаку пер-

---

[1]) Частично заполненные p-оболочки, содержащие валентные электроны, в твердых телах всегда размываются в зоны. Поэтому конфигурацию находящихся на них электронов никак нельзя считать небольшим видоизменением конфигурации, характерной для свободного атома, и рассмотрение, проводимое в этой главе, к ним не применимо.

[2]) Как показано в задаче 4, это обусловлено симметрией состояний с $J=0$.

вого (поскольку энергия возбужденных состояний заведомо больше энергии основного). Следовательно, этот член способствует ориентации магнитных моментов по полю; подобное поведение носит название *парамагнетизма*. Такая парамагнитная поправка к ларморовской диамагнитной восприимчивости называется *парамагнетизмом Ван Флека* [1]). Магнитное поведение ионов, в оболочке которых содержится на один электрон меньше, чем в наполовину заполненной, определяется соотношением между ларморовским диамагнетизмом и парамагнетизмом Ван Флека *при условии*, что в термодинамическом равновесии вероятность заполнения всех состояний, кроме основного, мала, и, следовательно, свободная энергия просто совпадает с энергией основного состояния. Однако во многих подобных случаях энергия J-мультиплета, следующего за низшим, достаточно близка к энергии основного состояния с $J = 0$. Тогда этот мультиплет будет давать заметный вклад в свободную энергию (а значит, и в восприимчивость), и χ описывается формулой, более сложной, чем (31.32).

2. Рассмотрим оболочку с $J \neq 0$ (что имеет место для всех оболочек, кроме целиком заполненной или содержащей на один электрон меньше, чем наполовину заполненная). В этом случае первый член в (31.20) не обращается в нуль и, как мы указывали выше, будет настолько велик, что двумя другими членами можно пренебречь. При этом основное состояние в нулевом поле $(2J + 1)$-кратно вырождено, и мы сталкиваемся с задачей вычисления и диагонализации $(2J + 1)$-мерной квадратной матрицы [2]):

$$\langle JLSJ_z | (\mathsf{L}_z + g_0 \mathsf{S}_z) | JLSJ_z' \rangle; \qquad J_z,\ J_z' = -J,\ \ldots,\ J. \tag{31.33}$$

Решение задачи упрощается, если использовать теорему (Вигнера — Эккарта) [3]), согласно которой матричные элементы любого векторного оператора в $(2J + 1)$-мерном пространстве собственных функций операторов J^2 и J_z при заданном значении J пропорциональны матричным элементам оператора J. Отсюда

$$\langle JLSJ_z | (\mathsf{L} + g_0 \mathsf{S}) | JLSJ_z' \rangle = g(JLS) \langle JLSJ_z | \mathsf{J} | JLSJ_z' \rangle. \tag{31.34}$$

Важное свойство этого результата заключается в том, что коэффициент пропорциональности $g(JLS)$ не зависит от J_z и J_z'.

В частности, поскольку матричные элементы оператора J_z имеют вид

$$\langle JLSJ_z | \mathsf{J}_z | JLSJ_z' \rangle = J_z \delta_{J_z, J_z'}, \tag{31.35}$$

из соотношения (31.34) следует, что

$$\langle JLSJ_z | (\mathsf{L}_z + g_0 \mathsf{S}_z) | JLSJ_z' \rangle = g(JLS) J_z \delta_{J_z, J_z'}. \tag{31.36}$$

Таким образом, задача на собственные значения оказывается решенной, т. е. для состояний с определенными значениями J_z матрица уже диагональна, и, следовательно, $(2J + 1)$-кратно вырожденное основное состояние расщепляется на состояния с определенными значениями J_z, разделенные одинаковыми энергетическими интервалами, равными $g(JLS)\mu_B H$.

---

[1]) Парамагнетизм Ван Флека возникает и в том случае, когда мы имеем дело с молекулами с гораздо более сложной структурой, чем у рассматриваемых здесь отдельных ионов.

[2]) См. примечание 2 на стр. 262.

[3]) Ее доказательство имеется, например, в книге [4].

Значение коэффициента $g(JLS)$ (называемого g-фактором Ланде) легко вычисляется (см. приложение Р):

$$g(JLS)=\frac{1}{2}(g_0+1)-\frac{1}{2}(g_0-1)\,\frac{L(L+1)-S(S+1)}{J(J+1)}, \qquad (31.37)$$

или, положив электронный g-фактор g_0 в точности равным 2:

$$g(JLS)=\frac{3}{2}+\frac{1}{2}\left[\frac{S(S+1)-L(L+1)}{J(J+1)}\right]. \qquad (31.38)$$

Иногда формулу (31.34), которая допускает следующую эквивалентную запись:

$$\langle JLSJ_z|(\mathsf{L}+g_0\mathsf{S})|JLSJ_z^*\rangle=\langle JLSJ_z|g(JLS)\,\mathsf{J}|JLSJ_z^*\rangle, \qquad (31.39)$$

представляют в операторной форме:

$$\mathsf{L}+g_0\mathsf{S}=g(JLS)\,\mathsf{J}. \qquad (31.40)$$

Мы подчеркиваем, что это соотношение справедливо только в пределах $(2J+1)$-мерного множества состояний, которые образуют вырожденное основное состояние атома в нулевом поле; иными словами, соотношение (31.40) имеет смысл только для матричных элементов перехода между состояниями с одинаковыми J, L и S. Если расстояние между основным и первым возбужденным мультиплетами велико по сравнению с k_BT (что часто имеет место), то заметный вклад в свободную энергию вносят только $(2J+1)$ состояний основного мультиплета. В этом (и только в этом) случае можно, исходя из соотношения (31.40), считать, что первый член в выражении (31.20) отражает взаимодействие типа $(-\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{H})$ магнитного момента, пропорционального полному угловому моменту иона, с полем [1]), причем

$$\boldsymbol{\mu}=-g(JLS)\,\mu_B\mathsf{J}. \qquad (31.41)$$

Из-за того, что в отсутствие поля основное состояние вырождено, ни в коем случае нельзя вычислять восприимчивость, приравнивая свободную энергию энергии основного состояния (как мы делали в случае невырожденных оболочек с $J=0$), поскольку при стремящемся к нулю поле расщепление $(2J+1)$ низколежащих состояний будет мало по сравнению с k_BT. Поэтому, чтобы найти восприимчивость, мы должны провести дополнительные статистико-механические вычисления.

НАМАГНИЧЕННОСТЬ СОВОКУПНОСТИ ОДИНАКОВЫХ ИОНОВ С УГЛОВЫМ МОМЕНТОМ J. ЗАКОН КЮРИ

Если вероятность теплового возбуждения имеет заметную величину только для $2J+1$ наинизших состояний, то свободная энергия (31.5) определяется выражением

$$e^{-\beta F}=\sum_{J_z=-J}^{J}e^{-\beta\gamma HJ_z},\quad \gamma=g(JLS)\,\mu_B,\quad \beta=\frac{1}{k_BT}. \qquad (31.42)$$

---

[1]) *Следовательно, в пределах основного мультиплета энергия иона в поле* $\mathbf{H}$ определяется оператором $-\boldsymbol{\mu}\cdot\mathbf{H}$. Это очень простой пример спинового гамильтониана (см. стр. 294—296).

Геометрическая прогрессия легко суммируется; в результате имеем

$$e^{-\beta F}=\frac{e^{\beta\gamma H(J+1/2)}-e^{-\beta\gamma H(J+1/2)}}{e^{\beta\gamma H/2}-e^{-\beta\gamma H/2}}. \tag{31.43}$$

Из выражения (31.4) получаем, что намагниченность N таких ионов в объеме V есть

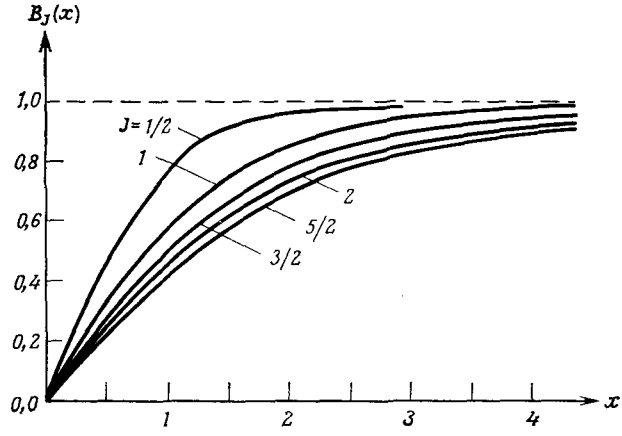
$$M=-\frac{N}{V}\frac{\partial F}{\partial H}=\frac{N}{V}\gamma J B_J(\beta\gamma J H), \tag{31.44}$$

где *функция Бриллюэна* $B_J(x)$ определяется следующим образом:

$$B_J(x)=\frac{2J+1}{2J}\operatorname{cth}\frac{2J+1}{2J}x-\frac{1}{2J}\operatorname{cth}\frac{1}{2J}x. \tag{31.45}$$

Поведение этой функции при нескольких значениях J изображено на фиг. 31.1.

Отметим, что если при фиксированном H температура $T\to 0$, то $M\to (N/V)\gamma J$, т. е. моменты всех ионов оказываются выстроенными точно по по-



Фиг. 31.1. Функция Бриллюэна $B_J(x)$ при различных значениях J.

лю; при этом $|J_z|$ имеет максимальное значение (или, иначе говоря, «значение насыщения»), равное J. Этот случай реализуется только при $k_BT\ll\gamma H$; однако, поскольку в поле, равном 10^4 Гс, величина $\gamma H/k_B\approx\hbar\omega_c/k_B$ составляет примерно 1 К, обычно приходится иметь дело с противоположным предельным случаем, если речь не идет о сверхнизких температурах и сверхсильных полях.

При $\gamma H\ll k_BT$ можно произвести разложение по малому параметру x:

$$\operatorname{cth}x\approx\frac{1}{x}+\frac{1}{3}x+O(x^3),\quad B_J(x)\approx\frac{J+1}{3J}x+O(x^3), \tag{31.46}$$

что дает

$$\boxed{\chi=\frac{N}{V}\frac{(g\mu_B)^2}{3}\frac{J(J+1)}{k_BT}\quad(k_BT\gg g\mu_BH),} \tag{31.47}$$

или иначе

$$\chi^{\text{molar}}=N_A\frac{(g\mu_B)^2}{3}\frac{J(J+1)}{k_BT}. \tag{31.48}$$

Изменение восприимчивости, обратно пропорциональное температуре, называется законом Кюри. Он описывает парамагнитную систему с «постоянны

ми моментами», причем магнитное поле способствует их упорядочению, а тепловое движение препятствует ему. Хотя условие применимости закона Кюри $k_BT \gg g\mu_B H$ выполняется в широчайшем интервале полей и температур, важно не забывать, что этот «закон» справедлив только при указанном ограничении [1]).

Парамагнитная восприимчивость (31.47) при комнатной температуре примерно в 500 раз больше не зависящей от температуры ларморовской диамагнитной восприимчивости (31.25) (см. задачу 7). Следовательно, если имеется ион с частично заполненной оболочкой, для которой $J \neq 0$, то эта оболочка вносит в полную восприимчивость вклад, во много раз превышающий диамагнитный вклад остальных (заполненных) оболочек. Согласно проведенной нами оценке, диамагнитные восприимчивости имеют порядок 10^{-5} (стр. 265), откуда следует, что парамагнитная восприимчивость при комнатной температуре должна быть порядка $10^{-2} - 10^{-3}$.

ЗАКОН КЮРИ ДЛЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Рассмотрим теперь вопрос о том, в какой мере изложенная выше теория парамагнетизма свободных ионов применима для описания поведения ионов, входящих в состав твердого тела.

Было обнаружено, что для диэлектрических кристаллов, содержащих редкоземельные ионы (у которых имеются частично заполненные f-оболочки), закон Кюри довольно хорошо выполняется. Часто этот закон записывают в виде

$$\chi = \frac{1}{3}\frac{N}{V}\frac{\mu_B^2 p^2}{k_B T}, \tag{31.49}$$

где p — «эффективное число магнетонов Бора», определяемое следующим образом:

$$p = g(JLS)\,[J(J+1)]^{1/2}. \tag{31.50}$$

В табл. 31.3 значение p, найденное по коэффициенту при $1/T$ в измеренной восприимчивости, сравнивается со значением, вычисленным по формуле (31.50) с учетом выражения (31.38) для g-фактора Ланде.

Наблюдается отличное согласие между теоретическими и экспериментальными значениями p; исключение в этом смысле составляют самарий и европий. Для европия $J = 0$, и наше рассмотрение, очевидно, неприменимо. Однако для обоих элементов расхождение объясняется тем, что J-мультиплет, расположенный непосредственно над основным состоянием, очень мало отличается от него по энергии, поэтому а) энергетические знаменатели во втором члене формулы (31.20) (которым мы пренебрегли при выводе закона Кюри) оказываются настолько малыми, что этот член становится существенным; б) появляется заметная вероятность того, что ионы в результате теплового возбуждения покинут наинизший J-мультиплет (этой вероятностью мы также пренебрегали при выводе закона Кюри).

Таким образом, во всех случаях можно получить хорошее описание магнетизма редкоземельных ионов в твердом диэлектрике, рассматривая эти ионы как изолированные. Это, однако, не относится к ионам переходных металлов в диэлектрике. Действительно, хотя для ионов переходных металлов группы

[1]) С другой стороны, закон Кюри выполняется при очень высоких температурах, даже если между ионами имеется довольно заметное магнитное *взаимодействие*. См. (33.50).

Таблица 31.3

Вычисленное и измеренное эффективное число магнетонов p для редкоземельных ионов [а]

Элемент (трехкратно ионизованный)	Электронная конфигурация f-оболочки	Основной терм	p (вычисл.) [б]	p (измер.) [в]
La	$4f^0$	$^1S_0$	0,00	диамагнитен
Ce	$4f^1$	$^2F_{5/2}$	2,54	2,4
Pr	$4f^2$	$^3H_4$	3,58	3,5
Nd	$4f^3$	$^4I_{9/2}$	3,62	3,5
Pm	$4f^4$	$^5I_4$	2,68	—
Sm	$4f^5$	$^6H_{5/2}$	0,84	1,5
Eu	$4f^6$	$^7F_0$	0,00	3,4
Gd	$4f^7$	$^8S_{7/2}$	7,94	8,0
Tb	$4f^8$	$^7F_6$	9,72	9,5
Dy	$4f^9$	$^6H_{15/2}$	10,63	10,6
Ho	$4f^{10}$	$^5I_8$	10,60	10,4
Er	$4f^{11}$	$^4I_{15/2}$	9,59	9,5
Tm	$4f^{12}$	$^3H_6$	7,57	7,3
Yb	$4f^{13}$	$^2F_{7/2}$	4,54	4,5
Lu	$4f^{14}$	$^1S_0$	0,00	диамагнитен

[а] Отметим, что расхождение в случаях Sm и Eu обусловлено низколежащими J-мультиплетами, которые не учитывались при построении теории.

[б] Расчет по формуле (31.50).

[в] См. (31.49).

Данные в таблице взяты из книги Ван Флека [5]; см. также работу [2].

железа закон Кюри и выполняется, значение p, полученное экспериментально, совпадает с (31.50) только при значениях S, L и P, не вполне согласующихся с правилами Хунда. Точнее говоря, S по-прежнему определяется правилами Хунда, но $L = 0$, и, следовательно, $J = S$ (табл. 31.4). Это явление называется *замораживанием* орбитального момента; оно представляет собой конкретный пример более общего явления, известного под названием *расщепления в кристаллическом поле*.

Расщепление в кристаллическом поле несущественно для редкоземельных ионов, потому что их частично заполненные $4f$-оболочки лежат глубоко внутри иона (ниже заполненных $5s$- и $5p$-оболочек). В отличие от этого частично заполненные оболочки ионов переходных металлов находятся дальше всего от ядра и поэтому гораздо сильнее подвержены влиянию кристаллического окружения. На электроны частично заполненных d-оболочек действует заметное электрическое поле, которое обладает не сферической симметрией, а только симметрией, отвечающей положению узла кристаллической решетки, в котором находится данный ион. Поэтому правила Хунда отчасти теряют свою силу.

Оказывается, что первые два правила Хунда могут остаться справедливыми даже при учете влияния кристаллического окружения. Необходимо, однако, рассматривать кристаллическое поле как возмущение, действующее на $(2S + 1)(2L + 1)$-мерное множество состояний, определяемое первыми двумя правилами. Это возмущение добавляется к спин-орбитальному взаимодействию. Поэтому третье правило Хунда (которое обусловлено только спин-орбитальным взаимодействием) должно быть изменено.

Таблица 31.4

Вычисленное и измеренное эффективное число магнетонов p для ионов группы железа ($3d$-ионов) [а]

Элемент (и степень ионизации)	Электронная конфигурация d-оболочки	Основной терм	p (вычисл.) [б]		p (измер.) [в]
			$(J = S)$	$(J = \lvert L \pm S \rvert$	
Ti^{3+}	$3d^1$	$^2D_{3/2}$	1,73	1,55	—
V^{4+}	$3d^1$	$^2D_{3/2}$	1,73	1,55	1,8
V^{3+}	$3d^2$	$^3F_2$	2,83	1,63	2,8
V^{2+}	$3d^3$	$^4F_{3/2}$	3,87	0,77	3,8
Cr^{3+}	$3d^3$	$^4F_{3/2}$	3,87	0,77	3,7
Mn^{4+}	$3d^3$	$^4F_{3/2}$	3,87	0,77	4,0
Cr^{2+}	$3d^4$	$^5D_0$	4,90	0	4,8
Mn^{3+}	$3d^4$	$^5D_0$	4,90	0	5,0
Mn^{2+}	$3d^5$	$^6S_{5/2}$	5,92	5,92	5,9
Fe^{3+}	$3d^5$	$^6S_{5/2}$	5,92	5,92	5,9
Fe^{2+}	$3d^6$	$^5D_4$	4,90	6,70	5,4
Co^{2+}	$3d^7$	$^4F_{9/2}$	3,87	6,54	4,8
Ni^{2+}	$3d^8$	$^3F_4$	2,83	5,59	3,2
Cu^{2+}	$3d^9$	$^2D_{5/2}$	1,73	3,55	1,9

[а]) Из-за замораживания орбитального момента теоретические значения оказываются гораздо точнее, если считать число J равным суммарному спину S, а не брать соответствующее свободному иону значение $J = |L \pm S|$.

[б]) Расчет по формуле (31.50). В случае $J = S$ надо положить $L = 0$.

[в]) См. (31.49).

Данные в таблице взяты из книг [2, 5].

В случае ионов переходных металлов группы железа (с частично заполненными $3d$-оболочками) кристаллическое поле играет значительно более существенную роль, чем спин-орбитальное взаимодействие, поэтому в первом приближении видоизмененное третье правило получается при полном пренебрежении возмущением, связанным со спин-орбитальным взаимодействием, по сравнению с возмущением, вносимым кристаллическим полем. Кристаллическое поле *не снимает* спинового вырождения, так как оно зависит только от пространственных переменных и поэтому коммутирует с $\mathbf{S}$, но может полностью снять вырождение орбитального L-мультиплета в том случае, когда оно обладает достаточно низкой симметрией [1]). В результате основному состоянию будет отвечать мультиплет, в котором среднее значение любой компоненты $\mathbf{L}$ обращается в нуль [несмотря на то, что среднее значение $\mathbf{L}^2$ остается равным $L(L+1)$]. Классически такой результат можно интерпретировать как следствие прецессии орбитального момента в кристаллическом поле, при которой величина момента остается неизменной, но средние значения всех его компонент обращаются в нуль.

[1]) Если в гамильтониане в качестве дополнительного возмущения кристаллического поля учесть спин-орбитальное взаимодействие, то снимается даже $(2S+1)$-кратное вырождение основного состояния. Однако это дополнительное расщепление уровней вполне может оказаться малым по сравнению как с $k_B T$, так и с расщеплением во внешнем магнитном поле, и тогда им можно пренебречь. Очевидно, что именно такая ситуация реализуется в ионах переходных металлов группы железа.

Для ионов переходных металлов из других периодов таблицы Менделеева (имеющих частично заполненные $4d$- или $5d$-оболочки) ситуация оказывается более сложной, поскольку в ионах тяжелых элементов спин-орбитальное взаимодействие имеет бóльшую величину. Расщепление мультиплета за счет спин-орбитального взаимодействия может быть сравнимо с расщеплением в кристаллическом поле (или даже больше его). В подобных случаях рассмотрение перераспределения уровней в кристаллическом поле с образованием структур, отличных от тех, которые следуют из правил Хунда, основывается на применении весьма тонких методов теории групп. Мы не будем проводить здесь это рассмотрение, но укажем два важных принципа.

1. Чем ниже симметрия кристаллического поля, тем меньше должно быть вырождение точного основного состояния иона. Существует, однако, важная теорема (доказанная Крамерсом), утверждающая, что независимо от симметрии кристаллического поля основное состояние иона с нечетным числом электронов вырождено по меньшей мере двукратно, даже если учитывать и кристаллическое поле, и спин-орбитальное взаимодействие.

2. Можно было бы предположить, что кристаллическое поле часто будет иметь столь высокую симметрию (например, кубическую), что вырождение окажется больше минимального вырождения, допускаемого теоремой Крамерса. Существует, однако, другая теорема, доказанная Яном и Теллером; она относится к магнитному иону, который находится в узле кристаллической решетки со столь высокой симметрией, что вырождение основного состояния иона превышает крамерсовское минимальное вырождение. Согласно их теореме, в этом случае энергетически выгодной будет такая деформация кристалла (связанная, например, со смещением ионов из равновесных положений), при которой произойдет достаточное для снятия вырождения понижение симметрии. Теорема Яна и Теллера не гарантирует того, что снятие вырождения будет достаточным, чтобы играть существенную роль (т. е. что соответствующее расщепление уровней будет сравнимо с k_BT или с расщеплением уровней во внешнем магнитном поле). Если оно окажется недостаточно большим, то заметного эффекта Яна — Теллера не будет.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПАРАМАГНИТНЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ. АДИАБАТИЧЕСКОЕ РАЗМАГНИЧИВАНИЕ

Поскольку свободная энергия есть $F = U - TS$, где U — внутренняя энергия, магнитная часть энтропии $S(H, T)$ определяется формулой

$$S = k_B\beta^2 \frac{\partial F}{\partial \beta}, \qquad \beta = \frac{1}{k_BT} \tag{31.51}$$

[так как $U = (\partial/\partial\beta)\,\beta F$]. Из выражения (31.42) для свободной энергии совокупности парамагнитных ионов видно, что для них βF есть функция произведения βH, т. е. F имеет вид

$$F = \frac{1}{\beta}\Phi(\beta H). \tag{31.52}$$

Следовательно, энтропия определяется выражением

$$S = k_B[-\Phi(\beta H) + \beta H\Phi'(\beta H)], \tag{31.53}$$

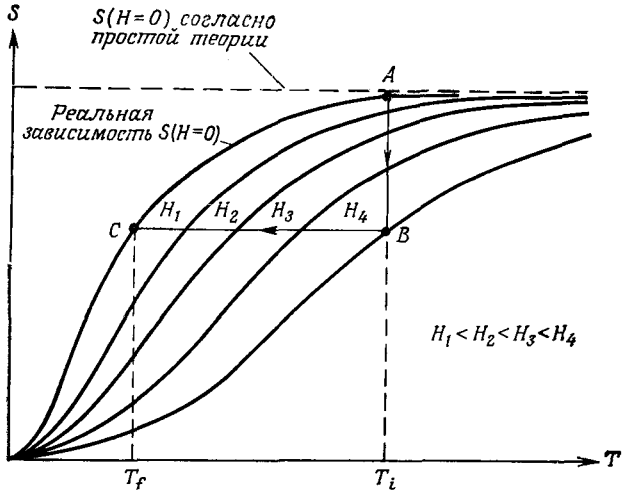
которое зависит только от произведения $\beta H = H/k_BT$. В результате получаем, что если в адиабатических условиях (т. е. при фиксированном S) уменьшать

величину поля, действующего на спиновую систему (достаточно медленно, чтобы всегда сохранялось термодинамическое равновесие), то пропорционально полю будет уменьшаться и температура спиновой системы. Это объясняется тем, что при неизменной величине S не может меняться и H/T; следовательно,

$$T_f = T_i \left(\frac{H_f}{H_i}\right), \tag{31.54}$$

где индексы i (initial) и f (final) относятся соответственно к начальному и конечному состояниям.

Указанное обстоятельство можно использовать для практического получения низких температур (только в том температурном интервале, где теплоемкость спиновой системы вносит доминирующий вклад в полную теплоемкость твердого тела). Практически это сводится к условию, что температура



Фиг. 31.2. Температурная зависимость энтропии системы взаимодействующих спинов при различных значениях внешнего магнитного поля H.

Штриховая линия отвечает постоянному значению энтропии системы независимых спинов в нулевом поле, равному $Nk_B \ln(2J+1)$. Цикл охлаждения таков. Из начального состояния A (T_i, $H=0$) система изотермически переходит в состояние B; при этом поле увеличивается от нуля до H_4. Следующий шаг состоит в том, что поле при адиабатических условиях (т. е. при постоянном значении S) уменьшается до нуля. Таким образом, система оказывается в состоянии C, а ее температура достигает значения T_f

должна быть значительно ниже дебаевской (см. задачу 10). Описанный метод применяется для охлаждения от нескольких кельвинов до нескольких сотых (а при должном искусстве и тысячных) кельвина.

Нижняя граница температур, достижимых при адиабатическом размагничивании, определяется пределами применимости утверждения, что энтропия зависит только от H/T. Если бы это утверждение было точным, можно было бы понижать температуру до абсолютного нуля, уменьшая до нуля напряженность поля. Однако при малых полях энтропия должна вести себя по-другому, так как иначе энтропия S при $H = 0$ не зависела бы от температуры. В действительности энтропия при нулевом поле должна зависеть от температуры, поскольку, согласно третьему началу термодинамики, она стремится к нулю при понижении температуры. Температурная зависимость энтропии в нулевом поле обусловливается существованием магнитного взаимодействия между парамагнитными ионами, увеличением роли расщепления уровней в кристаллическом поле при

низких температурах и другими подобными эффектами, которые мы не рассматривали при выводе формулы (31.53). Если их учесть, то формулу (31.54) для конечной температуры следует заменить более общим соотношением $S(H_i, T_i) = S(0, T_f)$. При этом для вычисления конечной температуры необходимо располагать подробной информацией о температурной зависимости энтропии в нулевом поле (фиг. 31.2).

Очевидно, наиболее пригодны для адиабатического размагничивания те вещества, у которых неизбежное уменьшение энтропии с температурой в нулевом поле начинает проявляться при минимально возможной температуре. Обычно используют парамагнитные соли, в которых магнитные ионы обладают глубоко лежащими оболочками (чтобы свести к минимуму расщепление в кристаллическом поле) и расположены далеко друг от друга (чтобы свести к минимуму магнитное взаимодействие). Препятствием тут оказывается, очевидно, уменьшение магнитной теплоемкости при понижении концентрации магнитных ионов. Из используемых в настоящее время веществ наиболее популярны соединения типа $Ce_2Mg_3(NO_3)_{12}\cdot 24H_2O$.

ВОСПРИИМЧИВОСТЬ МЕТАЛЛОВ. ПАРАМАГНЕТИЗМ ПАУЛИ

До сих пор мы совсем не касались вопроса о вкладе электронов проводимости в магнитный момент металла. Электроны проводимости в отличие от электронов частично заполненных оболочек ионов не являются пространственно-локализованными; вместе с тем из-за жестких ограничений, налагаемых принципом Паули, нельзя также считать, что они, как и электроны, локализованные на различных ионах, взаимодействуют с полем независимо друг от друга.

Однако задача об определении магнитных свойств электронов проводимости может быть решена в рамках приближения независимых электронов. Решение оказывается довольно громоздким из-за сложного характера влияния магнитного поля на орбитальное движение электронов. Если не учитывать это влияние (т. е. считать, что электрон обладает спиновым магнитным моментом, но не имеет заряда), то можно действовать следующим образом.

Каждый электрон вносит в намагниченность вклад, равный $-\mu_B/V$ (считая $g_0 = 2$), если его спин параллелен полю H, и равный μ_B/V, если его спин антипараллелен полю. Следовательно, если $n_\pm$ — отнесенное к единице объема число электронов со спином, параллельным (+) или антипараллельным (—) полю H, то намагниченность будет равна

$$M = \mu_B (n_+ - n_-). \tag{31.55}$$

Если электроны взаимодействуют с полем только благодаря имеющемуся у них магнитному моменту, то единственным результатом действия магнитного поля будет изменение энергии каждого электронного уровня на величину $\pm \mu_B H$ в зависимости от того, параллелен (+) или антипараллелен (—) спин полю. Мы можем описать это, вводя плотность уровней, отвечающих данному значению спина. Пусть $g_\pm(\mathscr{E})\, d\mathscr{E}$ — отнесенное к единице объема число электронов [1]) с определенным значением спина и с энергией в интервале от $\mathscr{E}$ до $\mathscr{E} + d\mathscr{E}$. В отсутствие поля мы имели бы

$$g_\pm(\mathscr{E}) = \frac{1}{2} g(\mathscr{E}) \quad (H = 0), \tag{31.56}$$

[1]) Чтобы не путать плотность уровней с g-фактором, мы всегда будем указывать аргумент $\mathscr{E}$, от которого зависит плотность уровней. Индекс B служит для того, чтобы отличать магнетон Бора μ_B от химического потенциала μ.

где $g(\mathscr{E})$ — обычная плотность уровней. Поскольку энергия каждого электронного уровня, отвечающего спину, параллельному полю, сдвигается на $\mu_B H$ вверх относительно ее значения при нулевом поле, число уровней с энергией $\mathscr{E}$ при ненулевом поле H совпадает с числом уровней, имеющих энергию $\mathscr{E} + \mu_B H$ при $H = 0$:

$$g_+(\mathscr{E}) = \tfrac{1}{2} g(\mathscr{E} + \mu_B H). \tag{31.57}$$

Аналогично

$$g_-(\mathscr{E}) = \tfrac{1}{2} g(\mathscr{E} - \mu_B H). \tag{31.58}$$

Число электронов в единице объема, имеющих данное значение спина, определяется как

$$n_\pm = \int d\mathscr{E}\, g_\pm(\mathscr{E})\, f(\mathscr{E}), \tag{31.59}$$

где f — функция распределения Ферми:

$$f(\mathscr{E}) = \frac{1}{e^{\beta(\mathscr{E}-\mu)} + 1}. \tag{31.60}$$

Чтобы найти химический потенциал μ, вспомним, что полная концентрация электронов есть

$$n = n_+ + n_-. \tag{31.61}$$

Исключая μ с помощью этого соотношения, мы можем использовать выражения (31.59) и (31.55) для нахождения намагниченности как функции концентрации электронов n. В невырожденном случае ($f \approx e^{-\beta(\mathscr{E}-\mu)}$) это приводит к рассмотренной нами ранее теории парамагнетизма, и намагниченность будет описываться выражением, совпадающим с (31.44) при $J = 1/2$. (См. задачу 8.)

Однако в металлах мы имеем дело со случаем сильного вырождения. Плотность уровней $g(\mathscr{E})$ существенным образом меняется только в масштабе $\mathscr{E}_F$, а поскольку $\mu_B H$ имеет порядок $10^{-4}\mathscr{E}_F$ даже в поле 10^4 Гс, мы можем, не допуская при этом практически никакой ошибки, использовать разложение плотности уровней

$$g_\pm(\mathscr{E}) = \tfrac{1}{2} g(\mathscr{E} \pm \mu_B H) = \tfrac{1}{2} g(\mathscr{E}) \pm \tfrac{1}{2} \mu_B H g'(\mathscr{E}). \tag{31.62}$$

Подставляя (31.62) в (31.59), получаем

$$n_\pm = \tfrac{1}{2} \int g(\mathscr{E})\, f(\mathscr{E})\, d\mathscr{E} \pm \tfrac{1}{2} \mu_B H \int d\mathscr{E} g'(\mathscr{E})\, f(\mathscr{E}); \tag{31.63}$$

при этом из (31.61) следует

$$n = \int g(\mathscr{E})\, f(\mathscr{E})\, d\mathscr{E}. \tag{31.64}$$

Но это выражение в точности совпадает с формулой для концентрации электронов в отсутствие поля, поэтому можно считать, что химический потенциал μ имеет такое же значение [см. (2.77)], как и в нулевом поле:

$$\mu = \mathscr{E}_F \left[1 + O\left(\frac{k_B T}{\mathscr{E}_F}\right)^2\right]. \tag{31.65}$$

Из (31.55) и (31.63) получаем выражение для намагниченности:

$$M = \mu_B^2 H \int g'(\mathscr{E})\, f(\mathscr{E})\, d\mathscr{E}, \tag{31.66}$$

или, интегрируя по частям,

$$M = \mu_B^2 H \int g(\mathscr{E}) \left(-\frac{\partial f}{\partial \mathscr{E}}\right) d\mathscr{E}. \tag{31.67}$$

Таблица 31.5

Сравнение вычисленной восприимчивости газа свободных электронов с измеренной восприимчивостью Паули

Металл	r_s/a_0	$10^6 \cdot \chi_P$ [расчет по формуле (31.71)]	$10^6 \cdot \chi_P$ (эксперимент)	Литература
Li	3,25	0,80	2,0	[6]
Na	3,93	0,66	1,1	[7]
K	4,86	0,53	0,85	[9]
Rb	5,20	0,50	0,8	[9]
Cs	5,62	0,46	0,8	[9]

При нулевой температуре $-\partial f/\partial \mathscr{E} = \delta(\mathscr{E} - \mathscr{E}_F)$ и

$$M = \mu_B^2 H g(\mathscr{E}_F). \tag{31.68}$$

Поскольку (см. гл. 2) температурные поправки к $-\partial f/\partial \mathscr{E}$ имеют порядок $(k_B T/\mathscr{E}_F)^2$, формула (31.68) остается справедливой вплоть до очень высоких температур ($T \approx 10^4$ К).

Из (31.68) получаем восприимчивость

$$\boxed{\chi = \mu_B^2 g(\mathscr{E}_F).} \tag{31.69}$$

Она называется *парамагнитной восприимчивостью Паули*. В противоположность восприимчивости парамагнитных ионов, определяемой законом Кюри, восприимчивость Паули электронов проводимости практически не зависит от температуры. В случае свободных электронов плотность уровней имеет вид $g(\mathscr{E}_F) = mk_F/\hbar^2\pi^2$, и восприимчивость Паули χ_P описывается простой формулой

$$\chi_P = \left(\frac{\alpha}{2\pi}\right)^2 (a_0 k_F), \tag{31.70}$$

где $\alpha = e^2/\hbar c = 1/137$. Можно также представить χ_P в другой форме:

$$\chi_P = \left(\frac{2{,}59}{r_s/a_0}\right) \cdot 10^{-6}. \tag{31.71}$$

Эти выражения показывают, что χ_P имеет очень малую величину, характерную для диамагнитной восприимчивости, в отличие от гораздо большей парамагнитной восприимчивости магнитных ионов. Такое соотношение восприимчивостей обусловлено тем, что принцип Паули гораздо более эффективно, чем тепловое разупорядочение, подавляет стремление спинов выстроиться параллельно полю. Сравнение парамагнетизма электронов проводимости с парамагнетизмом магнитных ионов можно провести и другим способом, представляя восприимчивость Паули в форме закона Кюри (31.47), в котором температуру T нужно заменить фиксированной температурой порядка T_F. Поэтому даже при комнатной температуре восприимчивость Паули оказывается в сотни раз меньшей классического значения [1]).

В табл. 31.5 приведены как измеренные, так и рассчитанные теоретически [по формуле (31.71)] значения восприимчивости Паули для щелочных металлов.

[1]) До создания теории Паули отсутствие у металлов большой парамагнитной восприимчивости, подчиняющейся закону Кюри, считалось одним из основных парадоксов электронной теории металлов. Как и в случае теплоемкости, этот парадокс был разрешен, когда было обнаружено, что электроны в металле подчиняются не классической статистике, а статистике Ферми — Дирака.

Довольно значительные расхождения между этими двумя наборами чисел обусловлены главным образом тем, что не учитывалось электрон-электронное взаимодействие (см. задачу 12) [1]).

ДИАМАГНЕТИЗМ ЭЛЕКТРОНОВ ПРОВОДИМОСТИ

В проведенном выше рассмотрении магнитных свойств электронов проводимости мы обсуждали только парамагнетизм, обусловленный взаимодействием собственного спина электронов с внешним магнитным полем H. Помимо этого, существует диамагнетизм, возникающий за счет взаимосвязи поля с орбитальным движением электронов. Мы уже касались этого вопроса в гл. 14, где пришли к выводу, что при очень низких температурах в сильных полях и чрезвычайно чистых образцах ($\omega_c\tau = eH\tau/mc \gg 1$) обнаруживается сложный осцилляторный характер зависимости M от H. В обычных образцах условие $\omega_c\tau \gg 1$ не выполняется и осцилляторная структура не наблюдается. Однако среднее значение M (H) не обращается в нуль и имеется результирующая намагниченность, антипараллельная H. Это явление, называемое *диамагнетизмом Ландау*, обусловлено орбитальным движением электронов в магнитном поле. Можно показать, что для свободных электронов [2])

$$\chi_L = -\frac{1}{3}\chi_P, \tag{31.72}$$

где χ_L — восприимчивость Ландау.

Если электроны движутся в периодическом потенциале, но во всех других отношениях являются независимыми, то рассмотрение становится довольно сложным, однако в результате получается диамагнитная восприимчивость того же порядка, что и парамагнитная. На практике, конечно, при измерении магнитного момента, индуцированного полем, проявляется *полная* восприимчивость, равная сумме парамагнитной восприимчивости Паули, диамагнитной восприимчивости Ландау и ларморовской диамагнитной восприимчивости (обусловленной заполненными оболочками ионных остатков). В результате

---

[1]) Читателя, который помнит, какие большие поправки к электронной плотности состояний дает учет электрон-фононного взаимодействия (см. гл. 26.— *Ред.*) при вычислении электронной теплоемкости, может удивить, что при расчете восприимчивости Паули столь большие поправки не возникают. Между этими двумя случаями имеется существенное различие. При вычислении теплоемкости находят не зависящую от температуры поправку к электронной плотности уровней, а затем подставляют эту *фиксированную* плотность уровней в формулы [подобные (2.79)], описывающие изменение энергии в зависимости от температуры. Когда же меняется магнитное поле, изменяется непосредственно плотность уровней. Мы уже отмечали, например, что (без учета фононных поправок) при наличии поля плотность уровней, отвечающая различным значениям спина, сдвигается по энергии вверх или вниз. Фононная поправка к плотности уровней существенна вблизи уровня Ферми (в области, ширина которой $\hbar\omega_D$ велика по сравнению со сдвигом $\hbar\omega_c$, обусловленным полем). Однако магнитное поле, изменяющее плотность уровней (без фононных поправок), не влияет на положение уровня Ферми. Поэтому нельзя просто подставить плотность уровней с фононными поправками в (31.68), как это можно было сделать в (2.79), поскольку зависимость скорректированной плотности уровней от поля в корне отличается от соответствующей зависимости для нескорректированной плотности уровней. Внимательное рассмотрение показывает, что, поскольку фононная поправка связана непосредственно с уровнем Ферми, она оказывает очень малое влияние на зависимость намагниченности от поля, приводя к относительному изменению восприимчивости на величину порядка $(m/M)^{1/2}$ (в отличие от теплоемкости, соответствующая поправка к которой совпадает по порядку величины с ней самой).

[2]) См., например, книгу Пайерлса [10]. Рассмотрение, в котором учитывается зонная структура, можно найти в статье [11] и в цитированной в ней литературе.

оказывается совсем не просто выделить в эксперименте какой-либо определенный вклад в проводимость. Поэтому восприимчивости Паули, приведенные в табл. 31.5, были получены весьма косвенными методами, один из которых мы сейчас рассмотрим.

ИЗМЕРЕНИЕ ПАРАМАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ ПАУЛИ МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Чтобы отделить вклад в восприимчивость металла, обусловленный электронным спиновым парамагнетизмом, от других механизмов, вызывающих намагниченность, нужен некий датчик, который взаимодействует со спиновыми магнитными моментами значительно сильнее, чем с полями, возникающими при движении электронов. Таким датчиком может служить магнитный момент атомного *ядра*.

Ядро с угловым моментом I обладает магнитным моментом $\mathbf{m}_N = \gamma_N \mathbf{I}$ (отношение которого к магнитному моменту электрона обычно величина того же порядка, что и отношение массы электрона к массе ядра). Во внешнем магнитном поле $(2I + 1)$-кратное вырождение спиновых уровней ядра снимается, причем расщепление равно $\gamma_N H$. Это расщепление можно обнаружить, наблюдая резонансное поглощение энергии на частоте $\gamma_N H/\hbar$ [1]), [2]).

Поле, определяющее частоту ядерного магнитного резонанса, действует, конечно, непосредственно на ядро. В непарамагнитных веществах поле, действующее на ядро, отличается от внешнего поля только на малую диамагнитную поправку (называемую химическим сдвигом). В металлах, однако, более существенный [3]) вклад в величину поля, действующего на ядро, вносит следующее явление.

Волновые функции электронов проводимости (которые по крайней мере частично образованы из атомных S-уровней) имеют отличные от нуля значения на атомных ядрах. Когда электрон реально проходит через ядро, возникает прямое взаимодействие их магнитных моментов, пропорциональное $\mathbf{m}_e \cdot \mathbf{m}_N$ [4]). Если газ электронов проводимости не имеет суммарного магнитного момента, это взаимодействие не приводит к сдвигу частоты ядерного магнитного резонанса, поскольку вблизи ядра с равной вероятностью могут находиться электроны с любой ориентацией спина [5]). Однако под действием поля, в котором пре-

[1]) На практике в экспериментах по ядерному магнитному резонансу меняют напряженность приложенного постоянного магнитного поля при фиксированной частоте переменного радиочастотного поля.

[2]) Отличным вводным курсом по ядерному магнитному резонансу может служить книга Слихтера [12].

[3]) Поскольку с изолированными ядрами трудно работать, обычно имеют дело с относительным сдвигом уровней. Известно, что сдвиг уровней более существен в металлах, поскольку он отличается от сдвига в солях этого же металла на величину, значительно превышающую разность между сдвигами в различных солях.

[4]) Оно имеет различные названия: сверхтонкое взаимодействие, фермиевское взаимодействие, контактное взаимодействие.

[5]) При таком описании, конечно, предполагается, что на ядро действует среднее поле, создаваемое электронами, т. е. что ядро успевает в течение одного периода прецессии провзаимодействовать со спинами многих электронов. Поскольку длительность периода прецессии в сильных полях обычно составляет 10^{-6} с, указанное условие хорошо выполняется, так как электрон проводимости движется со скоростью v_F (порядка 10^8 см/с) и ему требуется около 10^{-21} с, чтобы пройти через ядро (радиус которого порядка 10^{-13} см). [Число электронов, проходящих через ядро за время прецессии, зависит от Δt_e — времени, которое необходимо электрону, движущемуся со скоростью v_F, чтобы пройти среднее расстояние между электронами $\Delta r_e \lesssim a$; время $\Delta t_e \approx a/v_F$ составляет около $10^{-8}/10^8 = 10^{-16}$ с. Последняя величина во много раз превышает 10^{-21} с, но достаточно мала, чтобы было справедливо высказанное выше утверждение: $10^{-6}/10^{-16} = 10^{10}$. — *Прим. ред.*]

цессирует ядро, населенности электронных спиновых состояний становятся разными, т. е. возникает парамагнетизм Паули. В результате появляется суммарный магнитный момент электронов, создающий на ядре эффективное поле, пропорциональное спиновой восприимчивости электронов проводимости.

Сдвиг, обусловленный этим полем, называется сдвигом Найта; его можно определить по разности частот ядерного магнитного резонанса для атома металла, находящегося, например, в составе непарамагнитной соли и непосредственно в металле. К сожалению, сдвиг Найта пропорционален не только парамагнитной восприимчивости Паули, но и квадрату модуля волновой функции электрона проводимости на ядре. Поэтому необходимо иметь оценку этой величины (которую обычно находят путем вычислений), чтобы выделить восприимчивость Паули из измеренного сдвига Найта.

ДИАМАГНЕТИЗМ ЭЛЕКТРОНОВ В ЛЕГИРОВАННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Легированные полупроводники представляют собой пример проводящих материалов, в которых диамагнетизм электронов проводимости существенно превышает парамагнетизм. Вначале измеряют восприимчивость собственного полупроводника при очень низких температурах, которая практически полностью определяется диамагнетизмом ионных остатков. Соответствующий вклад в восприимчивость сохраняется в легированном материале, и, вычитая его из полной восприимчивости, можно выделить восприимчивость, обусловленную носителями тока, появившимися в результате легирования [1]).

Рассмотрим случай, когда носители попадают в сферически-симметричные зоны, т. е. $\mathscr{E}(\mathbf{k}) = \hbar^2 k^2/2m^*$. (Для определенности будем рассматривать донорные примеси и отсчитывать $\mathbf{k}$ от минимума зоны проводимости.) Согласно формуле (31.69), парамагнитная восприимчивость пропорциональна плотности уровней [2]). Но плотность уровней пропорциональна эффективной массе электронов, поэтому восприимчивость Паули, связанная с носителями тока в полупроводнике, содержит множитель m^*/m^2 [3]). С другой стороны, восприимчивость Ландау увеличивается обратно пропорционально m^*, поскольку влияние поля на орбитальное движение электронов определяется величиной $e\,(\mathbf{v}/c) \times \mathbf{H}$. В результате имеем

$$\frac{\chi_L}{\chi_P} \sim \left(\frac{m}{m^*}\right)^2. \tag{31.73}$$

Поэтому существуют полупроводники, в которых диамагнетизм Ландау подавляюще велик по сравнению со спиновым парамагнетизмом Паули. Вычитая из измеренной восприимчивости величину, отвечающую чистому материалу, находят непосредственно вклад, связанный с диамагнетизмом Ландау [4]).

Этим мы заканчиваем обзор тех магнитных свойств твердых тел, которые можно понять, не учитывая явным образом взаимодействие между источниками магнитного момента. В гл. 32 мы обратимся к теории, лежащей в основе рассмотрения этих взаимодействий, а в гл. 33 продолжим изучение магнитных свойств твердых тел, но уже таких, которые в значительной мере обусловлены взаимодействием магнитных моментов.

---

[1]) Изменение диамагнитной восприимчивости, связанное с тем, что донорные примеси имеют другую структуру заполненных оболочек, вносит очень малую поправку.

[2]) Как можно показать, эти соображения остаются справедливыми даже в том случае, когда электроны в зоне проводимости не вырождены.

[3]) Отношение m^*/m обычно равно или меньше 0,1.

[4]) См. обзор [13].

ЗАДАЧИ

1. Согласно классическому определению Ампера, магнитный момент $\mathbf{m}$ частицы с зарядом $-e$, обусловленный ее орбитальным движением, есть среднее по орбите от величины

$$-\frac{e}{2c}(\mathbf{r}\times\mathbf{v}). \tag{31.74}$$

Покажите, что наше определение $\mathbf{m} = -\partial E/\partial \mathbf{H}$ сводится к (31.74), если, исходя из соотношения (31.15), доказать равенства

$$\mathbf{m} = -\frac{e}{2mc}\sum_i \mathbf{r}_i\times\left(\mathbf{p}_i-\frac{e}{2c}\,\mathbf{r}_i\times\mathbf{H}\right) \tag{31.75}$$

и

$$\mathbf{v}_i = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} = \frac{1}{m}\left(\mathbf{p}_i-\frac{e}{2c}\,\mathbf{r}_i\times\mathbf{H}\right). \tag{31.76}$$

2. Спиновые матрицы Паули удовлетворяют следующему простому равенству:

$$(\mathbf{a}\cdot\boldsymbol{\sigma})(\mathbf{b}\cdot\boldsymbol{\sigma}) = \mathbf{a}\cdot\mathbf{b} + i(\mathbf{a}\times\mathbf{b})\cdot\boldsymbol{\sigma}, \tag{31.77}$$

если все компоненты матриц $\mathbf{a}$ и $\mathbf{b}$ коммутируют с компонентами матрицы $\boldsymbol{\sigma}$. Если компоненты матрицы $\mathbf{a}$ коммутируют между собой, то $\mathbf{a}\times\mathbf{a} = 0$. Поскольку компоненты импульса $\mathbf{p}$ коммутируют, мы могли бы в отсутствие магнитного поля с тем же успехом записать кинетическую энергию частицы со спином $^1/_2$ в виде $(\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{p})^2/2m$. Однако если поле отлично от нуля, то компоненты вектора $\mathbf{p} + e\mathbf{A}/c$ уже не коммутируют между собой. Исходя из этого, покажите, что из (31.77) вытекает равенство

$$\frac{1}{2m}\left[\boldsymbol{\sigma}\cdot\left(\mathbf{p}+\frac{e\mathbf{A}}{c}\right)\right]^2 = \frac{1}{2m}\left(\mathbf{p}+\frac{e\mathbf{A}}{c}\right)^2 + \frac{e\hbar}{mc}\,\frac{1}{2}\,\boldsymbol{\sigma}\cdot\mathbf{H}, \tag{31.78}$$

которое дает возможность представить и спиновый, и орбитальный вклад в магнитную часть гамильтониана в виде одной компактной формулы (если считать, что $g_0 = 2$).

3. а) Покажите, что правила Хунда для оболочки с орбитальным моментом l, содержащей n электронов, сводятся к следующим формулам:

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{2}\,[(2l+1)-|\,2l+1-n\,|\,], \\ L &= S\,|\,2l+1-n\,|, \\ J &= |\,2l-n\,|\,S. \end{aligned} \tag{31.79}$$

б) Убедитесь, что два способа вычисления степени вырождения данного LS-мультиплета приводят к одному и тому же результату, т. е. покажите, что

$$(2L+1)(2S+1) = \sum_{|L-S|}^{L+S}(2J+1). \tag{31.80}$$

в) Покажите, что суммарное расщепление LS-мультиплета, обусловленное спин-орбитальным взаимодействием $\lambda(\mathbf{L}\cdot\mathbf{S})$, равно,

$$\begin{aligned} E_{J_{\max}} - E_{J_{\min}} &= \lambda S(2L+1), \qquad L > S, \\ &= \lambda L(2S+1), \qquad S > L. \end{aligned} \tag{31.81}$$

Покажите также, что расстояние между соседними J-мультиплетами в LS-мультиплете равно

$$E_{J+1} - E_J = \lambda(J+1). \tag{31.82}$$

4. а) Коммутационные соотношения для углового момента сводятся к следующим равенствам, связывающим векторные операторы:

$$\mathbf{L}\times\mathbf{L} = i\mathbf{L}, \qquad \mathbf{S}\times\mathbf{S} = i\mathbf{S}. \tag{31.83}$$

Используя эти равенства и учитывая тот факт, что все компоненты оператора $\mathbf{L}$ коммутируют со всеми компонентами оператора $\mathbf{S}$, получите формулу

$$[\mathbf{L}+g_0\mathbf{S},\ \hat{\mathbf{n}}\cdot\mathbf{J}]=i\hat{\mathbf{n}}\times(\mathbf{L}+g_0\mathbf{S}), \tag{31.84}$$

где $\hat{\mathbf{n}}$ — любой (*c*-числовой) единичный вектор.

б) Для состояния $|\,0\rangle$ с полным угловым моментом, равным нулю, выполняется равенство

$$J_x\,|\,0\,\rangle = J_y\,|\,0\,\rangle = J_z\,|\,0\,\rangle = 0. \tag{31.85}$$

Покажите, что из (31.84) следует равенство

$$\langle 0\,|\,(\mathbf{L}+g_0\mathbf{S})\,|\,0\rangle = 0, \tag{31.86}$$

даже несмотря на то, что $\mathbf{L}^2$ и $\mathbf{S}^2$ *не обязательно равны нулю в состоянии* $|\,0\,\rangle$ и что величина $(\mathbf{L}+g_0\mathbf{S})\,|\,0\,\rangle$ не должна быть равна нулю.

в) Докажите теорему Вигнера — Эккарта [см. (31.34)] в частном случае $J=1/2$, используя коммутационные соотношения (31.84).

5. Предположим, что в подпространстве $(2L+1)$ $(2S+1)$ наиболее низколежащих состояний кристаллическое поле может быть описано формулой $a\mathbf{L}_x^2+b\mathbf{L}_y^2+c\mathbf{L}_z^2$ с неравными между собой a, b и c. Покажите, что если в частном случае $L=1$ кристаллическое поле является определяющим возмущением (по сравнению со спин-орбитальным взаимодействием), то получившееся основное состояние будет $(2S+1)$-кратно вырожденным, причем матричные элементы каждой из компонент оператора $\mathbf{L}$, вычисленные с функциями основного состояния, равны нулю.

6. Электроны проводимости вносят в восприимчивость нормального металла вклад $\chi_{\text{c.e}}$, а вклад, связанный с диамагнетизмом заполненных оболочек ионных остатков, равен χ_{ion}. Пусть восприимчивость электронов проводимости определяется формулами для восприимчивостей Паули и Ландау газа свободных электронов; покажите, что в этом случае

$$\frac{\chi_{\text{ion}}}{\chi_{\text{c.e}}} = -\frac{1}{3}\frac{Z_c}{Z_v}\langle(k_F r)^2\rangle. \tag{31.87}$$

где Z_v — валентность, Z_c — число электронов ионного остатка, а $\langle r^2\rangle$ — средний квадрат радиуса иона, определяемый формулой (31.26).

7. Рассмотрите ион с частично заполненной оболочкой, имеющей момент J, и с Z электронами на заполненных оболочках. Покажите, что отношение парамагнитной восприимчивости, определяемой законом Кюри, и ларморовской диамагнитной восприимчивости равно

$$\frac{\chi_{\text{par}}}{\chi_{\text{dia}}} = -\frac{2J(J+1)}{Zk_BT}\frac{\hbar^2}{m\langle r^2\rangle} \tag{31.88}$$

и получите отсюда численную оценку, приведенную на стр. 272.

8. Покажите, что намагниченность *невырожденного* электронного газа определяется выражением (31.44) для независимых магнитных моментов (где следует положить $J=1/2$); для этого подставьте в (31.59) разложение функции Ферми в пределе малой плотности $f \approx e^{-\beta(\mathscr{E}-\mu)}$.

9. Если записать свободную энергию (31.5) в виде

$$e^{-\beta F} = \sum_n e^{-\beta E_n} = \sum_n \langle n\,|\,e^{-\beta\mathscr{H}}\,|\,n\rangle = \operatorname{Sp} e^{-\beta\mathscr{H}}, \tag{31.89}$$

то легко вывести закон Кюри при высоких температурах непосредственно из (31.89), не проводя преобразований функции Бриллюэна, поскольку при $\mathscr{H} \ll k_BT$ мы можем воспользоваться разложением $e^{-\beta\mathscr{H}} = 1-\beta\mathscr{H}+(\beta\mathscr{H})^2/2-\ldots$. Вычислите свободную энергию с точностью до членов второго порядка по полю, используя тот факт, что

$$\operatorname{Sp}(J_\mu J_\nu) = \frac{1}{3}\delta_{\mu\nu}\operatorname{Sp} J^2,$$

и получите высокотемпературную восприимчивость (31.47).

10. Покажите, что для идеального парамагнетика, свободная энергия которого имеет вид (31.52), теплоемкость при постоянном поле связана с восприимчивостью простым соотношением

$$c_H = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_H = \frac{H^2\chi}{T}, \tag{31.90}$$

или, в том случае, когда выполняется закон Кюри,

$$c_H = \frac{1}{3}\frac{N}{V}k_B J(J+1)\left(\frac{g\mu_B H}{k_B T}\right)^2. \tag{31.91}$$

Оценивая вклад колебаний решетки в теплоемкость, с помощью формулы (23.27) покажите, что решеточный вклад становится меньше спинового при температуре

$$T_0 \approx \left(\frac{N}{N_i}\right)^{1/5}\left(\frac{g\mu_B H}{k_B\Theta_D}\right)^{2/5}\Theta_D. \tag{31.92}$$

(Здесь N_i — полное число ионов, а N — число парамагнитных ионов.) Каково типичное значение $g\mu_B H/k_B\Theta_D$ в поле, равном 10^4 Гс?

11. Покажите, что если температура T мала по сравнению с фермиевской температурой, то зависящая от температуры поправка к восприимчивости Паули (31.69) дается выражением

$$\chi(T) = \chi(0)\left(1 - \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2\left[\left(\frac{g'}{g}\right)^2 - \left(\frac{g''}{g}\right)\right]\right), \tag{31.93}$$

где g, g' и g'' — плотность уровней и ее производные, отвечающие энергии Ферми. Покажите, что для свободных электронов эта формула принимает вид

$$\chi(T) = \chi(0)\left(1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{k_B T}{\mathscr{E}_F}\right)^2\right). \tag{31.94}$$

12. Из-за наличия электрон-электронного взаимодействия изменение энергии электрона, обусловленное взаимодействием его спинового магнитного момента с полем H, будет содержать дополнительный член, выражающий изменение распределения электронов, с которыми взаимодействует данный электрон. В приближении Хартри — Фока [см., например, (17.19)] этот член имеет вид

$$\mathscr{E}_\pm(\mathbf{k}) = \mathscr{E}_0(\mathbf{k}) \pm \mu_B H - \int \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} v(|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|) f(\mathscr{E}_\pm(\mathbf{k})). \tag{31.95}$$

Покажите, что при $k_B T \ll \mathscr{E}_F$ эта формула сводится к интегральному уравнению относительно $\mathscr{E}_+ - \mathscr{E}_-$, которое имеет решение

$$[\mathscr{E}_+(\mathbf{k}) - \mathscr{E}_-(\mathbf{k})]_{k=k_F} = \frac{2\mu_B H}{1 - v_0 g(\mathscr{E}_F)}, \tag{31.96}$$

где v_0 — среднее значение v по *всем* телесным углам:

$$v_0 = \frac{1}{2}\int_{-1}^{1} dx\, v\left(\sqrt{2k_F^2(1-x)}\right). \tag{31.97}$$

Как изменяется при этом восприимчивость Паули?

ЛИТЕРАТУРА

1. *Park D.*, Introduction to the Quantum Theory, McGraw-Hill, New York, 1964.
2. Solid State Physics, eds. Kubo R., Nagamiya T., McGraw-Hill, New York, 1969.
3. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Квантовая механика.— М.: Наука, 1974.
4. *Gottfried K.*, Quantum Mechanics, vol. 1, W. A. Benjamin, Menlo Park, California, 1966.
5. *Van Vleck J. H.*, The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford, 1952.
6. *Schumacher R. T., Slichter C. P.*, Phys. Rev., **101**, 58 (1956).
7. *Schumacher R. T., Vehse W. E.*, J. Phys. Chem. Solids, **24**, 297 (1965).
8. *Schultz S., Dunifer G.*, Phys. Rev. Lett., **18**, 283 (1967).
9. *Kaeck J. A.*, Phys. Rev., **175**, 897 (1968).
10. *Peierls R. E.*, Quantum Theory of Solids, Oxford, 1955. (Имеется перевод: *Пайерлс Р.* Квантовая теория твердых тел.— М.: ИЛ, 1956.)
11. *Misra P. K., Roth L. M.*, Phys. Rev., **177**, 1089 (1969).
12. *Slichter C.*, Principles of Magnetic Resonance, Harper Row, New York, 1963. (Имеется перевод: *Слихтер Г.* Основы теории магнитного резонанса.— М.: Мир, 1967.)
13. *Bowers R.*, J. Phys. Chem. Solids, 8, 206 (1959).

ГЛАВА 32

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОНОВ И МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА

ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКАЯ ПРИРОДА МАГНИТНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ДВУХЭЛЕКТРОННОЙ СИСТЕМЫ
НЕСОСТОЯТЕЛЬНОСТЬ ПРИБЛИЖЕНИЯ НЕЗАВИСИМЫХ ЭЛЕКТРОНОВ
СПИНОВЫЕ ГАМИЛЬТОНИАНЫ
ТИПЫ ОБМЕННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ:
ПРЯМОЙ И КОСВЕННЫЙ ОБМЕН, СВЕРХОБМЕН,
ОБМЕН МЕЖДУ ДЕЛОКАЛИЗОВАННЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ
МАГНИТНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ГАЗЕ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ
МОДЕЛЬ ХАББАРДА
ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ МОМЕНТЫ
МИНИМУМ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ И ТЕОРИЯ КОНДО

В простой теории парамагнетизма твердых тел, описанной в гл. 31, предполагалось, что отдельные источники магнитного момента (в диэлектриках, например, это электронные оболочки ионов с неравным нулю моментом, а в простых металлах — электроны проводимости) не взаимодействуют друг с другом. Мы видели, что необходимо выйти за рамки этого предположения, чтобы, например, предсказать величину наинизшей температуры, достижимой при адиабатическом размагничивании, или аккуратно оценить спиновую восприимчивость Паули электронов проводимости в металле.

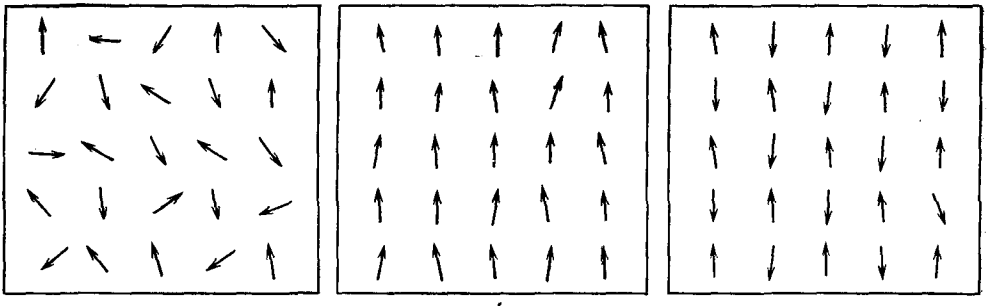
Существуют, однако, более впечатляющие следствия магнитного взаимодействия [1]). Некоторые твердые тела, называемые ферромагнетиками, обладают отличным от нуля магнитным моментом, или, как говорят, спонтанной намагниченностью, даже в отсутствие магнитного поля [2]). Если бы не существовало магнитного взаимодействия, то в отсутствие поля тепловое движение разупорядочивало бы отдельные магнитные моменты, их направления оказались бы совершенно произвольными и суммарный момент твердого тела как целого был бы равен нулю (фиг. 32.1, *а*). Поэтому параллельная ориентация моментов в ферромагнетике (фиг. 32,1, *б*) должна быть связана с взаимодействием между ними .Другие твердые тела (они называются антиферромагнетиками), хотя и не обладают суммарным магнитным моментом, но пространственное распределение отдельных магнитных моментов в них далеко не случайно. В этих веществах магнитное взаимодействие способствует антипараллельной ориентации соседних моментов (фиг. 32.1, *в*).

---

[1]) Мы используем термин «магнитное взаимодействие» для описания любой зависимости энергии двух или большего числа магнитных моментов от их направления относительно друг друга. Как будет показано ниже, наиболее важный вклад в эту зависимость имеет обычно электростатическую, а не магнитную природу. Такая терминология может ввести в заблуждение, если не помнить о том, что слово «магнитный» относится только к результату взаимодействия и не обязательно связано с его происхождением.

[2]) Спонтанная намагниченность уменьшается с повышением температуры и обращается в нуль выше некоторой критической температуры (см. гл. 33). Говоря о ферромагнетике, мы будем иметь в виду ферромагнитный материал при температуре ниже критической. В том же смысле будет употребляться термин «антиферромагнетик».

Теория, описывающая природу магнитного взаимодействия, представляет собой одну из наименее разработанных фундаментальных областей физики твердого тела. Наилучшее понимание проблемы достигнуто в случае диэлектриков, где магнитные ионы расположены достаточно далеко друг от друга, хотя даже в этом случае теория весьма сложна. Чтобы предельно упростить рассмотрение, мы проиллюстрируем основные физические особенности магнитного взаимодействия в диэлектриках на примере отдельной молекулы водорода, обратившись к снисходительному читателю с просьбой считать ее твердым телом с $N = 2$, а не с $N \sim 10^{23}$ (с некоторыми изменениями и улучшениями этот



Фиг. 32.1. Типичный вид распределения локальных магнитных моментов по направлениям в отсутствие магнитного поля.

а — в твердых телах, где магнитное взаимодействие несущественно;
б — в ферромагнитном твердом теле ниже температуры перехода;
в — в антиферромагнитном твердом теле ниже температуры перехода.
В случаях *б* и *в* мы имеем *магнитоупорядоченные* состояния.

пример подходит и для описания ситуации в металлах). Затем мы покажем, как можно обобщить идеи, возникающие при рассмотрении молекулы водорода, на случай реальных твердых тел, состоящих из большого числа атомов. И наконец, мы опишем те дополнительные сложности, с которыми приходится сталкиваться в теории магнитных моментов и их взаимодействия в металлах.

Читатели, которые хотели бы пропустить это оставляющее чувство неудовлетворенности компромиссное описание, навязываемое нам сложностью и неразработанностью проблемы, могут просто отметить для себя два основных пункта, более подробному рассмотрению которых посвящена эта глава.

1. Казалось бы, наиболее естественно предположить, что взаимодействие между отдельными магнитными моментами связано с их магнитными полями и осуществляется либо непосредственно за счет магнитного диполь-дипольного взаимодействия, либо более косвенным образом, посредством спин-орбитальной связи. Однако чаще всего основными оказываются отнюдь не эти взаимодействия. Наиважнейшим источником магнитного взаимодействия является обычное *электростатическое* электрон-электронное взаимодействие. И действительно, во многих теориях магнетизма в первом приближении совершенно не учитывается ни диполь-дипольное, ни спин-орбитальное взаимодействие, а рассматривается только кулоновское взаимодействие.

2. В подавляющем большинстве случаев для объяснения магнитного упорядочения в твердых телах необходимо выйти далеко за рамки приближения независимых электронов, на котором основана зонная теория, приводящая к впечатляющим успехам при описании немагнитных свойств твердых тел. Иногда, хотя и редко, достаточно учесть в зонной теории электрон-электронное

взаимодействие в форме самосогласованного поля. По сути дела, построение достаточно простой модели, которая могла бы описывать как характерную корреляцию электронных спинов, так и электронные кинетические свойства, предсказываемые простой зонной теорией, остается одной из главных нерешенных *задач современной теории твердого тела.*

ОЦЕНКА ЭНЕРГИИ МАГНИТНОГО ДИПОЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Прежде чем приступать к объяснению того, каким образом магнитное взаимодействие может возникать в результате чисто электростатического взаимодействия, оценим энергию прямого взаимодействия двух магнитных диполей $\mathbf{m}_1$ и $\mathbf{m}_2$, находящихся на расстоянии $\mathbf{r}$ друг от друга:

$$U = \frac{1}{r^3}[\mathbf{m}_1 \cdot \mathbf{m}_2 - 3(\mathbf{m}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}})(\mathbf{m}_2 \cdot \hat{\mathbf{r}})]. \tag{32.1}$$

Магнитные дипольные моменты атомов имеют величину $m_1 \approx m_2 \approx g\mu_B \approx \approx e\hbar/mc$ (см. стр. 261 и 270). Поэтому значение U (если не принимать во внимание угловую зависимость) оказывается следующим:

$$U \approx \frac{(g\mu_B)^2}{r^3} \approx \left(\frac{e^2}{\hbar c}\right)^2 \left(\frac{a_0}{r}\right)^3 \frac{e^2}{a_0} \approx \frac{1}{(137)^2}\left(\frac{a_0}{r}\right)^3 \text{ ридберг.} \tag{32.2}$$

В твердом магнетике моменты обычно отстоят друг от друга на расстояние примерно 2Å, следовательно, U не превышает 10^{-4} эВ. Это значительно меньше разности электростатических энергий различных атомных состояний, составляющей обычно доли электронвольта. Поэтому нам необходимо выяснить причину, в силу которой электростатическая энергия пары магнитных ионов (или электронов) зависит от направления их магнитных моментов. Как мы увидим ниже, такая зависимость обусловливается принципом Паули. Именно благодаря нему электростатические, а не дипольные силы играют основную роль в возникновении магнитного взаимодействия [1]).

Обычно из числа основных источников магнитного взаимодействия можно исключить и спин-орбитальное взаимодействие. Оно, несомненно, весьма важно для определения полного магнитного момента отдельных атомов и, следовательно, дает существенный вклад во внутриатомное магнитное взаимодействие. Однако даже в этом случае первые два правила Хунда (стр. 266) основаны исключительно на учете электростатической энергии. Только третье правило, определяющее окончательное расщепление LS-мультиплета, основано на учете спин-орбитального взаимодействия. Однако в тех парамагнитных диэлектриках, где орбитальные моменты заморожены из-за расщепления уровней в кристаллическом поле (стр. 273), все же чисто электростатические эффекты подавляют эффекты, обусловленные спин-орбитальной связью.

---

[1]) Важное указание на то, что дипольное взаимодействие заведомо слишком мало, дают температуры магнитного перехода в железе, кобальте и никеле, составляющие несколько сотен кельвинов. Если бы спины выстраивались за счет магнитного дипольного взаимодействия, то ферромагнитный порядок исчезал бы уже при нагревании выше нескольких кельвинов ($1K \sim 10^{-4}$ эВ). С другой стороны, в твердых телах, где магнитные моменты расположены далеко друг от друга, дипольное взаимодействие может превосходить по величине взаимодействие электростатического происхождения. Учет дипольного взаимодействия чрезвычайно важен для объяснения явлений, связанных с магнитными доменами (стр. 333).

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ДВУХЭЛЕКТРОННОЙ СИСТЕМЫ. СИНГЛЕТНЫЕ И ТРИПЛЕТНЫЕ СОСТОЯНИЯ

Чтобы показать, как принцип Паули может приводить к магнитным эффектам даже в том случае, когда в гамильтониане отсутствуют зависящие от спина члены, рассмотрим двухэлектронную систему с гамильтонианом, *не зависящим от спина*. Поскольку H не зависит от спина, стационарное состояние Ψ в общем случае может быть представлено в виде произведения чисто орбитального стационарного состояния, волновая функция которого $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ подчиняется уравнению Шредингера

$$H\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2)\psi + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\psi = E\psi, \tag{32.3}$$

и любой линейной комбинации четырех спиновых состояний [1])

$$|\uparrow\uparrow\rangle, \quad |\uparrow\downarrow\rangle, \quad |\downarrow\uparrow\rangle, \quad |\downarrow\downarrow\rangle. \tag{32.4}$$

Эти линейные комбинации могут быть выбраны так, чтобы полный спин S и его проекция S_z имели определенные значения. Соответствующие линейные комбинации можно представить в виде следующей таблицы [2]):

Состояние	S	S_z
$\frac{1}{\sqrt{2}}(\|\uparrow\downarrow\rangle - \|\downarrow\uparrow\rangle)$	0	0
$\|\uparrow\uparrow\rangle$	1	1
$\frac{1}{\sqrt{2}}(\|\uparrow\downarrow\rangle + \|\downarrow\uparrow\rangle)$	1	0
$\|\downarrow\downarrow\rangle$	1	−1

Заметим, что волновая функция одного состояния с $S = 0$ (называемого синглетным состоянием) изменяет знак при обмене спинов электронов, тогда как знак волновой функции трех состояний с $S = 1$ при обмене спинов остается прежним. Согласно принципу Паули, *полная* волновая функция Ψ должна менять знак при одновременной перестановке спиновых и пространственных координат электронов. Поскольку полная волновая функция представляет собой произведение спиновой и орбитальной частей, отсюда следует, что те решения уравнения Шредингера (32.3), которые не меняют знак при замене $\mathbf{r}_1$ на $\mathbf{r}_2$ (симметричные решения), должны описывать состояния с $S = 0$, а те, которые меняют знак (антисимметричные решения), соответствуют значению $S = 1$ [3]). Существует поэтому четкая корреляция между пространственной симметрией решения уравнения Шредингера (не зависящего от спина) и полным спином: симметричным решениям отвечают синглетные спиновые состояния, а антисимметричным — триплетные.

[1]) Эти символы обозначают спиновые состояния, в которых оба электрона находятся на уровнях с определенными значениями s_z. В состоянии $|\uparrow\downarrow\rangle$, например, $s_z = {}^1/_2$ для электрона 1, $s_z = -{}^1/_2$ для электрона 2.

[2]) См., например, книгу [1].

[3]) Все решения уравнения (32.3) могут быть выбраны либо симметричными, либо антисимметричными, что обусловлено симметрией потенциала V (который включает все члены, описывающие электростатическое взаимодействие двух электронов и двух протонов с фиксированными кординатами $\mathbf{R}_1$ и $\mathbf{R}_2$). См. задачу 1.

Пусть E_s и E_t — низшие собственные значения уравнения (32.3), соответствующие синглетным (симметричным) и триплетным (антисимметричным) решениям. Тогда в основном состоянии спин будет равен нулю или единице в зависимости от того, какое значение больше, E_s или E_t. Подчеркнем снова, что для окончательного решения этого вопроса достаточно исследовать *не зависящее от спина* уравнение Шредингера (32.3).

Оказывается, что для двухэлектронных систем справедлива элементарная теорема, согласно которой волновая функция основного состояния для уравнения (32.3) должна быть симметричной [1]). Следовательно, E_s должно быть меньше E_t и основному состоянию должен отвечать полный спин, равный нулю. Однако эта теорема выполняется только для двухэлектронных систем [2]), и поэтому важно найти метод оценки величины $E_s - E_t$, который можно обобщить на аналогичную задачу в случае N-атомного твердого тела. Мы по-прежнему будем использовать двухэлектронную систему для иллюстрации этого метода (несмотря на теорему, согласно которой синглетное состояние обладает наименьшей энергией), потому что именно в такой системе особенно просто выявляется неадекватность приближения независимых электронов для решения магнитных задач.

ВЫЧИСЛЕНИЕ РАСЩЕПЛЕНИЯ МЕЖДУ СИНГЛЕТНЫМ И ТРИПЛЕТНЫМ СОСТОЯНИЯМИ. НЕСОСТОЯТЕЛЬНОСТЬ ПРИБЛИЖЕНИЯ НЕЗАВИСИМЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Разность энергий синглетного и триплетного состояний показывает, насколько более выгодна антипараллельная ориентация спинов двух электронов ($S = 0$) по сравнению с параллельной ($S = 1$). Поскольку $E_s - E_t$ представляет собой разность между собственными значениями гамильтониана, включающего только электростатические взаимодействия, эта энергия должна быть порядка разности между различными возможными значениями электростатической энергии. Поэтому вполне может оказаться, что именно она является основным источником магнитного взаимодействия даже в том случае, когда в гамильтониане имеются члены, явным образом зависящие от спина. Мы опишем некоторые приближенные методы вычисления разности $E_s - E_t$, стремясь при этом не столько получить численные результаты (хотя рассматриваемые ниже методы используются для этой цели), сколько продемонстрировать на простейшем примере неадекватность приближения независимых электронов. Эта неадекватность, проявляющаяся при описании корреляции между спинами, имеет, особенно при больших N, весьма тонкий характер.

Предположим теперь, что мы пытаемся решить двухэлектронную задачу (32.3) в приближении независимых электронов, т. е. пренебрегаем кулоновским взаимодействием между электронами $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ и учитываем только взаимодействие каждого электрона с двумя ионами (положения которых $\mathbf{R}_1$ и $\mathbf{R}_2$ остаются фиксированными). В этом случае уравнение Шредингера для двух электронов (32.3) принимает вид

$$(h_1 + h_2)\,\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \tag{32.5}$$

---

[1]) См. задачу 2.

[2]) В *одномерном* случае доказано, что для основного состояния любого числа электронов с не зависящим от спина взаимодействием произвольного вида полный спин должен быть равен нулю [2]. Эта теорема не допускает обобщения на случай трех измерений, для которого, используя правила Хунда (см. гл. 31), можно найти множество примеров ее нарушения.

[1])

$$h_i = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_1|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_2|}, \quad i = 1, 2. \tag{32.6}$$

Поскольку гамильтониан в (32.5) равен сумме одноэлектронных гамильтонианов, решение уравнения (32.5) можно построить из собственных функций одноэлектронного уравнения Шредингера

$$h\psi(\mathbf{r}) = \mathscr{E}\psi(\mathbf{r}). \tag{32.7}$$

Если $\psi_0(\mathbf{r})$ и $\psi_1(\mathbf{r})$ — два решения уравнения (32.7), отвечающие наинизшим энергиям $\mathscr{E}_0$ и $\mathscr{E}_1$, причем $\mathscr{E}_0 < \mathscr{E}_1$, то приближенное двухэлектронное уравнение Шредингера (32.5) имеет следующее симметричное решение с минимальным значением энергии:

$$\psi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_0(\mathbf{r}_1)\psi_0(\mathbf{r}_2), \quad E_s = 2\mathscr{E}_0. \tag{32.8}$$

Антисимметричное решение с наименьшей энергией имеет вид

$$\psi_t(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_0(\mathbf{r}_1)\psi_1(\mathbf{r}_2) - \psi_0(\mathbf{r}_2)\psi_1(\mathbf{r}_1), \quad E_t = \mathscr{E}_0 + \mathscr{E}_1. \tag{32.9}$$

Расщепление между синглетом и триплетом составляет

$$E_s - E_t = \mathscr{E}_0 - \mathscr{E}_1, \tag{32.10}$$

что согласуется с общей теоремой, согласно которой для двухэлектронных систем $E_s < E_t$.

Получая выражение для энергии основного состояния $2\mathscr{E}_0$, мы просто следовали этапам построения зонной теории в частном случае «твердого тела» с $N = 2$. Именно, вначале мы решили одноэлектронную задачу (32.7), а затем заполнили $N/2$ наинизших одноэлектронных уровней, помещая на каждый из них по два электрона (с противоположно направленными спинами). Несмотря на это обнадеживающее сходство, волновая функция (32.8) явно оказывается очень плохим приближением для описания основного состояния точного уравнения Шредингера (32.3) в том случае, когда протоны отстоят далеко друг от друга. Действительно, в этом случае выражение (32.8) совершенно не дает возможности учесть кулоновское взаимодействие между электронами. Это становится очевидным при рассмотрении структуры одноэлектронных волновых функций $\psi_0(\mathbf{r})$ и $\psi_1(\mathbf{r})$. Если электроны расположены далеко друг от друга, то метод сильной связи (гл. 10) позволяет с очень хорошей точностью получить решения уравнения (32.7) в частном случае $N = 2$. В методе сильной связи одноэлектронную волновую функцию стационарного состояния твердого тела представляют в виде линейной комбинации одноэлектронных атомных волновых функций, взятых в соответствующих узлах решетки $\mathbf{R}$. При $N = 2$ имеем следующие правильные линейные комбинации [2]):

$$\begin{aligned} \psi_0(\mathbf{r}) &= \phi_1(\mathbf{r}) + \phi_2(\mathbf{r}), \\ \psi_1(\mathbf{r}) &= \phi_1(\mathbf{r}) - \phi_2(\mathbf{r}), \end{aligned} \tag{32.11}$$

---

[1]) Проводимое ниже рассмотрение осталось бы справедливым, если бы электрон-электронное взаимодействие учитывалось в приближении самосогласованного поля, что привело бы к видоизменению исходного электрон-ионного кулоновского взаимодействия (см. т. 1, стр. 195).

[2]) См. задачу 3. Если мы выберем такие фазы, чтобы функции ϕ были действительными и положительными (это можно сделать для основного состояния атома водорода), то линейная комбинация со знаком плюс не будет иметь узлов, и, следовательно, ее энергия окажется меньше.

где $\phi_i(\mathbf{r})$ — электронная волновая функция для основного состояния отдельного атома водорода с протоном, находящимся в точке $\mathbf{R}_i$. Если одноэлектронные уровни имеют такой вид (который фактически можно считать точным, когда протоны отстоят далеко друг от друга), то двухэлектронные волновые функции (32.8) и (32.9) (в приближении независимых электронов) записываются следующим образом:

$$\psi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi_1(\mathbf{r}_1)\,\phi_2(\mathbf{r}_2) + \phi_2(\mathbf{r}_1)\,\phi_1(\mathbf{r}_2) + \phi_1(\mathbf{r}_1)\,\phi_1(\mathbf{r}_2) + \phi_2(\mathbf{r}_1)\,\phi_2(\mathbf{r}_2) \quad (32.12)$$

и

$$\psi_t(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 2\,[\phi_2(\mathbf{r}_1)\,\phi_1(\mathbf{r}_2) - \phi_1(\mathbf{r}_1)\,\phi_2(\mathbf{r}_2)]. \quad (32.13)$$

Формула (32.12) с очень хорошей точностью описывает основное состояние для уравнения Шредингера (32.5), в котором не учитывается электрон-электронное взаимодействие. Однако (32.12) оказывается очень плохим приближением, если рассматривать исходное уравнение Шредингера (32.3), в котором не отброшено электрон-электронное взаимодействие. Чтобы убедиться в этом, заметим, что первый и второй члены в (32.12) существенно отличаются от третьего и четвертого. Первые два члена описывают ситуацию, когда оба электрона локализованы на водородоподобных орбитах вблизи разных ядер. Когда расстояние между протонами велико, а энергия взаимодействия двух электронов мала, описание молекулы [даваемое первыми двумя членами в (32.12)] как системы двух слегка искаженных атомов оказывается весьма неплохим. Однако каждый из двух последних членов в (32.12) описывает два электрона, которые локализованы на водородоподобных орбитах *вблизи одного и того же* протона. Их энергия взаимодействия оказывается большой вне зависимости от расстояния между протонами. Следовательно, последние два члена в (32.12) описывают молекулу водорода как совокупность иона H^- и голого протона, т. е. приводят к чрезвычайно неудачному описанию, если допустить существование электрон-электронного взаимодействия [1]).

Таким образом, в основном состоянии (32.12), полученном в приближении независимых электронов, вероятность нахождения обоих электронов на одном и том же ионе составляет 50%. Триплетное состояние (32.13), полученное в том же приближении, не имеет этого недостатка. Поэтому если мы учтем в гамильтониане электрон-электронное взаимодействие, то для достаточно далеко отстоящих друг от друга протонов среднее значение энергии триплета (32.13), несомненно, окажется меньше средней энергии синглета (32.12).

Это не означает, однако, что истинным основным состоянием будет триплет. Симметричное состояние, в котором электроны никогда не оказываются вблизи одного и того же протона и которое, следовательно, отвечает значительно меньшей энергии, чем основное состояние в приближении независимых электронов, получится, если рассмотреть только два первых члена в (32.12):

$$\bar{\psi}_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi_1(\mathbf{r}_1)\,\phi_2(\mathbf{r}_2) + \phi_2(\mathbf{r}_1)\,\phi_1(\mathbf{r}_2). \quad (32.14)$$

Теория, в которой приближенные выражения для синглетного и триплетного основных состояний полного гамильтониана (32.3) считаются пропорциональ-

---

[1]) Эта неудача попытки корректного описания молекулы водорода с помощью приближения независимых электронов имеет такое же происхождение, как и те недостатки этого приближения, которые обсуждались при рассмотрении метода сильной связи в гл. 10. Соответствующая проблема не возникает для полностью заполненных зон (или, если проводить аналогию с молекулой, для двух близко расположенных атомов гелия), поскольку даже более точная волновая функция будет отвечать двум электронам на каждой локализованной орбитали.

ными (32.14) и (32.13), носит название приближения Гайтлера — Лондона [1]). Очевидно, что гайтлер-лондоновское синглетное состояние (32.14) описывает случай далеко отстоящих друг от друга протонов гораздо более точно, чем синглетное состояние в приближении независимых электронов (32.12). Поэтому обобщенная соответствующим образом схема Гайтлера — Лондона должна быть более пригодна для рассмотрения магнитных ионов в диэлектрических кристаллах.

С другой стороны, если протоны находятся очень близко друг к другу, то приближение независимых электронов (32.8) дает более правильное описание истинного основного состояния, чем приближение Гайтлера — Лондона (32.14). Это легко видеть в предельном случае, когда положения обоих протонов совпадают. В приближении независимых электронов в качестве исходного рассматривается состояние с двумя одноэлектронными волновыми функциями, отвечающими одному двукратно заряженному ядру, в то время как приближение Гайтлера — Лондона имеет дело с одноэлектронными волновыми функциями при единичном заряде ядра. Волновые функции Гайтлера — Лондона имеют слишком большую протяженность в пространстве, чтобы служить в качестве исходных для описания системы, которая представляет собой уже не молекулу водорода, а атом гелия.

Главная цель проведенного выше исследования состояла в том, чтобы на примере двухэлектронной системы показать, что представления зонной теории, основанной на приближении независимых электронов, неприменимы для описания магнитного взаимодействия в диэлектрических кристаллах. Что же касается метода Гайтлера — Лондона, то и он имеет свои недостатки. Действительно, несмотря на то, что этот метод дает очень точные значения энергий синглета и триплета при больших расстояниях между ядрами [2]), его результаты для очень малого расщепления между синглетом и триплетом оказываются гораздо менее определенными. Этот метод вполне может привести к неверным заключениям, если применять его некритически [3]). Тем не менее ниже мы приведем выражение Гайтлера — Лондона для $E_s - E_t$, поскольку на нем основаны и более строгое рассмотрение, и терминология, с которой очень часто приходится иметь дело при изучении магнетизма.

В приближении Гайтлера — Лондона для оценки расщепления между синглетом и триплетом используются синглетные и триплетные волновые функции (32.14) и (32.13):

$$E_s - E_t = \frac{(\bar{\psi}_s,\ H\bar{\psi}_s)}{(\bar{\psi}_s,\ \bar{\psi}_s)} - \frac{(\psi_t,\ H\psi_t)}{(\psi_t,\ \psi_t)}, \tag{32.15}$$

---

[1]) В молекулярной физике описание, основанное на приближении независимых электронов [с основным состоянием (32.12)], носит название приближения Хунда — Мулликена, или метода молекулярных орбиталей. Другие названия связаны с тем фактом, что в приближении Гайтлера — Лондона волновую функцию основного состояния можно записать как линейную комбинацию двух различных двухэлектронных состояний, отвечающих приближению независимых электронов:

$$\bar{\psi}(\mathbf{r}_1,\ \mathbf{r}_2) = \psi_0(\mathbf{r}_1)\,\psi_0(\mathbf{r}_2) - \psi_1(\mathbf{r}_1)\,\psi_1(\mathbf{r}_2).$$

Здесь мы имеем простой пример ситуации, называемой «перемешиванием конфигураций». Гайтлер-лондоновские состояния $\bar{\psi}_s$ и ψ_t носят названия «связывающих» и «антисвязывающих» состояний.

[2]) В отличие от приближения независимых электронов.

[3]) Детальное критическое рассмотрение метода Гайтлера — Лондона имеется в статье Херринга, опубликованной в книге [3].

где H — полный гамильтониан (32.3). В пределе больших межатомных расстояний можно показать (см. задачу 4), что (32.15) сводится к выражению

$$\frac{1}{2}(E_s - E_t) = \int d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{r}_2\, [\phi_1(\mathbf{r}_1)\, \phi_2(\mathbf{r}_2)] \times$$
$$\times \left(\frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} + \frac{e^2}{|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_1|} - \frac{e^2}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}_2|} \right) [\phi_2(\mathbf{r}_1)\, \phi_1(\mathbf{r}_2)]. \quad (32.16)$$

Правая часть выражения (32.16) представляет собой матричный элемент между состояниями, которые получаются друг из друга, если электроны меняются местами. По этой причине разность энергий синглета и триплета называется *обменным расщеплением*; если эта разность рассматривается как источник магнитного взаимодействия, то говорят об *обменном взаимодействии* [1]).

Атомная орбиталь $\phi_i(\mathbf{r})$ сильно локализована в окрестности $\mathbf{r} = \mathbf{R}_i$, поэтому наличие сомножителей $\phi_1(\mathbf{r}_1)\, \phi_2(\mathbf{r}_2)$ и $\phi_1(\mathbf{r}_2)\, \phi_2(\mathbf{r}_1)$ в подынтегральном выражении (32.16) приводит к довольно быстрому спаданию величины расщепления между синглетом и триплетом при увеличении расстояния между протонами $|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|$.

СПИНОВЫЙ ГАМИЛЬТОНИАН И МОДЕЛЬ ГЕЙЗЕНБЕРГА

Попытаемся определить зависимость спина двухэлектронной системы от величины энергетического расщепления между синглетом и триплетом. Правда, способ нахождения такой зависимости более сложен, чем это необходимо для описания нашего простого случая, однако он играет фундаментальную роль при рассмотрении энергетики спиновых конфигураций в реальных твердых диэлектриках. Сначала следует отметить, что если два протона находятся далеко друг от друга, то основное состояние отвечает двум независимым атомам водорода. Следовательно, оно четырехкратно вырождено, так как у каждого электрона могут быть две ориентации спина. Рассмотрим теперь протоны, расположенные немного ближе друг к другу, так что появляется расщепление ($E_s \neq E_t$) четырехкратно вырожденного состояния, обусловленное взаимодействием между атомами. Это расщепление, однако, мало по сравнению с энергиями всех других возбужденных состояний двухэлектронной системы. При таких условиях указанные четыре состояния определяют многие основные свойства молекулы [2]). Поэтому описание часто упрощают, совершенно пренебрегая состояниями, лежащими выше по энергии, и рассматривают молекулу как систему с четырьмя состояниями. Если мы будем описывать любое состояние молекулы как линейную комбинацию четырех низших состояний, то удобно построить оператор — так называемый спиновый гамильтониан, который обладает следующими свойствами. Собственные значения спинового гамильтониана для рассматриваемой совокупности четырех состояний совпадают с собственными значениями исходного гамильтониана, а его собственные функции определяют спин соответствующих состояний.

Чтобы построить спиновый гамильтониан двухэлектронной системы, отметим, что оператор спина каждого отдельного электрона удовлетворяет равенству $\mathbf{S}_i^2 = {}^1/_2({}^1/_2 + 1) = {}^3/_4$, поэтому для полного спина $\mathbf{S}$ можно записать

---

[1]) Однако не нужно забывать, что обменное взаимодействие связано только с энергией электростатического взаимодействия и принципом Паули.

[2]) Например, термодинамически равновесные свойства, если величина $k_B T$ сравнима с $E_s - E_t$, но достаточно мала для того, чтобы не нужно было учитывать никаких состояний, кроме указанных четырех.

соотношение:

$$\mathbf{S}^2 = (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2)^2 = \frac{3}{2} + 2\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2. \tag{32.17}$$

Поскольку собственное значение оператора $\mathbf{S}^2$ для состояний со спином S равно $S(S+1)$, из соотношения (32.17) следует, что оператор $\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$ имеет собственное значение $-{}^3/_4$ для синглетного ($S = 0$) состояния и $+{}^1/_4$ для триплетных ($S = 1$) состояний. Следовательно, оператор

$$\mathscr{H}^{\text{spin}} = \frac{1}{4}(E_s + 3E_t) - (E_s - E_t)\,\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2, \tag{32.18}$$

имеющий собственное значение E_s для синглетного состояния и E_t для каждого из трех триплетных состояний, и есть искомый спиновый гамильтониан.

Сдвинув начало отсчета энергии, мы можем опустить константу $(E_s + 3E_t)/4$, одинаковую для всех четырех состояний, и записать спиновый гамильтониан в виде

$$\mathscr{H}^{\text{spin}} = -J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2, \quad J = E_s - E_t. \tag{32.19}$$

Поскольку $\mathscr{H}^{\text{spin}}$ представляет собой скалярное произведение векторных операторов спина $\mathbf{S}_1$ и $\mathbf{S}_2$, при положительном значении J более выгодна параллельная ориентация спинов, а при отрицательном [1] — антипараллельная. Отметим, что в отличие от магнитного дипольного взаимодействия (32.1) взаимодействие, отвечающее спиновому гамильтониану, зависит только от взаимной ориентации двух спинов, а не от их направлений по отношению к $\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2$. Этот результат представляет собой общее следствие независимости исходного гамильтониана от спина и справедлив (что следует особо отметить) независимо от его пространственной симметрии. Чтобы получить спиновый гамильтониан с анизотропным взаимодействием [2], к исходному гамильтониану следует добавить члены, нарушающие сферическую симметрию в спиновом пространстве (такие, как дипольное или спин-орбитальное взаимодействие).

При больших N спиновый гамильтониан уже нельзя считать просто иным способом выражения известных результатов (как в случае $N = 2$). Теперь он содержит в очень компактной форме чрезвычайно сложную информацию о низколежащих уровнях [3]. Когда N ионов со спином S расположены на больших расстояниях друг от друга [4], основное состояние $(2S+1)^N$-кратно вырождено. Спиновый гамильтониан описывает расщепление этого сильно вырожденного основного состояния, когда ионы немного сближаются, но продолжают оставаться достаточно далеко друг от друга, чтобы расщепление было мало по сравнению с энергией любого другого возбужденного состояния. Возможно (различными способами) построить зависящую от $\mathbf{S}_i$ операторную функцию, собственные значения которой определят расщепленные уровни. Необходимо отметить,

---

[1]) Поскольку знак J зависит от того, какая энергия больше, E_t или E_s, это просто другой способ высказать утверждение о том, что спины параллельны в триплетном состоянии и антипараллельны в синглетном.

[2]) Такая анизотропия имеет чрезвычайно важное значение для понимания возможности существования направлений легкого и трудного намагничивания, а также играет некоторую роль в теории образования магнитных доменов (см. стр. 335).

[3]) В общем случае эту информацию получить непросто, даже зная спиновый гамильтониан. В отличие от случая $N = 2$ низколежащие уровни априори неизвестны и нахождение спинового гамильтониана — это только половина задачи. Остается далеко не тривиальная задача нахождения собственных значений спинового гамильтониана (см., например, стр. 316—323).

[4]) Для простоты мы предполагаем, что для каждого иона $J = S$ (т. е. $L = 0$). Это ограничение несущественно для вывода спинового гамильтониана.

однако, что во многих интересных случаях спиновый гамильтониан имеет такой же вид, как гамильтониан системы двух спинов, просуммированный по всем парам ионов:

$$\mathscr{H}^{\text{spin}} = -\sum_{ij} J_{ij}\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j. \tag{32.20}$$

Мы не будем рассматривать очень сложный вопрос о том, когда справедливо выражение (32.20) [1]). Однако нужно отметить следующее.

1. Поскольку в гамильтониан (32.20) входят только попарные произведения спиновых операторов, все магнитные ионы должны находиться достаточно далеко друг от друга, чтобы перекрытие их электронных волновых функций было очень мало.

2. Если угловой момент каждого иона содержит как орбитальную, так и спиновую часть, то взаимодействие, описываемое спиновым гамильтонианом, может зависеть не только от ориентации спинов друг относительно друга, но и от направления каждого спина в отдельности.

Спиновый гамильтониан (32.20) называется гамильтонианом Гейзенберга [2]), а величины J_{ij} — константами (а также параметрами или коэффициентами) обменного взаимодействия. Получение информации даже из гамильтониана Гейзенберга представляет собой, вообще говоря, весьма трудную задачу, на решении которой основываются многие весьма глубокие исследования магнетизма твердых тел. Однако необходимо помнить, что даже для вывода гамильтониана Гейзенберга необходимо использовать много весьма тонких физических соображений и сделать довольно сложные приближения.

ПРЯМОЙ ОБМЕН, СВЕРХОБМЕН, КОСВЕННЫЙ ОБМЕН И ОБМЕН МЕЖДУ ДЕЛОКАЛИЗОВАННЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

Только что рассмотренный тип магнитного взаимодействия называется *прямым обменом*, поскольку он связан с прямым кулоновским взаимодействием между электронами двух ионов. Однако часто магнитные ионы бывают отделены друг от друга немагнитным ионом (т. е. ионом, у которого все электронные оболочки заполнены). Магнитное взаимодействие между подобными ионами может осуществляться через посредство электронов общего для них немагнитного соседа, причем такое взаимодействие оказывается более существенным, чем прямое обменное взаимодействие. Такой тип магнитного взаимодействия называется *сверхобменом* (фиг. 32.2).

Обменное взаимодействие электронов частично заполненных f-оболочек редкоземельных металлов обусловливается иными причинами. Здесь f-электроны связаны между собой не только посредством прямого обменного взаимодействия, но и за счет взаимодействия с электронами проводимости. Этот механизм (являющийся для металлов аналогом сверхобмена) называется *косвенным обменом*. Он может оказаться более сильным, чем прямой обмен, поскольку обычно f-оболочки очень слабо перекрываются.

Существует также очень важный тип обменного взаимодействия непосредственно между электронами проводимости в металле, который часто называется *обменом между делокализованными электронами* (itinerant exchange) [3]). Чтобы подчеркнуть общность различных типов обменного взаимодействия, ниже мы

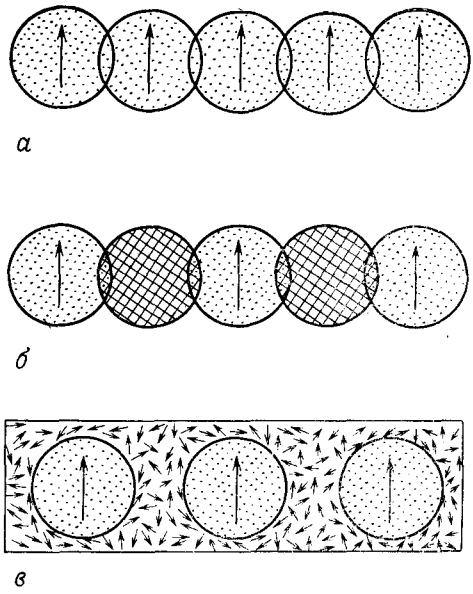
---

[1]) Очень подробное обсуждение этого вопроса имеется в статье Херринга в книге [3].

[2]) В более старой литературе он называется гамильтонианом Гейзенберга — Дирака.

[3]) Этот тип обменного взаимодействия очень подробно рассмотрен Херрингом в книге [4].

кратко рассмотрим обмен между делокализованными электронами для случая, сильнее всего отличающегося от случая хорошо локализованных электронов, для которых была разработана теория прямого обмена Гайтлера — Лондона, т. е. для газа свободных электронов.



Фиг. 32.2. Схематическая иллюстрация прямого обмена (*а*), сверхобмена (*б*) и косвенного обмена (*в*).

а — при прямом обмене магнитные ионы взаимодействуют только за счет перекрытия распределений заряда различных ионов;
б — при сверхобмене магнитные ионы : неперекрывающимися распределениями зарядов взаимодействуют за счет перекрытия с одним и тем же немагнитным ионом;
в — при косвенном обмене в отсутствие перекрытия магнитное взаимодействие обусловлено взаимодействием с электронами проводимости.

МАГНИТНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ГАЗЕ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Совершенно очевидно, что с помощью теории магнетизма газа свободных электронов не имеет смысла даже пытаться описать магнитное взаимодействие в реальных металлах. Однако эта теория не лишена интереса в силу ряда причин. а) Это простая модель, позволяющая объяснить возникновение магнитной структуры в отсутствие взаимодействий, явно зависящих от спина. б) Ее сложность дает указание на масштаб проблем, с которыми приходится сталкиваться при описании реальных металлов. в) В правильной общей теории магнетизма металлов (которой в настоящее время не существует), несомненно, должен быть найден способ *одновременного* описания особенностей обменного взаимодействия, связанных как с локализацией (что было сделано выше), так и с делокализацией (что будет сделано ниже) электронов.

Блох [5] впервые показал, что приближение Хартри—Фока может привести к ферромагнетизму газа электронов, между которыми имеется только кулоновское взаимодействие. В рамках этого приближения мы в гл. 17 показали, что если каждый одноэлектронный уровень, отвечающий волновому вектору, меньшему k_F, занят двумя электронами с противоположно направленными спинами, то энергия основного состояния N свободных электронов равна [см. (17.23)]

$$E = N\left[\frac{3}{5}(k_F a_0)^2 - \frac{3}{2\pi}(k_F a_0)\right] \text{ридберг} \quad \left(1 \text{ ридберг} = \frac{e^2}{2a_0}\right). \tag{32.21}$$

Первый член в выражении (32.21) представляет собой полную кинетическую энергию, а второй, называемой обменной энергией, описывает в приближении Хартри — Фока кулоновское взаимодействие между электронами.

При выводе выражения (32.21) предполагалось, однако, что на каждом занятом одноэлектронном уровне находятся два электрона с противоположно направленными спинами. В более общем случае имеется возможность, приводящая к существованию суммарного спина. Она заключается в том, что каждый одноэлектронный уровень с k, меньшим некоторого $k_\uparrow$, заполняется электронами со спинами, направленными вверх, а уровни с $k < k_\downarrow$ заполняются электронами со спинами, направленными вниз. Поскольку [см. (17.15)] в теории Хартри —

Фока обменное взаимодействие имеет место только между электронами с одинаковыми спинами, для каждого направления спина мы будем иметь выражения типа (32.21):

$$E_\uparrow = N_\uparrow \left[\frac{3}{5} (k_\uparrow a_0)^2 - \frac{3}{2\pi} (k_\uparrow a_0) \right] \text{ ридберг},$$
$$E_\downarrow = N_\downarrow \left[\frac{3}{5} (k_\downarrow a_0)^2 - \frac{3}{2\pi} (k_\downarrow a_0) \right] \text{ ридберг}. \tag{32.22}$$

Тогда полная энергия и полное число электронов будут равны соответственно

$$E = E_\uparrow + E_\downarrow,$$
$$\frac{N}{V} = \frac{N_\uparrow}{V} + \frac{N_\downarrow}{V} = \frac{k_\uparrow^3}{6\pi^2} + \frac{k_\downarrow^3}{6\pi^2} = \frac{k_F^3}{3\pi^2}. \tag{32.23}$$

Если считать, что $N_\uparrow = N_\downarrow = N/2$, то E принимает вид (32.21). Возникает вопрос, не получим ли мы более низкую энергию, отказавшись от этого предположения. В этом случае основному состоянию будет отвечать отличная от нуля намагниченность

$$M = -g\mu_B \frac{N_\uparrow - N_\downarrow}{V} \tag{32.24}$$

и газ электронов будет ферромагнитным.

Для простоты рассмотрим противоположный предельный случай [1]), полагая $N_\downarrow = N$ и $N_\uparrow = 0$. Тогда энергия E будет равна $E_\downarrow$, а $k_\downarrow$ [в соответствии с выражением (32.23)] окажется равным $2^{1/3} k_F$; отсюда

$$E = N \left[\frac{3}{5} 2^{2/3} (k_F a_0)^2 - \frac{3}{2\pi} 2^{1/3} (k_F a_0) \right]. \tag{32.25}$$

По сравнению с немагнитным случаем, которому соответствует выражение (32.21), положительная кинетическая энергия в (32.25) больше в $2^{2/3}$ раз, а отрицательная обменная энергия — больше в $2^{1/3}$ раз. Поэтому энергия полностью намагниченного состояния ниже, чем немагнитного, в том случае, если обменная энергия превышает кинетическую. Это имеет место при малых k_F, т. е. при малых плотностях. При уменьшении плотности происходит переход из немагнитного в полностью намагниченное состояние. Такой переход имеет место, когда энергии (32.21) и (32.25) становятся равными друг другу, т. е. при

$$k_F a_0 = \frac{5}{2\pi} \frac{1}{2^{1/3} + 1}, \tag{32.26}$$

или, иначе говоря [см. (2.22)], когда

$$\frac{r_s}{a_0} = \frac{2\pi}{5} (2^{1/3} + 1) \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{1/3} = 5{,}45. \tag{32.27}$$

Цезий — единственный металлический элемент, в котором плотность электронов проводимости столь мала, что r_s превышает это значение, но имеются также соединения металлов [2]), для которых $r_s/a_0 > 5{,}45$. Ни у одного из указанных веществ не было обнаружено ферромагнитных свойств, несмотря на то, что их зонная структура довольно хорошо описывается приближением свободных электронов.

Однако более глубокие теоретические соображения показывают, что простой критерий (32.26) существования ферромагнетизма при малой плотности электронов не может быть справедлив по следующим причинам.

---

[1]) Можно показать, что при $N_\uparrow$ и $N_\downarrow$, лежащих внутри интервала, ограниченного значениями $N_\uparrow = N_\downarrow = N/2$ и $N_\uparrow$ (или $N_\downarrow$) $= N$, $N_\uparrow$ (или $N_\downarrow$) $= 0$, энергия оказывается выше, чем в одном из указанных предельных случаев.

[2]) Например, амины металлов; см. книгу [6].

1. Даже в рамках приближения Хартри — Фока возможен выбор более сложных одноэлектронных уровней, которым отвечает меньшая энергия, чем полностью намагниченному или немагнитному состояниям. Соответствующие решения, называемые волнами спиновой плотности, были обнаружены Оверхаузером [1]); они приводят к антиферромагнитному основному состоянию при плотностях, близких к тем, которые определяются формулой (32.27).

2. Можно улучшить приближение Хартри — Фока, если допустить возможность электронного экранирования обменного взаимодействия (см. т. 1, стр. 343), в результате чего взаимодействие становится более короткодействующим. Это улучшение существенным образом изменяет результаты теории Хартри — Фока. Например, в случае предельно короткодействующего потенциала (имеющего вид дельта-функции) она предсказывает ферромагнетизм при *больших* плотностях и немагнитное состояние при *малых* плотностях.

3. При очень малых плотностях истинное основное состояние газа *свободных* электронов совершенно не похоже ни на один из случаев, рассмотренных выше. Можно показать, что в пределе малой плотности газ свободных электронов кристаллизуется, приобретая конфигурацию (называемую *вигнеровским кристаллом*), описание которой лежит далеко за пределами применимости приближения независимых электронов [9].

Таким образом, совершенно не очевидно, какое основное состояние в приближении Хартри — Фока будет наилучшим. Кроме того (что еще хуже), простые попытки улучшить теорию Хартри — Фока приводят к радикальному изменению ее результатов. В настоящее время существует мнение, что газ свободных электронов, возможно, не является ферромагнитным ни при каких значениях плотности, хотя строгое доказательство этого отсутствует. Фактически ферромагнитные свойства обнаруживают только те металлы, отдельные ионы которых содержат частично заполненные d- или f-оболочки, а такая ситуация безнадежно далека от области применимости модели свободных электронов. Чтобы объяснить магнитное упорядочение в металлах, необходимо рассматривать обменное взаимодействие между делокализованными электронами, учитывая при этом конкретные особенности зонной структуры [2]) и (или) особенности строения атомов, которые лежат в основе правил Хунда.

---

[1]) См. статьи Оверхаузера [7], а также обзор Херринга в книге [4]. Введение экранировки исключает образование волн спиновой плотности. Однако некоторые конкретные черты зонной структуры хрома позволяют воскресить волны спиновой плотности, если довольно простым способом учесть в теории наличие зонной структуры. В настоящее время считают, что такая теория объясняет антиферромагнетизм хрома. См., например, статью Райса [8] и цитированную в ней литературу.

[2]) Широко распространенная модель, описывающая, например ферромагнетизм никеля, просто объединяет представление о ферромагнетизме свободных электронов с зонной теорией. Поэтому энергетические зоны никеля рассчитывают обычным способом, однако при этом вводят самосогласованное обменное поле (его часто считают просто постоянным); при различном заполнении спиновых состояний это поле может отличаться для электронов с противоположно направленными спинами. Выбрав подходящим образом обменное поле, можно построить основное состояние никеля (атом которого содержит 10 электронов, занимающих $3d$- и $4s$-уровни). В этом состоянии одна d-зона (5 электронов на атом) занята электронами со спином вверх, а вторая d-зона содержит электроны со спином, направленным вниз, однако она смещена вверх по отношению к первой настолько, что ее пересекает уровень Ферми. Поэтому вторая d-зона оказывается не совсем заполненной (ей отвечают 4,4 электрона на атом). Оставшиеся 0,6 электрона на атом заполняют зону свободных электронов и имеют произвольно направленные спины. Поскольку заполнение зоны, где спины направлены вверх, превышает заполнение зоны, где спины направлены вниз, на 0,6 электрона на атом, твердое тело обладает суммарным магнитным моментом. См. обзор ранних работ по этим вопросам в статье Стонера [10]; более современное описание можно найти в работе Херринга в книге [4].

МОДЕЛЬ ХАББАРДА

Хаббард [1]) предложил крайне упрощенную модель, в которой делается попытка подойти вплотную к указанным проблемам. Эта модель содержит минимум свойств, необходимых, чтобы получить в соответствующих пределах как зонное, так и локализованное описание. В модели Хаббарда из огромной совокупности связанных и принадлежащих непрерывному спектру электронных уровней каждого иона оставляется единственный локализованный уровень. Состояния электронов в этой модели задают, указывая четыре возможных электронных конфигурации отдельного иона (его уровень может быть или пустым, или содержать один электрон с одним из двух направлений спина, или содержать два электрона с противоположно направленными спинами). Гамильтониан модели Хаббарда содержит члены следующих двух типов.

а) Член, диагональный по этим состояниям, который представляет собой произведение положительной энергии U на число двукратно занятых ионных уровней [плюс (несущественный) член, равный произведению энергии $\mathscr{E}$ на число электронов].

б) Член, недиагональный по этим состояниям, имеющий отличные от нуля матричные элементы t между теми парами состояний, которые отличаются только переносом одного электрона (без изменения спина) с данного иона на один из соседних.

Члены первого типа в отсутствие вторых способствовали бы существованию локальных магнитных моментов, поскольку они подавляли бы возможность нахождения второго электрона (с противоположно направленным спином) на однократно занятых узлах. Можно показать, что члены второго типа в отсутствие первых привели бы к обычному зонному спектру и одноэлектронным блоховским уровням, где каждый электрон размазан по всему кристаллу. Когда имеются оба типа членов, даже такая простая модель оказывается чрезвычайно сложной для точного рассмотрения, хотя при исследовании частных случаев было получено много ценной информации. Если, например, полное число электронов равно полному числу узлов, то в пределе пренебрежимо малого внутриатомного отталкивания ($t \gg U$) мы будем иметь типичную для металла наполовину заполненную зону. Однако в противоположном предельном случае ($U \gg t$) можно получить антиферромагнитный спиновый гамильтониан Гейзенберга (с обменной константой $|J| = 4t^2/U$), описывающий низколежащие возбужденные состояния. Тем не менее до сих пор никто еще не получил строгого решения вопроса о том, как происходит в рамках этой модели переход от немагнитного металла к антиферромагнитному диэлектрику при изменении величины t/U.

ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ МОМЕНТЫ В СПЛАВАХ

Мы указали на опасности, возникающие при использовании чисто зонного подхода для описания магнетизма проводников. С другой стороны, при рассмотрении металлов, в которых магнитные ионы имеют частично заполненные d-оболочки, характерные для свободных атомов, естественно было бы попытаться воспользоваться другим предельным случаем, описывая d-электроны с помощью того же аппарата, который применяется при рассмотрении магнитных

---

[1]) См. работы Хаббарда [11]. В задаче 5 эта модель применяется для описания молекулы водорода.

диэлектриков, т. е. исходя из концепции прямого обмена (дополненной учетом косвенного обмена, который также может иметь место в металлах) [1]. Этот подход тоже таит в себе опасности. Ион, который в свободном состоянии имеет магнитную электронную оболочку, может сохранить только часть своего магнитного момента или даже совсем лишиться его, будучи помещенным в металл. Последнее хорошо видно на примере свойств разбавленных магнитных сплавов.

Когда малое количество атомов переходного металла растворяется в немагнитном металле (зачастую хорошо описываемом приближением свободных электронов), получившийся сплав может иметь локализованные моменты, а может и не иметь их (табл. 32.1) [2]. Момент свободного иона определяется правила-

Таблица 32.1

Наличие или отсутствие локализованных моментов у атомов переходных металлов, растворенных в немагнитных металлах [a])

Примесь	Металл-растворитель			
	Au	Cu	Ag	Al
Ti	Нет	—	—	Нет
V	?	—	—	Нет
Cr	Да	Да	Да	Нет
Mn	Да	Да	Да	?
Fe	Да	Да	—	Нет
Co	?	?	—	Нет
Ni	Нет	Нет	—	Нет

[a]) Наличие момента обозначается словом «да», а отсутствие — «нет». Вопросительный знак указывает на неопределенность ситуации. Для некоторых комбинаций растворителя и примеси существуют технологические трудности получения воспроизводимых разбавленных сплавов, обусловленные главным образом плохой растворимостью. Этим объясняется большинство прочерков в таблице.
Данные взяты из статьи Хигера, опубликованной в книге [12].

ми Хунда (стр. 265—267), которые в свою очередь основаны на рассмотрении внутриатомного кулоновского (и в меньшей степени спин-орбитального) взаимодействия. Теория локализованных моментов в разбавленных магнитных сплавах должна дать ответ на вопрос, как модифицируется это рассмотрение, когда мы имеем дело не со свободным ионом, а с ионом, находящимся в металле [3]).

Даже если бы мы пренебрегли взаимодействиями между электронами магнитного иона, а также между электронами и ионами металла-растворителя, все равно остался бы простой механизм, который может привести к изменению полного момента иона. В зависимости от положения уровней иона относитель-

[1]) Для f-оболочек редкоземельных металлов это, возможно, разумная процедура.

[2]) Критерием существования локализованных моментов служит наличие в магнитной восприимчивости члена, обратно пропорционального температуре, с коэффициентом, пропорциональным концентрации магнитных ионов в соответствии с законом Кюри (31.47).

[3]) В гл. 31 мы рассматривали аналогичную задачу, возникающую, когда ион находится в диэлектрике, и обнаружили, что влияние кристаллического поля вполне может оказаться более существенным, чем взаимодействия, описываемые правилами Хунда; при этом происходит соответствующее изменение величины суммарного магнитного момента.

но уровня Ферми электроны могут либо перейти с иона в зону проводимости металла-растворителя, либо перейти из зоны проводимости на низколежащие уровни иона и изменить, таким образом, его магнитный момент, а в некоторых случаях привести даже к полному исчезновению последнего. Кроме того, поскольку некоторые уровни иона и зоны проводимости металла-растворителя обладают одинаковой энергией, возможно перемешивание уровней. При этом пространственная локализация ионных уровней уменьшается, тогда как распределение заряда на уровнях зоны проводимости изменяется вблизи магнитного иона. Это в свою очередь радикально изменяет внутриионные энергии, которые определяют результирующую спиновую конфигурацию электронов, локализованных вблизи иона. Например, при уменьшении локализации ионных уровней постепенно уменьшается и роль внутриионного кулоновского отталкивания.

Короче говоря, задача оказывается весьма сложной. Некоторой ясности удалось достичь благодаря модели Андерсона [1]), в которой все уровни магнитного иона заменены единственным локализованным уровнем (подобно тому, как в модели Хаббарда рассматриваются ионы), а взаимодействие между локализованными и зонными уровнями сведено к минимуму. Задачи, в которых важную роль играют как локализация электронов, так и их зонные свойства, очень сложны; об этом говорит отсутствие точного решения даже для крайне упрощенной модели Андерсона, несмотря на то что она была предметом яростных атак теоретиков.

МИНИМУМ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ И ТЕОРИЯ КОНДО

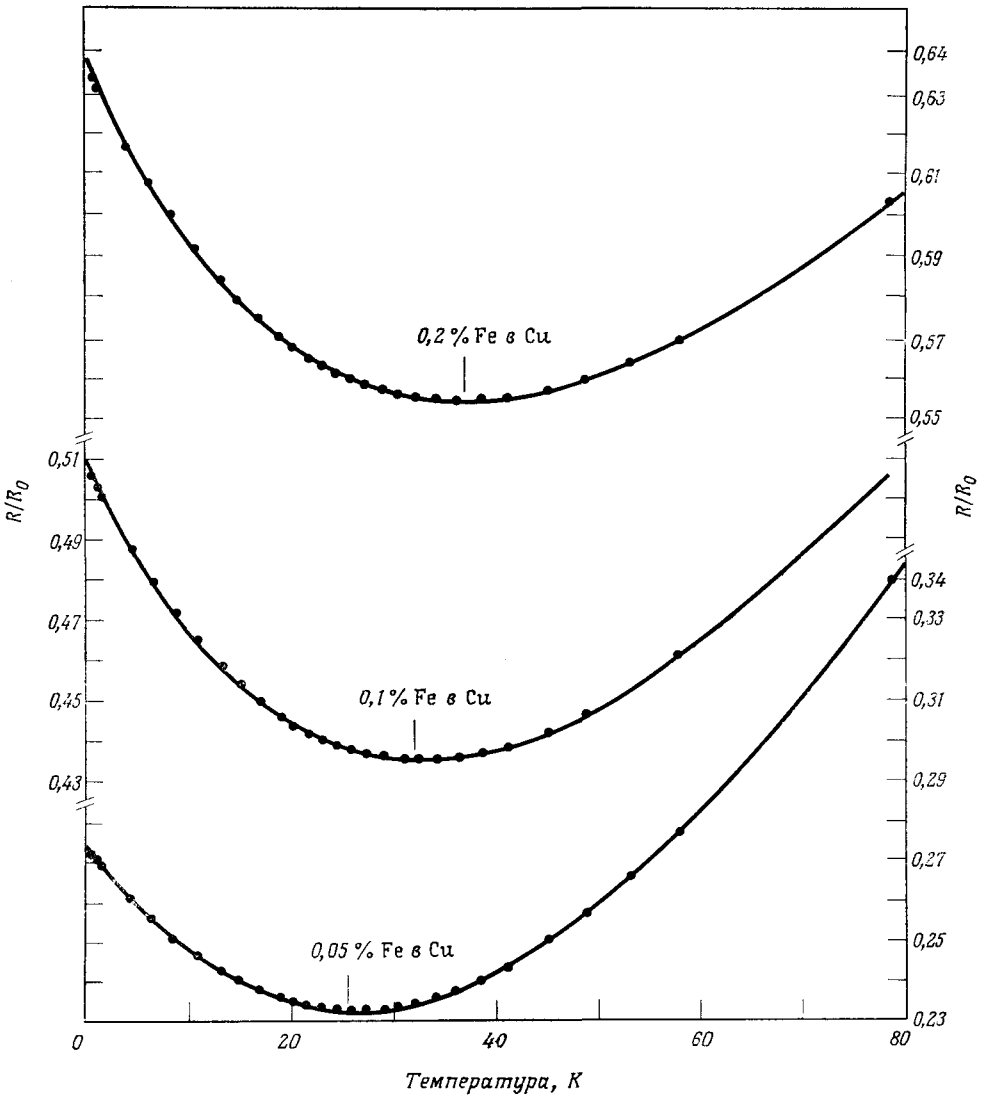
Существование в разбавленных сплавах локализованных моментов, которые взаимодействуют с электронами проводимости, оказывает заметное влияние на электропроводность. Магнитные примеси выступают в роли рассеивающих центров, и если они представляют собой основной тип примесей или дефектов решетки, то при низких температурах именно они будут определять величину электросопротивления [2]). В гл. 16 мы показали, что наличие немагнитных рассеивающих центров приводит к появлению члена, не зависящего от температуры (так называемого остаточного сопротивления), а полное сопротивление при понижении температуры монотонно уменьшается, приближаясь к этому постоянному значению. Однако еще с 1930 г. [14] было известно, что сопротивление магнитных сплавов не уменьшается монотонно, а имеет при низких (~ 10 K) температурах не слишком глубокий минимум, положение которого слабо зависит от концентрации магнитных примесей (фиг. 32.3).

Только в 1963 г. Кондо [15] (см. также [16]) показал, что минимум возникает благодаря некоторым неожиданным особенностям рассеяния электронов проводимости, которые проявляются, когда рассеивающий центр имеет магнитный момент. В этом случае обменное взаимодействие между электронами проводимости и локальным моментом приводит к актам рассеяния, в которых спин электрона переворачивается (что компенсируется соответствующим изменением спина рассеивающего центра). До того как Кондо проанализировал ситуацию, рассмотрение рассеяния такого типа проводилось с точностью до первого неисчезающего члена в теории возмущений; при этом не было найдено качественного отличия от рассеяния на немагнитных примесях, описанного нами в гл. 16.

---

[1]) См. статью Андерсона [13], а также обзор Хигера в книге [12].

[2]) Напомним, что вклад в сопротивление, обусловленный рассеянием на фононах, уменьшается пропорционально T^5.



Фиг. 32.3. Минимум электросопротивления у различных разбавленных сплавов железа с медью. (Из статьи [17].)

R_0 — удельное сопротивление при 0° С. Положение минимума зависит от концентрации железа.

Кондо, однако, обнаружил, что во всех высших порядках теории возмущений сечение магнитного рассеяния расходится, приводя к бесконечному сопротивлению.

Расходимость в основном определяется наличием резкой границы распределения электронов проводимости в пространстве волновых векторов, что имеет место при $T = 0$. Последующий анализ, проведенный Кондо и другими авторами, показал, что тепловое размытие распределения электронов ликвидирует расходимость и приводит к появлению в выражении для вклада примесей в сопротивление члена, который *растет* при понижении температуры. Одновремен-

ный учет этого члена и фононного вклада, уменьшающегося с температурой, объясняет существование минимума электросопротивления.

В этой главе мы лишь бегло затронули трудные, тонкие и зачастую увлекательные проблемы, с которыми приходится сталкиваться почти при каждой попытке разобраться в магнитных взаимодействиях. Однако это только половина задачи. Даже если *задана* подходящая простая модель, учитывающая основные черты магнитного взаимодействия [например, гамильтониан Гейзенберга (32.20)], необходимо еще получить с помощью этой модели физически интересную информацию. Подобная задача оказывается, вообще говоря, не менее трудной, тонкой и увлекательной, чем построение исходной модели. Рассмотрение этого аспекта теории магнетизма проводится в гл. 33.

ЗАДАЧИ

1. *Симметрия двухэлектронной орбитальной волновой функции*

Докажите, что стационарные состояния уравнения Шредингера для двухэлектронной системы с симметричным потенциалом, т. е. уравнения (32.3) с $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = V(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1)$, могут быть выбраны либо симметричными, либо антисимметричными. (Доказательство весьма близко к первому доказательству теоремы Блоха в гл. 8.)

2. *Доказательство того, что основное состояние двухэлектронной системы с не зависящим от спина гамильтонианом представляет собой синглет*

а) Среднюю энергию двухэлектронной системы с гамильтонианом (32.2) в состоянии ψ можно записать (после интегрирования по частям члена, отвечающего кинетической энергии) в виде

$$E = \int d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{r}_2 \left[\frac{\hbar^2}{2m} \{ |\nabla_1 \psi|^2 + |\nabla_2 \psi|^2 \} + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) |\psi|^2 \right]. \tag{32.28}$$

Покажите, что наименьшее значение, которое энергия (32.28) имеет на множестве всех нормированных антисимметричных дифференцируемых функций ψ, обращающихся на бесконечности в нуль, равно энергии триплетного основного состояния E_t, а если используются симметричные функции, то наименьшее значение совпадает с энергией синглетного основного состояния E_s.

б) Используя результат п. «а» и то обстоятельство, что волновая функция триплетного основного состояния ψ_t может быть выбрана действительной, когда потенциал V действителен, и что $|\psi_t|$ — симметричная функция, докажите соотношение $E_s \leqslant E_t$.

3. *Симметрия одноэлектронных орбитальных волновых функций в случае молекулы водорода*

Докажите (используя практически такой же метод, как и в задаче 1), что если одноэлектронный потенциал не меняется при зеркальном отражении в некоторой плоскости, то стационарные одноэлектронные волновые функции могут быть выбраны так, чтобы они либо оставались неизменными, либо меняли знак при отражении в этой плоскости. [Это подтверждает, что формула (32.11) дает в случае двухпротонного потенциала правильные линейные комбинации атомных орбиталей.]

4. *Расщепление между синглетом и триплетом в приближении Гайтлера — Лондона*

Получите гайтлер-лондоновскую оценку (32.16) для разности энергий синглетного и триплетного основного состояния молекулы водорода. Чтобы показать, что выражение (32.15) сводится к (32.16) для протонов, находящихся на больших расстояниях, важно учесть следующие обстоятельства.

а) Одноэлектронные волновые функции ϕ_1 и ϕ_2, из которых построены состояния (32.13) и (32.14), являются точными одноэлектронными волновыми функциями основного состояния атомов водорода, расположенных соответственно в точках $\mathbf{R}_1$ и $\mathbf{R}_2$.

б) Критерий того, что протоны расположены достаточно далеко друг от друга, заключается в большой величине отношения расстояния между протонами к пространственной протяженности одноэлектронной волновой функции атома водорода.

в) Электростатическое поле вне сферически-симметричного распределения заряда в точности равно тому полю, которое создавал бы этот заряд, если его сконцентрировать

в одну точку и поместить в центр сферы. Удобно также включить в гамильтониан энергию взаимодействия двух протонов, $e^2/|\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|$ (остающуюся неизменной).

5. ***Модель Хаббарда для молекулы водорода***

В модели Хаббарда атом, находящийся в точке R, заменяется единственным электронным уровнем $|\mathbf{R}\rangle$. Если уровень пуст (на атоме нет электрона), то энергия равна нулю; если на уровне находится один электрон (с произвольным направлением спина), то энергия равна $\mathscr{E}$, и, наконец, если на уровне имеются два электрона (обязательно с противоположно направленными спинами), то энергия равна $2\mathscr{E} + U$; добавочная положительная энергия U описывает внутриатомное кулоновское отталкивание двух локализованных электронов. (В силу принципа Паули на одном уровне не может находиться более двух электронов.)

В модели Хаббарда двухатомная молекула заменяется двумя такими уровнями $|\mathbf{R}\rangle$ и $|\mathbf{R}'\rangle$, соответствующими электронам, локализованным вблизи точек R и R′. Для простоты будем считать эти два уровня ортогональными:

$$\langle \mathbf{R} | \mathbf{R}' \rangle = 0. \tag{32.29}$$

Вначале рассмотрим задачу о двух «протонах» и одном электроне (ион H_2^+). Если бы одноэлектронный гамильтониан h был диагонален по $|\mathbf{R}\rangle$ и $|\mathbf{R}'\rangle$, то стационарные уровни описывали бы атом водорода и протон. Однако мы знаем, что если протоны находятся не слишком далеко друг от друга, то существует некоторая вероятность туннелирования электрона с одного протона на другой, в результате чего образуется ионизованная молекула водорода. Мы опишем вероятность туннелирования с помощью недиагонального члена в одноэлектронном гамильтониане

$$\langle \mathbf{R} | h | \mathbf{R}' \rangle = \langle \mathbf{R}' | h | \mathbf{R} \rangle = -t; \tag{32.30}$$

фазы у $|\mathbf{R}\rangle$ и $|\mathbf{R}'\rangle$ можно выбрать так, чтобы число t было действительным и положительным. С помощью (32.30) и диагональных членов

$$\langle \mathbf{R} | h | \mathbf{R} \rangle = \langle \mathbf{R}' | h | \mathbf{R}' \rangle = \mathscr{E} \tag{32.31}$$

одноэлектронная задача определяется полностью.

а) Покажите, что одноэлектронные стационарные уровни имеют вид

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|\mathbf{R}\rangle \mp |\mathbf{R}'\rangle), \tag{32.32}$$

а соответствующие собственные значения равны

$$\mathscr{E} \pm t. \tag{32.33}$$

В качестве первоначального подхода к двухэлектронной задаче (молекула водорода) опишем синглетное (пространственно-симметричное) основное состояние в рамках приближения независимых электронов, поместив оба электрона на одноэлектронный уровень с минимальной энергией, и получим полную энергию, равную $2(\mathscr{E} - t)$. При этом совершенно не учитывается энергия U, отвечающая взаимодействию двух электронов, связанных с одним протоном. Самый грубый способ исправления оценки $2(\mathscr{E} - t)$ заключается в том, чтобы добавить к этой величине энергию U, умноженную на вероятность найти два электрона, связанных с одним протоном, в случае когда молекула находится в основном состоянии, отвечающем приближению независимых электронов.

б) Покажите, что эта вероятность равна $1/2$, поэтому исправленная оценка для энергии основного состояния в приближении независимых электронов (*ie*) такова:

$$E_{ie} = 2(\mathscr{E} - t) + \frac{1}{2} U. \tag{32.34}$$

Это отвечает просто результату применения приближения Хартри (приближения самосогласованного поля) к модели Хаббарда. См. гл. 11 и 17.

Имеется следующий полный набор синглетных (пространственно-симметричных) состояний для двухэлектронной задачи:

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\mathbf{R}\rangle |\mathbf{R}'\rangle + |\mathbf{R}'\rangle |\mathbf{R}\rangle), \qquad \Phi_1 = |\mathbf{R}\rangle |\mathbf{R}\rangle, \qquad \Phi_2 = |\mathbf{R}'\rangle |\mathbf{R}'\rangle, \tag{32.35}$$

где в состоянии $|\mathbf{R}\rangle |\mathbf{R}'\rangle$ электрон 1 находится на ионе R, а электрон 2 — на ионе R′, и т. д.

в) Покажите, что приближенную волновую функцию основного состояния, соответствующую приближению независимых электронов, можно следующим образом записать с помощью состояний (32.35):

$$\Phi_{ie}=\frac{1}{\sqrt{2}}\,\Phi_0+\frac{1}{2}\,(\Phi_1+\Phi_2). \tag{32.36}$$

Матричные элементы *полного* двухэлектронного гамильтониана

$$H=h_1+h_2+V_{12} \tag{32.37}$$

в пространстве синглетных состояний равны $H_{ij}=(\Phi_i,\ H\Phi_j)$, где

$$\begin{pmatrix} H_{00} & H_{01} & H_{02} \\ H_{10} & H_{11} & H_{12} \\ H_{20} & H_{21} & H_{22} \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} 2\mathscr{E} & -\sqrt{2}\,t & -\sqrt{2}\,t \\ -\sqrt{2}\,t & 2\mathscr{E}+U & 0 \\ -\sqrt{2}\,t & 0 & 2\mathscr{E}+U \end{pmatrix}. \tag{32.38}$$

Отметим, что диагональные матричные элементы по состояниям Φ_1 и Φ_2, которые соответствуют двум электронам на одном протоне, включают также и кулоновское отталкивание U. Кулоновское отталкивание отсутствует в диагональном матричном элементе по состоянию Φ_0, поскольку электроны в этом состоянии находятся на различных протонах. Появление U связано только с членом V_{12} в гамильтониане, который описывает электрон-электронное взаимодействие. Отметим также, что одноэлектронный матричный элемент туннельного перехода t связывает только состояния, которые отличаются переносом одного электрона с протона на протон (для того чтобы имелись неравные нулю матричные элементы перехода между состояниями, отличающимися изменением положения двух электронов, потребовалось бы ввести дополнительное двухчастичное взаимодействие). Убедитесь в том, что в (32.38) множитель при t действительно имеет значение, равное $-\sqrt{2}$.

В приближении Гайтлера — Лондона синглетное основное состояние — это просто Φ_0, и, следовательно, гайтлер-лондоновская оценка для энергии основного состояния совпадает с H_{00}, т. е.

$$E_{HL}=2\mathscr{E}. \tag{32.39}$$

г) Покажите, что точное выражение для энергии основного состояния гамильтониана (32.38) имеет вид

$$E=2\mathscr{E}+\frac{1}{2}\,U-\sqrt{4t^2+\frac{1}{4}\,U^2}. \tag{32.40}$$

Постройте график этой энергии, а также энергии основных состояний, отвечающих приближению независимых электронов (32.34) и приближению Гайтлера — Лондона, в зависимости от U (при фиксированных $\mathscr{E}$ и t). Рассмотрите поведение этих кривых при больших и малых U/t и объясните, почему оно физически разумно. Сравните эти три энергии при $U=2t$ и поясните результат.

д) Покажите, что точная волновая функция основного состояния гамильтониана (32.38) имеет вид (с точностью до нормировочной константы)

$$\Phi=\frac{1}{\sqrt{2}}\,\Phi_0+\left(\sqrt{1+\left(\frac{U}{4t}\right)^2}-\frac{U}{4t}\right)\frac{1}{2}\,(\Phi_1+\Phi_2). \tag{32.41}$$

Чему равна в этом состоянии вероятность найти два электрона на одном ионе? Изобразите полученный результат в зависимости от U (при фиксированных $\mathscr{E}$ и t) и поясните поведение полученной кривой при малых и больших U/t.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Park D.*, Introduction to the Quantum Theory, McGrow-Hill, New York, 1964.
2. *Lieb E.*, *Mattis D.*, Phys. Rev., **125**, 164 (1962).
3. *Herring C.*, в кн. Magnetism, vol. 2B, ed. Rado G. T., Suhl H., Academic Press, New York, 1965.
4. *Herring C.*, в книге Magnetism, vol. 4, ed. G. T. Rado, H. Suhl, Academic Press, New York, 1966.
5. *Bloch F.*, Zs. Phys., **57**, 545 (1929).

6. Metal Ammonia Solutions, eds. Lagowski J. J., Sienko M. J. Butterworth, London, 1970.
7. *Overhauser A. W.*, Phys. Rev. Lett., 4, 462 (1960); Phys. Rev., **128**, 1437 (1962).
8. *Rice T. M.*, Phys. Rev., **B2**, 3619 (1970).
9. *Wigner E.*, Trans. Farad. Soc., **34**, 678 (1938).
10. *Stoner E. C.*, Rept. Progr. Phys., **11**, 43 (1947).
11. *Hubbard J.*, Proc. Roy. Soc., **A276**, 238 (1963); **A277**, 237 (1964); **A281**, 401 (1964).
12. *Heeger A. J.*, в кн. Solid State Physics, vol. 23, ed. Seitz F., Turnbull D., Academic Press, New York, 1969.
13. *Anderson P. W.*, Phys. Rev., **124**, 41 (1961).
14. *Meissner W., Voigt B.*, Ann. Phys., **7**, 761, 892 (1930).
15. *Kondo J.*, Prog. Theor. Phys., **32**, 37 (1964).
16. *Kondo J.*, в кн. Solid State Physics, vol. 23, ed. Seitz F., Turnbull D., Academic Press, New York, 1969.
17. *Franck J. P. et al.*, Proc. Roy. Soc., **A263**, 494 (1961).

ГЛАВА 33

МАГНИТНОЕ УПОРЯДОЧЕНИЕ

ТИПЫ МАГНИТНЫХ СТРУКТУР
НАБЛЮДЕНИЕ МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВБЛИЗИ
ТОЧКИ ВОЗНИКНОВЕНИЯ МАГНИТНОГО ПОРЯДКА
ОСНОВНОЕ СОСТОЯНИЕ ГЕЙЗЕНБЕРГОВСКИХ ФЕРРО-
И АНТИФЕРРОМАГНЕТИКОВ
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА. СПИНОВЫЕ ВОЛНЫ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА. ПОПРАВКИ К ЗАКОНУ КЮРИ
РАССМОТРЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ СИСТЕМЫ ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ
ТЕОРИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛЯ
ЯВЛЕНИЯ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ДИПОЛЬНЫМ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ: ДОМЕНЫ, РАЗМАГНИЧИВАЮЩИЕ ФАКТОРЫ

В двух предыдущих главах мы рассматривали главным образом причину появления магнитных моментов в твердых телах, а также вопрос о том, как кулоновское взаимодействие между электронами и принцип Паули могут привести к эффективному взаимодействию магнитных моментов. В этой главе мы будем исходить из того, что такие взаимодействующие моменты существуют, и не будем углубляться в теорию, объясняющую их происхождение. Мы опишем типы магнитных структур, образованных этими моментами, и рассмотрим некоторые характерные задачи, с которыми приходится сталкиваться при попытках объяснить поведение таких структур. Эти задачи возникают даже в том случае, когда в качестве основы рассмотрения берется не микроскопический гамильтониан, а «простая» феноменологическая модель взаимодействующих моментов.

При описании наблюдаемых свойств магнитных структур мы не будем опираться на какую-либо конкретную модель магнитного взаимодействия. Однако теоретический анализ будет основываться главным образом на спиновом гамильтониане Гейзенберга (32.20). Оказывается, что, даже исходя из модели Гейзенберга, чрезвычайно трудно найти поведение магнитных свойств твердого тела при изменении температуры и внешнего поля. До сих пор не получено общего решения даже для этой упрощенной модельной задачи, хотя изучение ряда важных частных случаев дало много конкретных сведений.

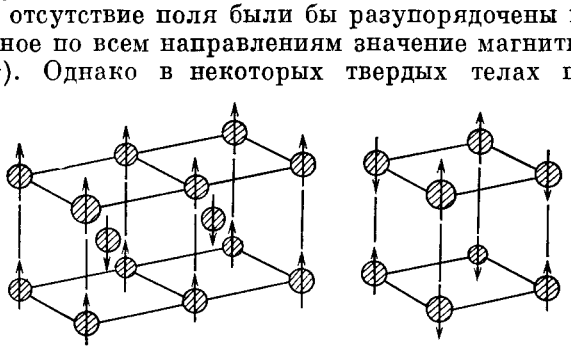
Мы обсудим следующие основные вопросы.

1. Наблюдаемые типы магнитного упорядочения.
2. Теория наиболее низколежащих состояний магнитоупорядоченных систем.
3. Теория высокотемпературных магнитных свойств.
4. Область вблизи критической температуры, где исчезает магнитное упорядочение.
5. Весьма грубая феноменологическая теория магнитного упорядочения (теория молекулярного поля).
6. Некоторые важные следствия магнитного дипольного взаимодействия в твердых телах с ферромагнитным упорядочением.

ТИПЫ МАГНИТНЫХ СТРУКТУР

Мы будем пользоваться представлением о твердых телах, в которых магнитные ионы локализованы в узлах решетки. Ниже мы покажем, как такое рассмотрение может быть обобщено на случай магнетизма делокализованных электронов.

Если бы не существовало магнитного взаимодействия, то отдельные магнитные моменты в отсутствие поля были бы разупорядочены при любой температуре и усредненное по всем направлениям значение магнитного момента равнялось бы нулю [1]). Однако в некоторых твердых телах при температурах



Фиг. 33.1. Некоторые простые антиферромагнитные структуры.
а — антиферромагнитное упорядочение в объемноцентрированной кубической решетке. Одинаково направленные спины образуют две вложенные друг в друга простые кубические решетки.
б — антиферромагнитное упорядочение в простой кубической решетке. Одинаково направленные спины образуют две вложенные друг в друга гранецентрированные кубические решетки.

ниже критической T_c среднее значение магнитного момента отдельного иона не обращается в нуль. Такие твердые тела называются *магнитоупорядоченными*.

Локализованные магнитные моменты в магнитоупорядоченном твердом теле могут изменять или не изменять намагниченность твердого тела в целом. Если они ее изменяют, то магнитное упорядочение, существующее на микроскопическом уровне, проявляется (даже в отсутствие внешнего поля) в виде макроскопической объемной намагниченности, называемой *спонтанной намагниченностью*. Такое упорядоченное состояние называется *ферромагнитным*.

Чаще встречается ситуация, когда сумма отдельных локальных моментов равна нулю, т. е. спонтанная намагниченность отсутствует, и упорядочение, существующее на микроскопическом уровне, не приводит к макроскопической намагниченности. Такие магнитоупорядоченные состояния называются *антиферромагнитными*.

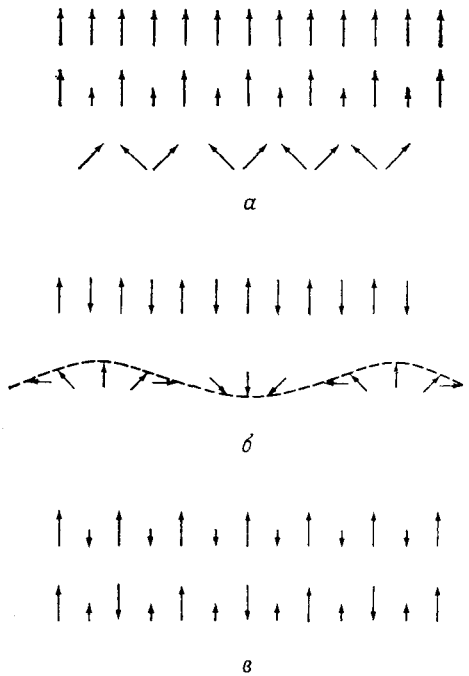
В простейших ферромагнетиках все локальные моменты имеют одинаковую величину и одно и то же среднее направление. Простейшее антиферромагнитное состояние возникает, когда локальные моменты образуют две вложенные друг в друга *подрешетки* с одинаковой структурой [2]). В каждой из подрешеток величина и среднее направление магнитных моментов одинаковы, но суммарные моменты двух подрешеток имеют противоположные направления, так что полный момент оказывается равным нулю (фиг. 33.1).

Термин «ферромагнетик» употребляется также в более узком смысле, когда надо провести различие между разнообразными ферромагнитными состоя-

[1]) Это было показано в гл. 31. Из выражения (31.44) следует, что при любой температуре $M = 0$, если $H = 0$.

[2]) Например, простую кубическую решетку можно рассматривать как две вложенные друг в друга гранецентрированные кубические решетки; объемноцентрированную кубическую решетку можно разбить на две простые кубические решетки. Однако гранецентрированную кубическую решетку нельзя представить в таком виде.

ниями, которые могут существовать, если на элементарную ячейку приходится несколько (не обязательно одинаковых) магнитных ионов. В подобном контексте термин «ферромагнетик» часто обозначает те магнитные структуры, в которых *все* локальные моменты имеют положительную проекцию на направление спонтанной намагниченности. Твердые тела, имеющие спонтанную намагниченность, но не удовлетворяющие этому критерию, называются *ферримагнетиками* [1]). В простом ферримагнетике обменное взаимодействие между ближайшими соседями может способствовать антипараллельному выстраиванию спинов, но, поскольку соседние магнитные ионы не одинаковы, их моменты не компенсируют друг друга, и в результате твердое тело как целое имеет отличный от нуля момент.



Фиг. 33.2. Линейные цепочки спинов в случае ферромагнитного (*а*), антиферромагнитного (*б*) и ферримагнитного (*в*) упорядочения.

Некоторые из множества типов магнитного упорядочения схематично представлены на фиг. 33.2. Многие магнитные структуры столь сложны, что их лучше описывать непосредственно, чем подводить под одну из трех указанных выше категорий.

Аналогичная классификация может быть проведена и для магнитоупорядоченных металлов, несмотря на то, что концепция локализованного магнитного иона, по-видимому, к ним неприменима. Для описания упорядочения вводится спиновая плотность $s_z(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}[n_\uparrow(\mathbf{r}) - n_\downarrow(\mathbf{r})]$, которая определяется в каждой точке $\mathbf{r}$ вдоль некоторого произвольного направления $\hat{\mathbf{z}}$. Через $n_\uparrow(\mathbf{r})$ и $n_\downarrow(\mathbf{r})$ обозначены вклады электронов, находящихся в соответствующих спиновых состояниях, в полную электронную плотность; при этом имеются в виду проекции спина на ось z. В магнитоупорядоченном металле локальная спиновая плотность не обращается в нуль. В ферромагнитном металле не обращается в нуль (при некотором направлении $\hat{\mathbf{z}}$) также и интеграл $\int d\mathbf{r} s_z(\mathbf{r})$, в то время как в антиферромагнитном металле он равен нулю при любом выборе $\hat{\mathbf{z}}$, хотя сама спиновая плотность $s_z(\mathbf{r})$ имеет ненулевое значение.

В металлах также могут наблюдаться сложные магнитные структуры. Например, хром представляет собой антиферромагнетик, характеризующийся периодическим распределением спиновой плотности, причем период не связан при нормальных условиях с периодом решетки, а определяется геометрией поверхности Ферми.

Некоторые примеры магнитоупорядоченных твердых тел приведены в табл. 33.1—33.3.

---

[1]) Этот термин происходит от слова «феррит». Обзор соответствующих вопросов см. в работе [1].

Таблица 33.1

Критическая температура T_c и намагниченность насыщения M_0 некоторых ферромагнетиков

Вещество	T_c, К	M_0, Гс [a]
Fe	1043	1752
Co	1388	1446
Ni	627	510
Gd	293	1980
Dy	85	3000
$CrBr_3$	37	270
Au_2MnAl	200	323
Cu_2MnAl	630	726
Cu_2MnIn	500	613
EuO	77	1910
EuS	16,5	1184
MnAs	318	870
MnBi	670	675
$GdCl_3$	2,2	550

[a]) При $T = 0$ К.
Данные взяты из работ Кеффера [2] и Хеллера [3].

Таблица 33.2

Критическая температура T_c некоторых антиферромагнетиков [a])

Вещество	T_c, К	Вещество	T_c, К
MnO	122	$KCoF_3$	125
FeO	198	MnF_2	67,34
CoO	291	FeF_2	78,4
NiO	600	CoF_2	37,7
$RbMnF_3$	54,5	$MnCl_2$	2
$KFeF_3$	115	VS	1040
$KMnF_3$	88,3	Cr	311

[a]) Данные взяты из работы Кеффера [2].

Таблица 33.3

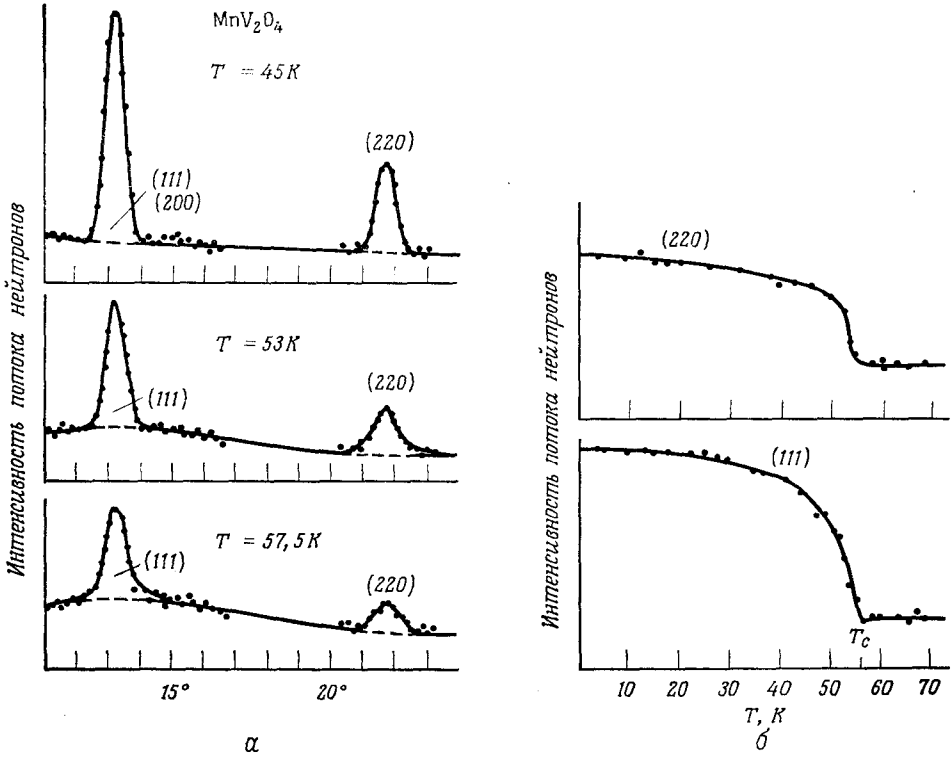
Критическая температура T_c и намагниченность насыщения M_0 некоторых ферримагнетиков

Вещество	T_c, К	M_0, Гс [a]
Fe_3O_4 (магнетит)	858	510
$CoFe_2O_4$	793	475
$NiFe_2O_4$	858	300
$CuFe_2O_4$	728	160
$MnFe_2O_4$	573	560
$Y_3Fe_5O_{12}$ (ИЖГ)	560	195

[a]) При $T = 0$ К.
Данные взяты из работы Кеффера [2].

НАБЛЮДЕНИЕ МАГНИТНЫХ СТРУКТУР

Магнитное упорядочение в твердом теле, имеющем спонтанную намагниченность, обнаруживается благодаря наличию макроскопического магнитного поля [1]). Однако в антиферромагнитных твердых телах магнитное упорядочение не приводит к возникновению макроскопического поля, так что в этом случае следует применять более тонкие способы. Прекрасным методом выявления

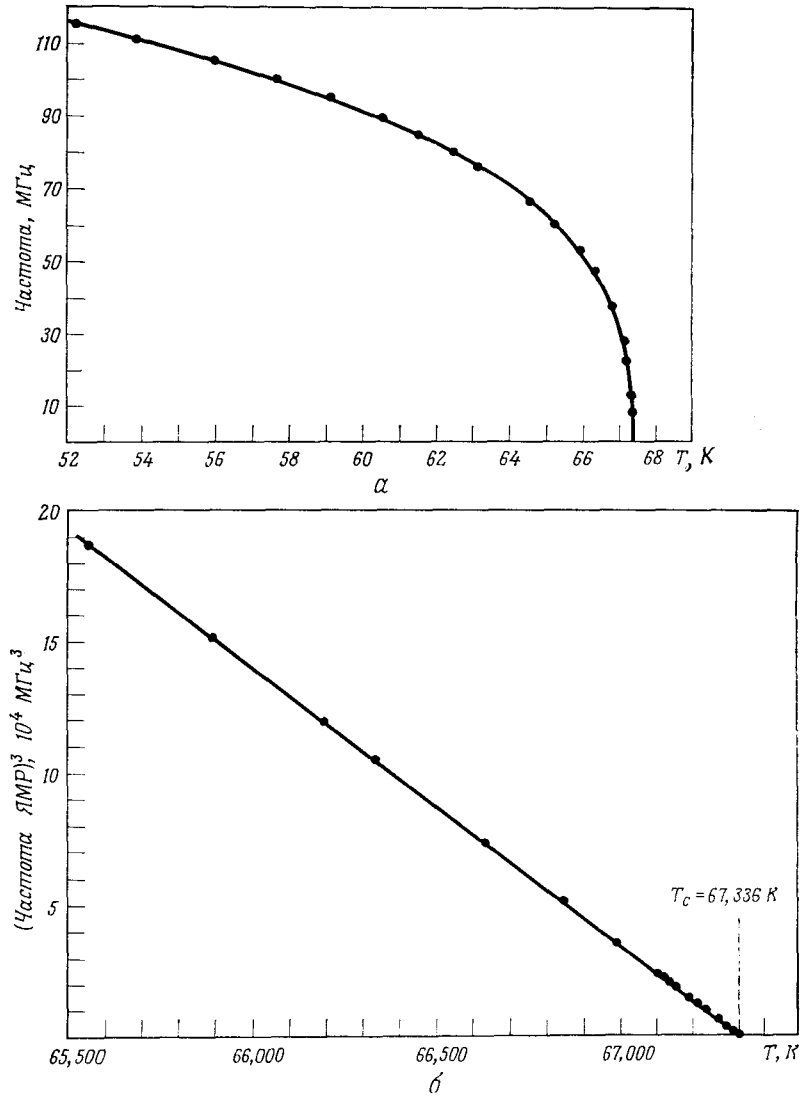


Фиг. 33.3. Результаты экспериментов по рассеянию нейтронов в антиферромагнетике. (Из работы [5].)

а — брэгговские пики при рассеянии нейтронов в ванадите марганца MnV_2O_4, являющемся антиферромагнетиком с $T_C = 56$ К. При $T < T_C$ интенсивность пиков уменьшается с повышением температуры.
б — температурная зависимость интенсивности пиков (220) и (111). Выше T_C интенсивность очень слабо зависит от температуры.

локальных моментов является рассеяние медленных нейтронов, поскольку нейтрон обладает магнитным моментом, взаимодействующим со спином электрона твердого тела. Это приводит к появлению дополнительных пиков в сечении упругого рассеяния нейтронов, помимо тех пиков, которые отвечают брэгговскому отражению при рассеянии нейтронов атомными ядрами в немагнитном случае (стр. 100). Магнитные пики можно отличить от немагнитных, поскольку они уменьшаются и пропадают, когда температура, повышаясь, проходит через критическое значение, при котором исчезает магнитный поря-

[1]) Следует иметь в виду, что доменная структура часто маскирует существование магнитного поля. См. стр. 333—336.



Фиг. 33.4. Результаты исследования антиферромагнетика методом ядерного магнитного резонанса.

а — температурная зависимость частоты ядерного магнитного резонанса в нулевом поле для ядер F^{19} в антиферромагнетике MnF_2. Резонансная частота обращается в нуль при критической температуре антиферромагнетика $T_C = 67{,}336$ К. (Из работы [6].)

б — температурная зависимость куба частоты ядерного магнитного резонанса в нулевом поле для F^{19} в MnF_2 в малой окрестности критической температуры T_C (обратите внимание, что температурная шкала значительно растянута по сравнению со случаем *а*). Если считать частоту пропорциональной намагниченности подрешетки, то это показывает, что намагниченность стремится к нулю по закону $(T_C - T)^{1/3}$, выполняющемуся с очень высокой точностью.

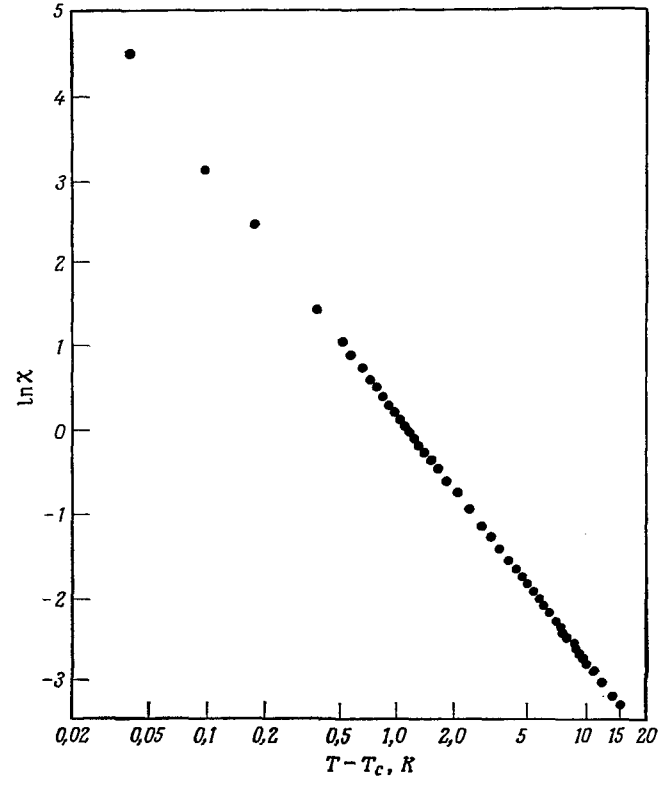
док; к тому же эти пики меняются в зависимости от приложенного магнитного поля [1]) (фиг. 33.3).

[1]) Исчерпывающее рассмотрение рассеяния нейтронов в магнитоупорядоченных твердых телах, охватывающее как теорию вопроса, так и результаты экспериментов, можно найти в книге [4].

Для исследования микроскопической спиновой структуры применяется также ядерный магнитный резонанс [1]). Атомное ядро чувствует поля, обусловленные дипольным магнитным моментом близлежащих электронов. Поэтому ядерный магнитный резонанс может наблюдаться в магнитоупорядоченных твердых телах даже в отсутствие внешнего поля. Действующее на ядро поле (и, следовательно, резонансная частота), в этом случае однозначно определяется наличием упорядоченных магнитных моментов. Таким образом, ядерный магнитный резонанс позволяет, например, измерить не проявляющуюся макроскопически намагниченность каждой из подрешеток антиферромагнетика (фиг. 33.4).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВБЛИЗИ ТОЧКИ ВОЗНИКНОВЕНИЯ МАГНИТНОГО ПОРЯДКА

Критическая температура T_c, выше которой исчезает магнитное упорядочение, в ферро- и ферримагнетиках называется температурой Кюри, а в антиферромагнетиках — температурой Нееля (последняя часто обозначается через

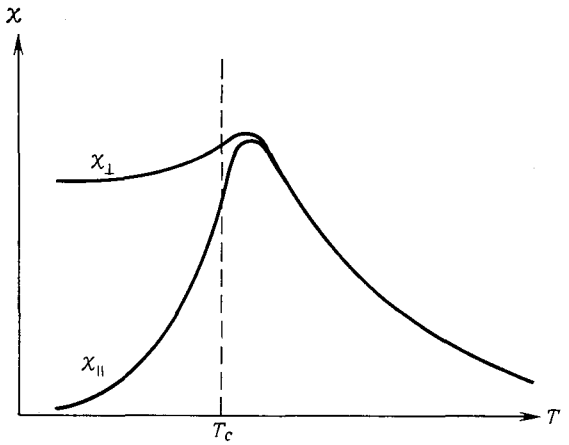


Фиг. 33.5. Восприимчивость железа (с небольшой добавкой вольфрама) выше критической температуры $T_c = 1043$ К. (Из работы [7].)

В этой области зависимость весьма близка к степенной; по наклону кривой можно найти, что $\chi \backsim (T - T_c)^{-1,33}$. Учтите, что $\lg \chi = 0{,}4343 \ln \chi$.

T_N). При подходе к критической температуре снизу спонтанная намагниченность (а в антиферромагнетиках — намагниченность подрешеток) непрерывным

[1]) См. стр. 281.



Фиг. 33.6. Характерная температурная зависимость восприимчивости антиферромагнетика вблизи критической температуры. (По работе [8].)

Ниже T_c восприимчивость сильно зависит от того, параллельно или перпендикулярно поле направлению намагниченности подрешеток. Заметим, что если бы антиферромагнетик обладал идеальной изотропией, то ситуация была бы иной: при любом направлении поля происходил бы поворот векторов намагниченности каждой подрешетки, в результате которого они приобрели бы наиболее энергетически выгодную ориентацию (очевидно, перпендикулярную полю), и существовала бы только одна восприимчивость ($\chi_\perp$). Зависимость от ориентации ниже T_c обусловлена анизотропией кристаллов. С анизотропией связано также небольшое различие между $\chi_\parallel$ и $\chi_\perp$ выше T_c. [Индексы указывают направления, параллельное и перпендикулярное оси, вдоль которой ниже T_c ориентация намагниченности подрешеток наиболее выгодна (из-за анизотропии).]

образом спадает до нуля. Наблюдаемое поведение намагниченности ниже температуры T_c непосредственно вблизи нее хорошо описывается степенным законом

$$M(T) \sim (T_c - T)^{\beta}, \tag{33.1}$$

где типичное значение β лежит между 0,33 и 0,37 (см. фиг. 33.4).

Порог возникновения упорядочения проявляется и в том случае, если приближаться к T_c сверху. Это особенно заметно на примере восприимчивости в нулевом поле. В отсутствие магнитного взаимодействия восприимчивость изменяется при любых температурах обратно пропорционально T (закон Кюри, стр. 271). Однако в ферромагнетике восприимчивость неограниченно возрастает, когда T приближается к T_c. При этом она изменяется по степенному закону:

$$\chi(T) \sim (T - T_c)^{-\gamma}, \tag{33.2}$$

где типичное значение γ лежит между 1,3 и 1,4 (фиг. 33.5). В антиферромагнетике восприимчивость достигает максимума при температуре несколько выше T_c, а затем падает с понижением температуры, причем производная от $\chi(T)$ имеет резкий максимум в критической точке (фиг. 33.6).

Имеется также характерная особенность теплоемкости (в нулевом поле), отвечающая критической точке магнитного перехода:

$$c(T) \sim (T - T_c)^{-\alpha}. \tag{33.3}$$

Эта особенность не столь сильно выражена, как у восприимчивости, поскольку показатель степени α оказывается порядка 0,1 или даже меньше [1]).

Область вблизи критической температуры, по-видимому, наиболее сложна для теоретического анализа. Ниже мы еще остановимся на теории критических явлений, однако сначала обратим внимание на области низких ($T \ll T_c$) и высоких ($T \gg T_c$) температур, которые легче поддаются изучению.

СВОЙСТВА ПРИ НУЛЕВОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ. ОСНОВНОЕ СОСТОЯНИЕ ГЕЙЗЕНБЕРГОВСКОГО ФЕРРОМАГНЕТИКА

Рассмотрим набор магнитных ионов, расположенных в узлах $\mathbf{R}$ решетки Бравэ. Предположим, что низколежащие возбуждения иона могут быть описаны ферромагнитным гамильтонианом Гейзенберга (32.20) [2]):

$$\mathscr{H} = -\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{R},\,\mathbf{R}'} \mathsf{S}(\mathbf{R})\cdot\mathsf{S}(\mathbf{R}')\,J(\mathbf{R}-\mathbf{R}') - g\mu_B H\sum_{\mathbf{R}} \mathsf{S}_z(\mathbf{R}), \tag{33.4}$$

$$J(\mathbf{R}-\mathbf{R}') = J(\mathbf{R}'-\mathbf{R}) \geqslant 0.$$

Мы называем этот гамильтониан ферромагнитным, поскольку положительная константа обменного взаимодействия J способствует параллельной ориентации спинов. Эффекты, связанные с магнитным дипольным взаимодействием моментов, не включены в J, но их можно учесть, соответствующим образом определив поле $\mathbf{H}$, действующее на отдельные спины (направление этого поля мы принимаем за ось z). Более подробно этот вопрос мы обсудим ниже (стр. 337), здесь же укажем, что $\mathbf{H}$ представляет собой локальное поле (в смысле гл. 27), действующее на каждый магнитный ион и не обязательно равное приложенному внешнему полю.

Если рассматривать спины, входящие в гамильтониан (33.4), как классические векторы, то следует ожидать, что в состоянии с наинизшей энергией все спины должны быть ориентированы вдоль оси z, параллельно магнитному полю и друг другу. Это позволяет предложить в качестве кандидата в квантовомеханическое основное состояние $|0\rangle$ собственное состояние оператора $\mathsf{S}_z(\mathbf{R})$ (для каждого $\mathbf{R}$), отвечающее его максимальному собственному значению S, т. е.

$$|0\rangle = \prod_{\mathbf{R}} |S\rangle_{\mathbf{R}}, \tag{33.5}$$

где

$$\mathsf{S}_z(\mathbf{R})|S\rangle_{\mathbf{R}} = S|S\rangle_{\mathbf{R}}. \tag{33.6}$$

Чтобы убедиться, что $|0\rangle$ — действительно собственное состояние гамильтониана $\mathscr{H}$ (33.4), запишем последний через операторы

$$\mathsf{S}_{\pm}(\mathbf{R}) = \mathsf{S}_x(\mathbf{R}) \pm i\mathsf{S}_y(\mathbf{R}), \tag{33.7}$$

---

[1]) Можно ввести ряд других критических показателей и измерить их на эксперименте. Имеются отличные обзоры Фишера [9], Хеллера [3], Каданова и др. [10], в которых рассматриваются критические точки магнитных и других переходов. Теория явлений вблизи критической точки, позволяющая провести численный расчет критических показателей, была развита Вильсоном. Она основана на методах ренормализационной группы; элементарный обзор этого круга вопросов имеется в статье Ма [11]. См. также работу Фишера [12].

[2]) Очень часто операторы в гамильтониане Гейзенберга называют спиновыми операторами, хотя они отвечают *полному* моменту иона, имеющему как спиновую, так и орбитальную часть. Также обычно принято считать, что эти фиктивные спины параллельны магнитному моменту иона, а не его полному угловому моменту, т. е. перед членом с H в (33.4) стоит знак минус (если величина $g\mu_B$ положительна), когда поле $\mathbf{H}$ направлено вдоль оси z.

которые обладают свойством [1])

$$\mathsf{S}_{\pm}(\mathbf{R})|S_z\rangle_{\mathbf{R}} = \sqrt{(S \mp S_z)(S+1 \pm S_z)}\,|S_z \pm 1\rangle_{\mathbf{R}}. \tag{33.8}$$

Отделяя члены с S_z от членов, содержащих S_+ и S_-, можно записать

$$\mathscr{H} = -\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{R},\,\mathbf{R}'} J(\mathbf{R}-\mathbf{R}')\,\mathsf{S}_z(\mathbf{R})\,\mathsf{S}_z(\mathbf{R}') - g\mu_B H\sum_{\mathbf{R}}\mathsf{S}_z(\mathbf{R}) - \\ -\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{R},\,\mathbf{R}'} J(\mathbf{R}-\mathbf{R}')\,\mathsf{S}_-(\mathbf{R}')\,\mathsf{S}_+(\mathbf{R}). \tag{33.9}$$

Поскольку $\mathsf{S}_+(\mathbf{R})\,|\,S_z\rangle_{\mathbf{R}} = 0$ при $S_z = S$, только члены с S_z скажутся на результате действия $\mathscr{H}$ на $|\,0\rangle$. Но состояние $|\,0\rangle$ построено таким образом, что оно является собственным состоянием каждого оператора $\mathsf{S}_z(\mathbf{R})$ с собственным значением S; следовательно,

$$\mathscr{H}|0\rangle = E_0|0\rangle, \tag{33.10}$$

где

$$E_0 = -\frac{1}{2}S^2\sum_{\mathbf{R},\,\mathbf{R}'} J(\mathbf{R}-\mathbf{R}') - NgS\mu_B HS. \tag{33.11}$$

Таким образом, $|\,0\rangle$ действительно является собственным состоянием гамильтониана $\mathscr{H}$. Для доказательства того, что E_0 представляет собой энергию *основного* состояния, рассмотрим любое другое собственное состояние гамильтониана $\mathscr{H}$, скажем $|\,0'\rangle$, с собственным значением E_0'. Так как

$$E_0' = \langle 0'|\mathscr{H}|0'\rangle, \tag{33.12}$$

отсюда следует, что при всех положительных $J(\mathbf{R}-\mathbf{R}')$ существует нижняя граница значений E_0':

$$-\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{R},\,\mathbf{R}'} J(\mathbf{R}-\mathbf{R}')\max\langle\mathsf{S}(\mathbf{R})\cdot\mathsf{S}(\mathbf{R}')\rangle - g_\mu H\sum_{\mathbf{R}}\max\langle\mathsf{S}_z(\mathbf{R})\rangle, \tag{33.13}$$

где $\max\langle X\rangle$ — наибольший диагональный матричный элемент, которым может обладать оператор X (в любом состоянии). В задаче 1 показано, что [2])

$$\langle\mathsf{S}(\mathbf{R})\cdot\mathsf{S}(\mathbf{R}')\rangle \leqslant S^2, \quad \mathbf{R}\neq\mathbf{R}', \\ \langle\mathsf{S}_z(\mathbf{R})\rangle \leqslant S. \tag{33.14}$$

Подставляя эти неравенства в выражение (33.13) для E_0' и сравнивая получившееся неравенство с формулой (33.11) для E_0, находим, что E_0' не может быть меньше E_0 и, следовательно, энергия основного состояния должна быть равна E_0.

СВОЙСТВА ПРИ НУЛЕВОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ. ОСНОВНОЕ СОСТОЯНИЕ ГЕЙЗЕНБЕРГОВСКОГО АНТИФЕРРОМАГНЕТИКА

Задача об основном состоянии гейзенберговского антиферромагнетика до сих пор не решена; исключение составляет частный случай одномерной цепочки ионов со спином $^1/_2$ и с взаимодействием только между ближайшими сосе-

[1]) См., например, книгу [13].

[2]) Эти результаты могут показаться «очевидными» с точки зрения классической интуиции, однако следует иметь в виду, что величина $\min\langle\mathsf{S}(\mathbf{R})\cdot\mathsf{S}(\mathbf{R}')\rangle$ равна не $-S^2$, а $-S(S+1)$ (задача 1). Кроме того, конечно, при $\mathbf{R}=\mathbf{R}'$ величина $\max\langle\mathsf{S}(\mathbf{R})\mathsf{S}(\mathbf{R}')\rangle$ равна не S^2, а $S(S+1)$.

дями [14]. Трудность этой задачи можно проиллюстрировать на примере случая, когда спины занимают две подрешетки и каждый спин взаимодействует только со спинами другой подрешетки. В отсутствие внешнего поля гамильтониан имеет вид

$$\mathscr{H} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R},\,\mathbf{R}'} |J(\mathbf{R}-\mathbf{R}')| \mathbf{S}(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{S}(\mathbf{R}'). \tag{33.15}$$

Простейшее предположение о структуре основного состояния заключается в том, что каждая подрешетка находится в ферромагнитном основном состоянии (33.5), а направления намагниченности подрешеток противоположны. Если бы спины были классическими векторами, это состояние оказалось бы наиболее выгодным при антиферромагнитном взаимодействии, а энергия основного состояния была бы равна

$$E_0 = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R},\,\mathbf{R}'} |J(\mathbf{R}-\mathbf{R}')| S^2. \tag{33.16}$$

Однако в отличие от ферромагнитного случая, описываемого гамильтонианом (33.9), члены $\mathbf{S}_-(\mathbf{R})\mathbf{S}_+(\mathbf{R}')$, действуя на такое состояние, не всегда дают нуль, а приводят к состоянию, где в подрешетке со спином вверх значение z-компоненты спина уменьшается на единицу, тогда как в подрешетке со спином вниз это значение соответственно увеличивается. Таким образом, построенное нами состояние *не является* собственным.

Единственное заключение, к которому легко прийти, состоит в том, что (33.16) представляет собой верхнюю границу истинной энергии основного состояния (задача 2). Можно найти также и нижнюю границу (задача 2). В результате получаем неравенство

$$-\frac{1}{2} S(S+1) \sum_{\mathbf{R},\,\mathbf{R}'} |J(\mathbf{R}-\mathbf{R}')| \leqslant E_0 \leqslant -\frac{1}{2} S^2 \sum_{\mathbf{R},\,\mathbf{R}'} |J(\mathbf{R}-\mathbf{R}')|. \tag{33.17}$$

В пределе большого спина (когда по сути дела спины становятся классическими векторами) отношение этих граничных значений стремится к единице. Однако условие (33.17) является весьма слабым ограничением при малых S. Например, в одномерной цепочке спинов, равных $^1/_2$, это неравенство сводится к $-0{,}25\,NJ \geqslant E_0 \geqslant -0{,}75\,NJ$, а согласно точному результату Бете, $E_0 = -NJ[\ln 2 - {}^1/_4] = -0{,}443\,NJ$. Поэтому для точной оценки энергии основного состояния антиферромагнетика требуется более тщательный анализ.

ПОВЕДЕНИЕ ГЕЙЗЕНБЕРГОВСКОГО ФЕРРОМАГНЕТИКА ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ. СПИНОВЫЕ ВОЛНЫ

Мы можем не только установить точное основное состояние гейзенберговского ферромагнетика, но и найти некоторые его низколежащие возбужденные состояния. Эти состояния используются при теоретическом рассмотрении низкотемпературных свойств гейзенберговского ферромагнетика.

При абсолютном нуле температуры ферромагнетик находится в основном состоянии (33.5), среднее значение «спина» каждого иона равно S, а намагниченность (называемая *намагниченностью насыщения*) есть

$$M = g\mu_B \frac{N}{V} S. \tag{33.18}$$

При $T \neq 0$ мы должны усреднить намагниченности всех состояний с больцмановским весовым множителем e^{-E/k_BT}. Непосредственно вблизи $T = 0$ только низколежащие состояния вносят заметный вклад. Чтобы построить некоторые из низколежащих состояний, исследуем состояние $|\mathbf{R}\rangle$ [1]), отличающееся от основного состояния $|0\rangle$ только тем, что z-компонента спина на узле $\mathbf{R}$ имеет на единицу меньшее значение:

$$|\mathbf{R}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2S}} S_-(\mathbf{R})|0\rangle. \tag{33.19}$$

Состояние $|\mathbf{R}\rangle$ остается собственным состоянием для членов в гамильтониане (33.9), содержащих S_z. Однако из-за того, что z-компонента спина в узле $\mathbf{R}$ не достигает максимального значения, $S_+(\mathbf{R})|\mathbf{R}\rangle$ не обращается в нуль, а $S_-(\mathbf{R}')S_+(\mathbf{R})$ просто перемещает уменьшенный спин из $\mathbf{R}$ в $\mathbf{R}'$. Итак, имеем [2])

$$S_-(\mathbf{R}')S_+(\mathbf{R})|\mathbf{R}\rangle = 2S|\mathbf{R}'\rangle. \tag{33.20}$$

Если, кроме того, заметить, что

$$\begin{aligned} S_z(\mathbf{R}')|\mathbf{R}\rangle &= S|\mathbf{R}\rangle, & \mathbf{R}' &\neq \mathbf{R}, \\ &= (S-1)|\mathbf{R}\rangle, & \mathbf{R}' &= \mathbf{R}, \end{aligned} \tag{33.21}$$

то получаем

$$\mathscr{H}|\mathbf{R}\rangle = E_0|\mathbf{R}\rangle + g\mu_B H|\mathbf{R}\rangle + S\sum_{\mathbf{R}'} J(\mathbf{R}-\mathbf{R}')\,[|\mathbf{R}\rangle - |\mathbf{R}'\rangle], \tag{33.22}$$

где E_0 — энергия основного состояния (33.11).

Хотя $|\mathbf{R}\rangle$ — уже не собственное состояние гамильтониана $\mathscr{H}$, состояние $\mathscr{H}|\mathbf{R}\rangle$ *является* линейной комбинацией $|\mathbf{R}\rangle$ и других состояний, у которых уменьшилось значение только одного спина. Поскольку J зависит от $\mathbf{R}$ и $\mathbf{R}'$ только через трансляционно-инвариантную комбинацию $\mathbf{R} - \mathbf{R}'$, мы можем непосредственно найти линейные комбинации, которые *являются* собственными состояниями [3]). Пусть

$$|\mathbf{k}\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}|\mathbf{R}\rangle. \tag{33.23}$$

Из уравнения (33.22) получаем

$$\begin{aligned} \mathscr{H}|\mathbf{k}\rangle &= E_{\mathbf{k}}|\mathbf{k}\rangle, \\ E_{\mathbf{k}} &= E_0 + g\mu_B H + S\sum_{\mathbf{R}} J(\mathbf{R})(1 - e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}). \end{aligned} \tag{33.24}$$

Воспользовавшись условием симметрии $J(-\mathbf{R}) = J(\mathbf{R})$, можно представить энергию возбуждения $\mathscr{E}(\mathbf{k})$, отвечающую состоянию $|\mathbf{k}\rangle$ (т. е. величину, на которую его энергия превышает энергию основного состояния), в виде

$$\mathscr{E}(\mathbf{k}) = E_{\mathbf{k}} - E_0 = 2S\sum_{\mathbf{R}} J(\mathbf{R})\sin^2\left(\frac{1}{2}\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}\right) + g\mu_B H. \tag{33.25}$$

---

[1]) В качестве упражнения предлагаем читателю убедиться, что состояние $|\mathbf{R}\rangle$ нормировано на единицу.

[2]) В качестве упражнения убедитесь, что численный коэффициент в (33.20) действительно равен $2S$.

[3]) Проведенное ниже рассмотрение аналогично описанию нормальных мод гармонического кристалла в гл. 22. В частности, состояние $|\mathbf{k}\rangle$ может быть образовано точно для N различных волновых векторов первой зоны Бриллюэна, если принять граничное условие Борна—Кармана. Поскольку значения $\mathbf{k}$, отличающиеся на вектор обратной решетки, приводят к эквивалентным состояниям, достаточно рассмотреть только эти N значений. Читатель также может убедиться, используя соответствующие тождества из приложения Е, что состояния $|\mathbf{k}\rangle$ ортонормированы, т. е. $\langle\mathbf{k}|\mathbf{k}'\rangle = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$.

Чтобы дать физическую интерпретацию состояния $|\mathbf{k}\rangle$, отметим следующее.

1. Поскольку $|\mathbf{k}\rangle$ представляет собой суперпозицию состояний, в каждом из которых полный спин меньше максимального значения NS на единицу, то и в самом состоянии $|\mathbf{k}\rangle$ полный спин имеет значение $NS - 1$.

2. Вероятность обнаружить уменьшенное значение спина на конкретном узле $\mathbf{R}$ в состоянии $|\mathbf{k}\rangle$ равна $|\langle\mathbf{k}|\mathbf{R}\rangle|^2 = 1/N$, т. е. уменьшенный спин с равной вероятностью может принадлежать любому магнитному иону.

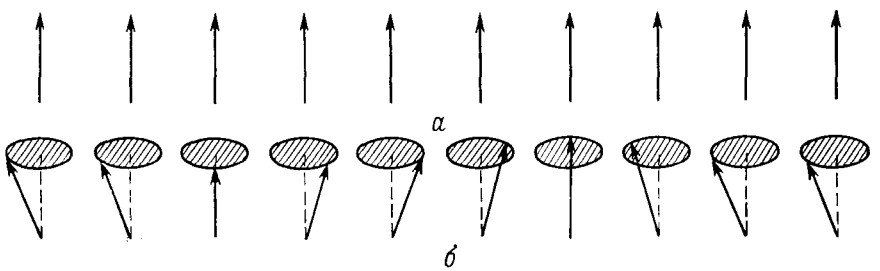
3. Определим поперечную спиновую корреляционную функцию как среднее значение в состоянии $|\mathbf{k}\rangle$ от оператора

$$\mathbf{S}_\perp(\mathbf{R})\cdot\mathbf{S}_\perp(\mathbf{R}') = \mathbf{S}_x(\mathbf{R})\cdot\mathbf{S}_x(\mathbf{R}') + \mathbf{S}_y(\mathbf{R})\cdot\mathbf{S}_y(\mathbf{R}'). \tag{33.26}$$

Непосредственное вычисление (задача 4) приводит к выражению

$$\langle\mathbf{k}|\mathbf{S}_\perp(\mathbf{R})\cdot\mathbf{S}_\perp(\mathbf{R}')|\mathbf{k}\rangle = \frac{2S}{N}\cos[\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}-\mathbf{R}')], \quad \mathbf{R}\neq\mathbf{R}'. \tag{33.27}$$

Поэтому каждый спин имеет малую составляющую, перпендикулярную направлению намагниченности, равную в среднем $(2S/N)^{1/2}$; ориентации поперечных



Фиг. 33.7. Схематическое представление цепочки спинов для ферромагнитного состояния (*а*) и состояния со спиновой волной (*б*).

составляющих двух спинов, находящихся на расстоянии $\mathbf{R} - \mathbf{R}'$, отличаются на угол $\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$.

Микроскопическое распределение намагниченности в состоянии $|\mathbf{k}\rangle$, построенное в соответствии с указанными соображениями, изображено на фиг. 33.7. Состояние $|\mathbf{k}\rangle$ рассматривают как состояние со спиновой волной (или «магноном»), имеющей волновой вектор $\mathbf{k}$ и энергию $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ (33.25).

Такие состояния с одной спиновой волной являются точными собственными состояниями гамильтониана Гейзенберга. При расчете низкотемпературных свойств часто предполагают, что собственные состояния с многими спиновыми волнами, имеющие энергию $\mathscr{E}(\mathbf{k}_1) + \mathscr{E}(\mathbf{k}_2) + \ldots + \mathscr{E}(\mathbf{k}_{N_0})$, могут быть построены как суперпозиция N_0 спиновых волн с волновыми векторами $\mathbf{k}_1, \ldots, \mathbf{k}_{N_0}$. По аналогии с фононами в гармоническом кристалле (где многофононные состояния так же, как и однофононные, являются точными стационарными состояниями) это предположение представляется довольно разумным. Однако в случае спиновых волн оно выполняется только приближенно. Для спиновых волн *не выполняется* точный принцип суперпозиции. Тем не менее было показано, что рассматриваемое приближение правильно воспроизводит основной член намагниченности при низких температурах. Поэтому мы будем использовать это приближение, в частности для вычисления $M(T)$. Следует, однако, предупредить, что для получения более точного результата, чем главный поправочный член к намагниченности, отвечающей $T = 0$, необходимо пользоваться значительно более сложными методами.

Если энергии низколежащих возбужденных состояний ферромагнетика имеют вид

$$\sum \mathscr{E}(\mathbf{k})\, n_{\mathbf{k}}, \qquad n_{\mathbf{k}} = 0,\ 1,\ 2,\ \ldots, \tag{33.28}$$

то среднее число спиновых волн с волновым вектором $\mathbf{k}$ при температуре T описывается выражением [1,2])

$$n(\mathbf{k}) = \langle n_{\mathbf{k}} \rangle = \frac{1}{(e^{\mathscr{E}(\mathbf{k})/k_B T} - 1)}. \tag{33.29}$$

Поскольку каждая спиновая волна уменьшает полный спин на единицу по сравнению с его максимальным значением NS, намагниченность при температуре T описывается формулой

$$M(T) = M(0)\left[1 - \frac{1}{NS}\sum_{\mathbf{k}} n(\mathbf{k})\right], \tag{33.30}$$

или

$$M(T) = M(0)\left[1 - \frac{V}{NS}\int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{1}{(e^{\mathscr{E}(\mathbf{k})/k_B T} - 1)}\right]. \tag{33.31}$$

Спонтанную намагниченность можно вычислить по формуле (33.31), если воспользоваться для $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ выражением (33.25) в случае нулевого магнитного поля:

$$\mathscr{E}(\mathbf{k}) = 2S \sum_{\mathbf{R}} J(\mathbf{R}) \sin^2\left(\frac{1}{2}\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}\right). \tag{33.32}$$

При очень низких температурах интеграл в (33.31) вычисляется тем же методом, который применялся для нахождения низкотемпературной решеточной теплоемкости в гл. 23. При $T \to 0$ только спиновые волны с чрезвычайно малой энергией будут вносить заметный вклад в интеграл. Так как мы считаем все обменные константы $J(\mathbf{R})$ положительными, энергия спиновых волн имеет очень малую величину только в пределе $k \to 0$, в котором она определяется выражением

$$\mathscr{E}(\mathbf{k}) \approx \frac{S}{2}\sum_{\mathbf{R}} J(\mathbf{R})(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R})^2. \tag{33.33}$$

Этот результат можно подставить в выражение (33.31) при произвольных $\mathbf{k}$, поскольку в той области, где приближение (33.33) перестает быть справедливым, как точные, так и приближенные значения $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ оказываются столь большими, что при $T \to 0$ они вносят пренебрежимо малый вклад в интеграл. По той же причине мы можем интегрировать не по первой зоне Бриллюэна, а по всему k-пространству: при низких температурах соответствующая ошибка пренебрежимо мала. Наконец, сделав замену переменной $\mathbf{k} = (k_B T)^{1/2}\mathbf{q}$, приходим к следующему результату:

$$M(T) = M(0)\left[1 - \frac{V}{NS}(k_B T)^{3/2}\int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3}\left\{\exp\left[S\sum_{\mathbf{R}} J(\mathbf{R})\frac{(\mathbf{q}\cdot\mathbf{R})^2}{2}\right] - 1\right\}^{-1}\right]. \tag{33.34}$$

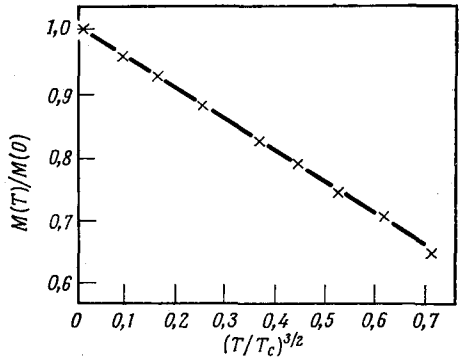
Последнее выражение показывает, что при повышении температуры от $T = 0$ спонтанная намагниченность должна отличаться от намагниченности насыщения на величину, пропорциональную $T^{3/2}$. Этот результат носит назва-

---

[1]) См. аналогичное рассмотрение для фононов на стр. 80—82.

[2]) Бозевский характер функции распределения магнонов (32.29)—следствие правил коммутации для моментов (31.83) с учетом того, что $\langle S_z(\mathbf{R})\rangle \approx S$.— *Прим. ред.*

ние закона $T^{3/2}$ Блоха. Закон $T^{3/2}$ хорошо подтверждается результатами экспериментов [1]) (фиг. 33.8). Было также показано [2]), что (33.34) представляет собой точное выражение для основного члена в низкотемпературном разложении отклонения намагниченности от ее максимального значения.



Фиг. 33.8. Зависимость отношения спонтанной намагниченности ферромагнитного гадолиния ($T_c = 293$ К) при температуре T к намагниченности насыщения ($T = 0$) от $(T/T_c)^{3/2}$. (Из работы [15].)
Линейный ход кривой находится в согласии с законом $T^{3/2}$ Блоха.

Еще один вывод из (33.34) был подтвержден точно. В одно- и двумерном случаях интеграл в (33.34) расходится при малых q. Обычная интерпретация этого результата заключается в том, что при любой отличной от нуля температуре возбуждается так много спиновых волн, что намагниченность полностью исчезает. Утверждение об отсутствии спонтанной намагниченности в одно- и двумерной изотропной модели Гейзенберга было строго доказано без использования спин-волнового приближения [3]).

Наличие спиновых волн характерно не только для изотропного гейзенберговского ферромагнетика. Существует спин-волновая теория низколежащих возбужденных состояний антиферромагнетика, которая гораздо более сложна. Это и следовало ожидать, поскольку даже основное состояние антиферромагнетика нам неизвестно. В отличие от ферромагнитного случая теория предсказывает линейную зависимость энергии возбуждения спиновой волны от k в пределе больших длин волн [4]).

Были построены также теории спиновых волн в зонных моделях магнетизма. Вообще говоря, спиновые волны, по-видимому, должны существовать во всех тех случаях, когда имеется связанное с локальным упорядочением направление, которое может изменяться непрерывным образом, причем проигрыш в энергии за счет такого изменения становится очень малым в пределе больших длин волн.

Как упоминалось выше, упругое магнитное рассеяние нейтронов позволяет установить магнитную структуру, подобно тому как упругое немагнитное рассеяние нейтронов позволяет определить пространственное расположение ионов. Аналогия распространяется и на случай неупругого рассеяния. Неупругое магнитное рассеяние нейтронов выявляет спектр спиновых волн, подобно тому как немагнитное неупругое рассеяние нейтронов позволяет найти фононный спектр. Таким образом, существуют «односпинволновые» пики в магнитной части

---

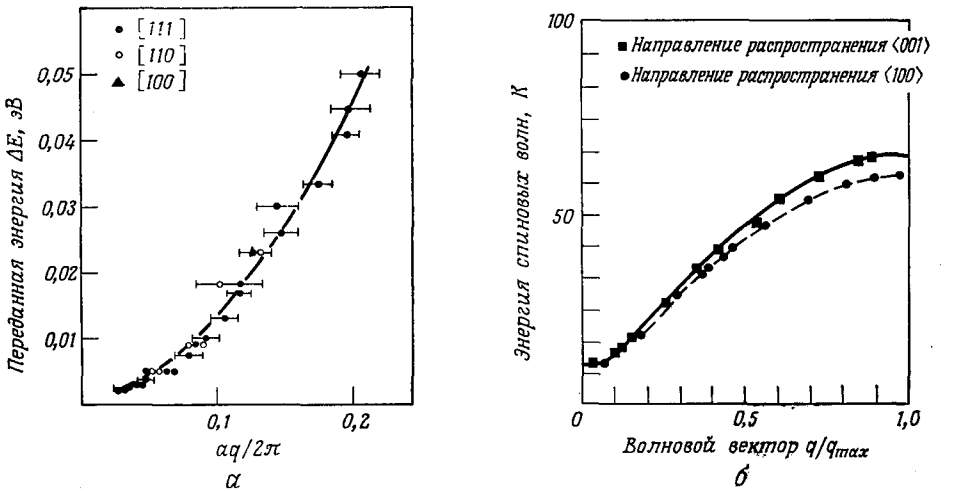
[1]) В изотропных ферромагнетиках; если имеется значительная анизотропия обменного взаимодействия, то энергия возбуждения спиновых волн не обращается в нуль при малых k и закон $T^{3/2}$ не выполняется. См. задачу 5.

[2]) В работе Дайсона [16]. Дайсон вычислил также несколько поправочных членов более высокого порядка. Это был весьма важный результат — до работы Дайсона количество не согласующихся между собой «поправок» к члену $T^{3/2}$ было почти равно числу опубликованных работ на эту тему.

[3]) Доказательство (см. [17]) основано на методе, предложенном Хоэнбергом. Соответствующие вопросы подробно изложены в обзоре Мермина [18], где описаны и другие приложения этого метода в физике твердого тела.

[4]) Элементарное феноменологическое рассмотрение дано в статье Кеффера [19].

сечения неупругого рассеяния, для которых изменение энергии и волнового вектора нейтронов определяются энергией и волновым вектором спиновой волны.



Фиг. 33.9. Характерные спектры спиновых волн, полученные при неупругом рассеянии нейтронов в ферромагнетике (*а*) и в антиферромагнетике (*б*).

а — спин-волновой спектр для трех кристаллографических направлений в сплаве кобальта с железом, содержащем 8% железа [20]. Кривая, как и следует ожидать в случае ферромагнетика, представляет собой параболу. При $q = 0$ имеется щель, обусловленная анизотропией (см. задачу 5).
б — спин-волновой спектр для двух кристаллографических направлений в MnF_2 [21]. Зависимость линейна при малых q, что характерно для антиферромагнетика. Здесь также имеется обусловленная анизотропией щель при $q = 0$.

Исследование этих пиков подтверждает зависимость типа k^2 для величины энергии возбуждения спиновой волны в ферромагнетиках (а также линейную зависимость от k в антиферромагнетиках) (фиг. 33.9).

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ВОСПРИИМЧИВОСТЬ

Еще никому не удавалось получить в замкнутой форме выражение для восприимчивости в нулевом поле $\chi(T)$ для модели Гейзенберга, т. е. при наличии магнитного взаимодействия; исключение составляют лишь искусственно упрощенные модели. Однако оказалось возможным вычислить много членов в разложении восприимчивости по обратным степеням температуры. Основной член, обратно пропорциональный T, не зависит от обменных констант и сам по себе отвечает восприимчивости, подчиняющейся закону Кюри (стр. 272), который характеризует невзаимодействующие моменты. Следующие члены дают поправки к закону Кюри.

Начнем рассмотрение высокотемпературного разложения, записав точное равенство [1])

$$\chi(T) = \frac{g\mu_B}{V}\frac{\partial}{\partial H}\left[\left\langle \sum_{\mathbf{R}} S_z(\mathbf{R})\right\rangle\right]_{H=0} = \frac{1}{V}\frac{1}{k_B T}(g\mu_B)^2\left\langle\left[\sum_{\mathbf{R}} S_z(\mathbf{R})\right]^2\right\rangle_{H=0}. \quad (33.35)$$

[1]) Если бы спины в гамильтониане (33.4) были классическими векторами, то равенство (33.35) непосредственно следовало бы из определения (31.6). Но даже при учете того факта, что они являются операторами, соответствующие выкладки остаются справедливыми, если только проекция полного спина на направление поля коммутирует с гамильтонианом.

Здесь угловые скобки означают усреднение по термодинамически равновесному состоянию в нулевом поле:

$$\langle X\rangle_{H=0}=\frac{\sum\limits_{\alpha}\langle\alpha|X|\alpha\rangle e^{-\beta E_\alpha}}{\sum\limits_{\alpha}e^{-\beta E_\alpha}}=\frac{\operatorname{Sp} Xe^{-\beta\mathscr{H}_0}}{\operatorname{Sp} e^{-\beta\mathscr{H}_0}}, \tag{33.36}$$

где

$$\mathscr{H}_0=-\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{R}\neq\mathbf{R}'}J(\mathbf{R}-\mathbf{R}')\,\mathbf{S}(\mathbf{R})\cdot\mathbf{S}(\mathbf{R}'). \tag{33.37}$$

Удобно представить средний квадрат z-компоненты спина в виде

$$\left\langle\left[\sum_{\mathbf{R}}\mathbf{S}_z(\mathbf{R})\right]^2\right\rangle=\sum_{\mathbf{R},\,\mathbf{R}'}\Gamma(\mathbf{R},\,\mathbf{R}'), \tag{33.38}$$

где Γ — спиновая корреляционная функция

$$\Gamma(\mathbf{R},\,\mathbf{R}')=\langle\mathbf{S}_z(\mathbf{R})\mathbf{S}_z(\mathbf{R}')\rangle_{H=0}. \tag{33.39}$$

Основной член в восприимчивости при высоких температурах можно найти, вычисляя Γ при $T\to\infty$ (т. е. при $e^{-\mathscr{H}_0/k_BT}\to 1$). В пределе бесконечной температуры взаимодействие не играет роли (формально $e^{-J/k_BT}\to 1$ как в пределе высоких температур, так и в пределе исчезающе малого взаимодействия), и поэтому спины на различных узлах совершенно не связаны между собой. Таким образом [1]),

$$\langle\mathbf{S}_z(\mathbf{R})\,\mathbf{S}_z(\mathbf{R}')\rangle_0=\langle\mathbf{S}_z(\mathbf{R})\rangle_0\langle\mathbf{S}_z(\mathbf{R}')\rangle_0=0,\quad\mathbf{R}\neq\mathbf{R}', \tag{33.40}$$

но

$$\langle\mathbf{S}_z(\mathbf{R})\;\mathbf{S}_z(\mathbf{R})\rangle_0=\frac{1}{3}\langle(\mathbf{S}(\mathbf{R}))^2\rangle_0=\frac{1}{3}S(S+1). \tag{33.41}$$

Объединяя эти два равенства, имеем

$$\langle\mathbf{S}_z(\mathbf{R})\mathbf{S}_z(\mathbf{R}')\rangle_0=\frac{1}{3}S(S+1)\,\delta_{\mathbf{R},\,\mathbf{R}'}. \tag{33.42}$$

Основная поправка к выражению для Γ при $T\to\infty$ получается, если учесть первый зависящий от температуры член в разложении статистического весового множителя

$$e^{-\beta\mathscr{H}_0}=1-\beta\mathscr{H}_0+O(\beta\mathscr{H}_0)^2. \tag{33.43}$$

Подставляя это выражение в (33.39), получаем

$$\Gamma(\mathbf{R},\,\mathbf{R}')\approx\frac{{}^1/_3S(S+1)\,\delta_{\mathbf{R},\,\mathbf{R}'}-\beta\langle\mathbf{S}_z(\mathbf{R})\,\mathbf{S}_z(\mathbf{R}')\,\mathscr{H}_0\rangle_0}{1-\beta\langle\mathscr{H}_0\rangle_0}. \tag{33.44}$$

При бесконечной температуре T (т. е. в отсутствие взаимодействия) имеем

$$\begin{aligned}\langle\mathbf{S}(\mathbf{R})\,\mathbf{S}(\mathbf{R}')\rangle_0&=0,\qquad\mathbf{R}\neq\mathbf{R}',\\ \langle\mathscr{H}_0\rangle_0&=0,\end{aligned} \tag{33.45}$$

---

[1]) Мы вводим обозначение $\langle X\rangle_0=\lim\limits_{T\to\infty}\langle X\rangle$. Отметим, что $\langle X\rangle_0=\operatorname{Sp}X/\operatorname{Sp}1$.

поэтому знаменатель в (33.44) остается равным единице. Однако имеется поправка к основному члену в числителе, равная

$$\beta\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{R}_1,\,\mathbf{R}_2} J(\mathbf{R}_1-\mathbf{R}_2)\langle S_z(\mathbf{R})\,S_z(\mathbf{R}')\,\mathbf{S}(\mathbf{R}_1)\cdot\mathbf{S}(\mathbf{R}_2)\rangle_0. \tag{33.46}$$

Поскольку спины, находящиеся на различных узлах, независимы в пределе $T\to\infty$, поправка (33.46) не обращается в нуль только при $\mathbf{R}_1=\mathbf{R}$, $\mathbf{R}_2=\mathbf{R}'$ (или наоборот). При этом она сводится к выражению

$$\beta J(\mathbf{R}-\mathbf{R}')\sum_{\mu=x,\,y,\,z}\langle S_z(\mathbf{R})\,S_\mu(\mathbf{R})\rangle_0\langle S_z(\mathbf{R}')\,S_\mu(\mathbf{R}')\rangle_0. \tag{33.47}$$

Так как различные компоненты данного спина не коррелируют между собой, выражение (33.47) можно записать в еще более простом виде:

$$\beta J(\mathbf{R}-\mathbf{R}')\langle S_z^2(\mathbf{R})\rangle_0\langle S_z^2(\mathbf{R}')\rangle_0=\beta J(\mathbf{R}-\mathbf{R}')\left(\frac{S(S+1)}{3}\right)^2. \tag{33.48}$$

Объединяя эти результаты, получаем, что высокотемпературное разложение (33.44) приобретает следующий вид:

$$\Gamma(\mathbf{R},\,\mathbf{R}')=\frac{S(S+1)}{3}\left[\delta_{\mathbf{R},\,\mathbf{R}'}+\frac{S(S+1)}{3}\beta J(\mathbf{R}-\mathbf{R}')+O(\beta J)^2\right]. \tag{33.49}$$

Таким образом, при высоких температурах корреляционная функция двух различных спинов оказывается пропорциональной величине обменного взаимодействия. Это представляется разумным, поскольку следует ожидать, что положительное (т. е. ферромагнитное) обменное взаимодействие должно способствовать параллельной ориентации двух спинов (и, следовательно, приведет к тому, что значение их скалярного произведения окажется положительным), тогда как отрицательное (т. е. антиферромагнитное) обменное взаимодействие должно способствовать антипараллельной ориентации. Однако этот результат не учитывает возможности того, что корреляция двух различных спинов, обусловленная общим для них взаимодействием с остальными спинами, может играть более существенную роль, чем их прямое взаимодействие. Члены, которые можно интерпретировать таким образом, действительно возникают, если провести высокотемпературное разложение с точностью до более высокого порядка по J/k_BT.

Подставляя корреляционную функцию (33.49) в выражение для восприимчивости (33.35) и используя соотношение (33.38), находим высокотемпературную восприимчивость

$$\chi(T)=\frac{N}{V}\frac{(g\mu_B)^2}{3k_BT}S(S+1)\left[1+\frac{\theta}{T}+O\left(\frac{\theta}{T}\right)^2\right], \tag{33.50}$$

где

$$\theta=\frac{S(S+1)}{3}\frac{J_0}{k_B},\qquad J_0=\sum_{\mathbf{R}}J(\mathbf{R}). \tag{33.51}$$

Восприимчивость (33.50) имеет вид закона Кюри (31.47) с поправочным множителем $(1+\theta/T)$, который может быть больше или меньше единицы в зависимости от того, является ли взаимодействие преимущественно ферромагнитным или

антиферромагнитным [1]). Таким образом, даже при температурах значительно выше критической имеется возможность разобраться в характере магнитного упорядочения ниже T_c, если известна температурная зависимость восприимчивости [2]).

РАССМОТРЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ СИСТЕМЫ ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ [3])

Наиболее трудной задачей оказалось построение количественной теории магнитного упорядочения вблизи критической температуры T_c, при которой упорядочение исчезает. Эта трудность характерна не только для магнитных явлений. Аналогичное поведение имеет место, например, вблизи критических точек перехода жидкость — пар, сверхпроводящего перехода (гл. 34), перехода в сверхтекучее состояние у He^4, при переходах порядок — беспорядок в сплавах. Во всех этих случаях приходится сталкиваться по сути дела с теми же теоретическими трудностями.

Один из методов расчета [4]) заключается в вычислении максимально возможного числа членов в высокотемпературном разложении (например восприимчивости) и экстраполяции результата в область более низких T вплоть до сингулярности. При этом получают как критическую температуру, так и показатель γ [см. формулу (33.2)]. Были разработаны весьма сложные методы экстраполяции [5]); полученное таким образом значение γ вполне согласуется с экспериментальными данными. К сожалению, подобный подход трудно применить для вычисления спонтанной намагниченности в модели Гейзенберга. Если бы было известно разложение $M(T)$ в ряд вблизи $T = 0$, то можно было бы экстраполировать его к более высоким температурам вплоть до сингулярности. Это дало бы возможность проверки как значения T_c, вычисленного путем экстраполяции восприимчивости в область низких температур, так и величины критического показателя β (33.1). К сожалению, однако, для получения низкотемпературного разложения $M(T)$ требуется вычислить поправки к спин-волновому приближению. Хотя это и возможно в некоторых ограниченных пределах, такое вычисление не удается довести до уровня, хотя бы отдаленно напоминающего регулярную процедуру получения высокотемпературного разложения.

Другой подход заключается в том, чтобы еще более упростить гамильтониан. За такое упрощение приходится расплачиваться тем, что получается модель, имеющая весьма отдаленное сходство с исходной физической задачей. Только иногда, в отдельных частных случаях, обнаруживается (обычно уже задним

---

[1]) Если обобщить рассмотрение на случай более сложных кристаллических структур (что довольно легко сделать), то результат (33.51) дает возможность отличить простые ферромагнетики от простых ферримагнетиков: если спонтанная намагниченность (ниже T_c) обусловлена положительным обменным взаимодействием (ферромагнетизм), то член порядка $1/T^2$ в высокотемпературной восприимчивости должен быть положительным; если же она обусловлена отрицательным (антиферромагнитным) взаимодействием между неодинаковыми спинами, то член порядка $1/T^2$ в высокотемпературной восприимчивости должен быть отрицательным.

[2]) В этом заключается основной смысл феноменологической модификации закона Кюри, носящей название закона Кюри — Вейсса. См. ниже рассмотрение теории молекулярного поля.

[3]) Критические явления в доступной форме и достаточно полно изложены в гл. 14 книги Ландау и Лифшица [33*]. — *Прим. ред.*

[4]) Он описан в обзоре Фишера [9].

[5]) Наиболее важен метод аппроксимант Паде. Обзор по этому вопросу см. в работе Бейкера [22].

числом) некоторая аналогия с реальной ситуацией. Но зато мы имеем модель, для которой несравненно проще получить аналитические результаты. Детальный теоретический анализ таких моделей важен, во-первых, потому, что он дает возможность сделать некоторые предположения относительно более реалистичной модели Гейзенберга, а во-вторых, служит для предварительной отработки различных приближенных методов.

Наиболее важным упрощением модели Гейзенберга является модель Изинга, в которой члены с S_+ и S_- просто выбрасываются из гамильтониана Гейзенберга (33.9). Тогда остается следующее выражение:

$$\mathscr{H}^{\text{Ising}} = -\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{R},\,\mathbf{R}'} J(\mathbf{R}-\mathbf{R}')\,S_z(\mathbf{R})\,S_z(\mathbf{R}') - g\mu_B H\sum_{\mathbf{R}} S_z(\mathbf{R}). \quad (33.52)$$

Поскольку все операторы $S_z(\mathbf{R})$ коммутируют между собой, гамильтониан $\mathscr{H}^{\text{Ising}}$ оказывается диагональным в представлении, в котором диагонален каждый отдельный оператор $S_z(\mathbf{R})$, т. е. известны все собственные функции и собственные значения гамильтониана. Несмотря на это, вычисление статистической суммы остается чрезвычайно трудной задачей. Однако высокотемпературное разложение получается очень легко и может быть проведено с точностью до членов более высокого порядка, чем в модели Гейзенберга; исчезают и значительные трудности, связанные с низкотемпературным разложением (к сожалению, вместе с блоховским законом $T^{3/2}$).

Однако вблизи критической точки до сих пор приходится ограничиваться экстраполяцией высокотемпературного и низкотемпературного разложения; исключение составляет двумерная модель Изинга с взаимодействием только между ближайшими соседями [1]). В этом единственном случае для нескольких простых решеток (например, квадратной, треугольной, шестиугольной) известно точное выражение для свободной энергии в нулевом магнитном поле и для спонтанной намагниченности [2]). Следует подчеркнуть, что получение этих результатов представляет собой одно из наиболее впечатляющих достижений теоретической физики, хотя для построения решаемой с таким трудом модели и пришлось пойти на значительные упрощения.

Согласно точному решению Онсагера, теплоемкость двумерной модели Изинга в нулевом поле имеет логарифмическую особенность, если приближаться к критической температуре T_c как сверху, так и снизу. Спонтанная намагниченность стремится к нулю как $(T_c - T)^{1/8}$, а восприимчивость расходится как $(T - T_c)^{-7/4}$. Отметим, что эти показатели степени довольно сильно отличаются от наблюдаемых значений (см. стр. 315); исключение составляет, по-видимому, особенность в поведении теплоемкости (степенную расходимость с очень малым показателем степени очень трудно отличить от логарифмической особенности). Такое поведение обусловлено двумерной структурой модели. Разложение в ряд в трехмерном случае указывает на наличие особенностей, более близких к наблюдаемым.

Наконец, отметим еще один подход к рассмотрению критической области, основанный на так называемой гипотезе масштабной инвариантности или скей-

---

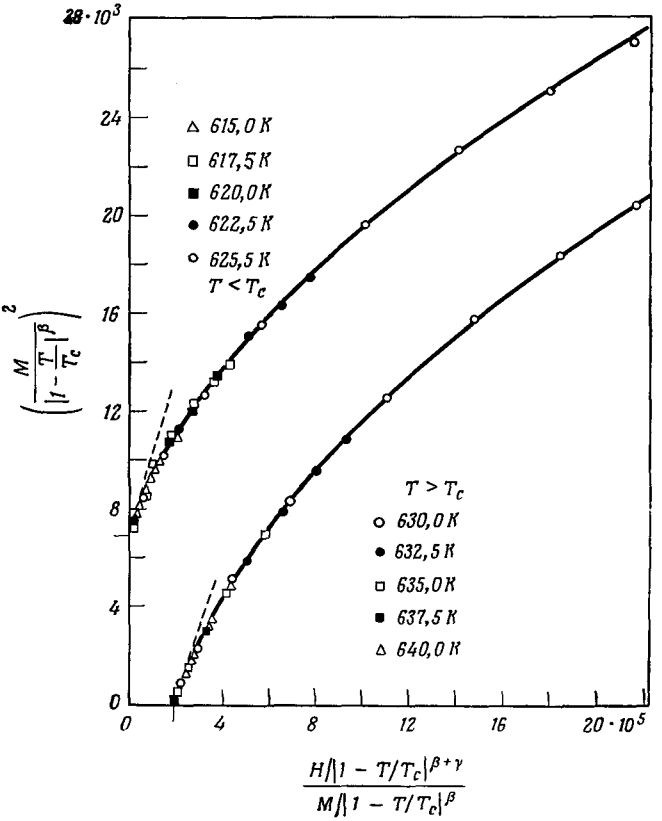
[1]) См., однако, примечание 1 на стр. 316 о методе ренормализационной группы. Модель Изинга может быть также полностью проанализирована в одномерном случае, который, однако, характеризуется тем, что ни при каком конечном радиусе взаимодействия и ни при какой температуре магнитного упорядочения не существует.

[2]) Решение было найдено Онсагером [23]. Первый опубликованный расчет спонтанной намагниченности (Онсагер сообщил результат, но никогда не публиковал свои вычисления) принадлежит Янгу [24]. Сравнительно доступный вариант онсагеровского расчета для свободной энергии имеется в статье Шульца и др. [25].

линга [1]), в данном случае заключающейся в том, что вблизи $T = T_c$ при $H = 0$ магнитное уравнение состояния должно иметь вид

$$\frac{H}{|T_c - T|^{\beta+\gamma}} = f_{\pm}\left(\frac{M}{|T_c - T|^{\beta}}\right), \quad T \gtrless T_c. \tag{33.53}$$

Если такое уравнение существует, то можно получить некоторые соотношения между показателями степени, описывающими особенности в критической точке,



Фиг. 33.10. Магнитное уравнение состояния никеля вблизи $T_c = 627{,}4$ К. (Из работы [32].) Если выполняется гипотеза скейлинга, то должны существовать два не зависящих от температуры показателя степени β и γ, такие, что величина $H/|T - T_c|^{\beta+\gamma}$ зависит от переменных M и T только в комбинации $M/|T - T_c|^{\beta}$. (Однако вид функциональной зависимости различен выше и ниже T_c.) Представив величину $[M/|1 - (T/T_c)|^{\beta}]^2$ в зависимости от $[H/|1 - (T/T_c)|^{\beta+\gamma}]/[M/|1 - (T/T_c)^{\beta}]$, можно показать, в какой степени выполняется эта гипотеза. Для пяти различных температур выше T_c все построенные таким способом точки ложатся на одну универсальную кривую; аналогичное поведение обнаруживается при пяти различных температурах ниже T_c. Использованы следующие значения показателей степени: $\beta = 0{,}378$ и $\gamma = 1{,}34$. (H измеряется в гауссах, а M в единицах СГСМ на грамм.)

например $\alpha + 2\beta + \gamma = 2$ [см. (33.1)—(33.3)]. Эти соотношения можно *доказать*[2]) лишь в форме неравенств, но в реальных системах эти неравенства по-видимому превращаются в строгие равенства. Гипотеза скейлинга была применена к рас-

[1]) См. работы [26, 27].

[2]) В работе Гриффитса [28] приведено большое число термодинамических неравенств, которые можно доказать для сингулярных величин вблизи критической точки.

смотрению статической корреляционной функции [1]) и даже зависящей от времени корреляционной функции [2]). Она определила направление многих экспериментальных исследований в критической области, которые в свою очередь подтвердили исходное предположение (см., например, фиг. 33.10). Однако лишь благодаря недавним работам Вильсона гипотеза скейлинга получила надежную основу [3]).

ТЕОРИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛЯ

Наиболее ранняя попытка количественного описания ферромагнитного перехода была предпринята Вейссом; построенная им теория носит название теории молекулярного (или среднего) поля [4]). Теория молекулярного поля дает чрезвычайно неадекватное описание критической области, не предсказывает существования спиновых волн при низких температурах и даже при высоких температурах правильно воспроизводит только основную поправку к закону Кюри. Тем не менее мы упоминаем о ней здесь по следующим причинам:

а) Эта теория столь широко применялась и на нее столь часто ссылаются, что необходимо уметь ее узнавать и представлять себе ее возможности и недостатки.

б) Когда приходится сталкиваться с некоторой новой ситуацией (например, с особо сложной спиновой конфигурацией в кристалле с несколькими типами взаимодействий), теория молекулярного поля дает простейший, хотя довольно грубый способ выделить возможные типы структур.

в) Теория молекулярного поля может быть иногда взята в качестве исходной для более сложных расчетов.

Предположим, что в гамильтониане Гейзенберга (33.4) мы сосредоточили свое внимание на некотором узле $\mathbf{R}$ и выделили в $\mathscr{H}$ члены, содержащие $\mathbf{S}(\mathbf{R})$:

$$\Delta\mathscr{H} = -\mathbf{S}(\mathbf{R})\cdot\Big(\sum_{\mathbf{R}\neq\mathbf{R}'} J(\mathbf{R}-\mathbf{R}')\,\mathbf{S}(\mathbf{R}') + g\mu_B\mathbf{H}\Big). \tag{33.54}$$

Это выражение отвечает по форме энергии спина в эффективном внешнем поле

$$\mathbf{H}_{\text{eff}} = \mathbf{H} + \frac{1}{g\mu_B}\sum_{\mathbf{R}'} J(\mathbf{R}-\mathbf{R}')\,\mathbf{S}(\mathbf{R}'), \tag{33.55}$$

но «поле» $\mathbf{H}_{\text{eff}}$ представляет собой оператор, довольно сложным образом зависящий от конкретной конфигурации всех остальных спинов, расположенных на других узлах помимо $\mathbf{R}$. В приближении молекулярного поля обходят эту трудность, заменяя «поле» $\mathbf{H}_{\text{eff}}$ его средним значением, отвечающим термодина-

---

[1]) В своей простейшей форме гипотеза скейлинга сводится к предположению [29], что корреляционная функция имеет вид

$$\Gamma(\mathbf{R}) = \frac{1}{R^p} f\left(\frac{R}{\xi}\right),$$

где величина $\xi(T)$, называемая корреляционной длиной, расходится при критической температуре. Из того факта, что восприимчивость расходится в критической точке, с очевидностью следует, что радиус корреляции должен быть чрезвычайно велик вблизи T_c [см. (33.35) и (33.38)]. Гипотеза скейлинга отвечает дополнительному предположению, согласно которому корреляционная функция спадает при температуре T_c как R в некоторой степени и зависит от температуры только через переменную $R/\xi(T)$.

[2]) См. работу [30].

[3]) См. примечание 1 на стр. 315, а также работу [31].

[4]) Эта теория допускает непосредственное обобщение, позволяющее провести рассмотрение всех возможных типов магнитного упорядочения; она очень похожа на теорию Ван-дер-Ваальса, описывающую переход жидкость — пар, и является конкретным примером весьма общей теории фазовых переходов, разработанной Ландау.

мическому равновесию. В случае ферромагнетика [1]) средние значения всех спинов одинаковы и могут быть выражены через полную намагниченность

$$\langle \mathbf{S}(\mathbf{R}) \rangle = \frac{V}{N} \frac{\mathbf{M}}{g\mu_B}. \tag{33.56}$$

Если заменить каждый спин в (33.55) его средним значением (33.56), то получим следующее выражение для эффективного поля:

$$\mathbf{H}_{\text{eff}} = \mathbf{H} + \lambda \mathbf{M}, \tag{33.57}$$

где

$$\lambda = \frac{V}{N} \frac{J_0}{(g\mu_B)^2}, \qquad J_0 = \sum_{\mathbf{R}} J(\mathbf{R}). \tag{33.58}$$

Согласно предположению, принимаемому в теории молекулярного поля для ферромагнетика, взаимодействие приводит только к одному эффекту, заключающемуся в том, что поле, действующее на спин, заменяется на $\mathbf{H}_{\text{eff}}$. Это предположение редко оказывается справедливым в случаях, представляющих практический интерес. Действительно, оно может выполняться только в следующих двух случаях: 1) когда отдельные спины испытывают лишь небольшие отклонения от средних направлений и 2) когда радиус обменного взаимодействия столь велик, что вклад в (33.55) обусловливается большим числом спинов и их флуктуации вокруг средних значений взаимно компенсируются.

Если мы тем не менее воспользуемся приближением молекулярного поля, то получим, что намагниченность удовлетворяет следующему уравнению:

$$M = M_0\left(\frac{H_{\text{eff}}}{T}\right), \tag{33.59}$$

где M_0 — намагниченность в поле H при температуре T, отвечающая отсутствию магнитного взаимодействия. Мы вычислили величину M_0 в гл. 31 и обнаружили, что она зависит от H и T только через их отношение [см. (31.44)], как это и записано в (33.59). Если при температуре T имеется спонтанная намагниченность $M(T)$, то она определяется как ненулевое решение уравнения (33.59) в отсутствие внешнего поля. Поскольку $H_{\text{eff}} = \lambda M$ при $H = 0$, получаем

$$M(T) = M_0\left(\frac{\lambda M}{T}\right). \tag{33.60}$$

Возможность существования решений уравнения (33.60) легче всего обнаружить при графическом исследовании. Если мы запишем (33.60) как систему двух уравнений

$$\begin{aligned} M(T) &= M_0(x), \\ M(T) &= \frac{T}{\lambda} x, \end{aligned} \tag{33.61}$$

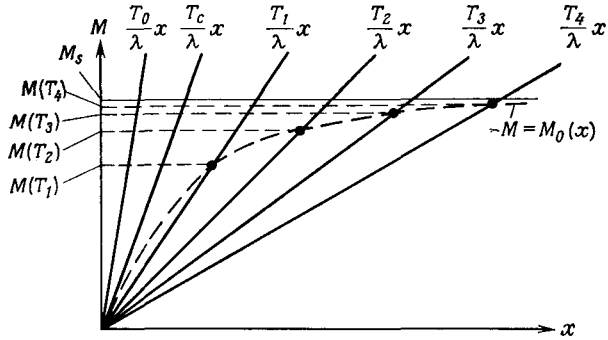
то она будет иметь решения в тех точках, где график функции $M_0(x)$ пересекается с прямой $(T/\lambda)\,x$ (фиг. 33.11). Пересечение происходит при ненулевых x в том и только в том случае, когда наклон прямой линии T/λ превышает наклон

[1]) Другие случаи рассмотрены в задаче 7. Обычно делают некоторое начальное допущение о равновесном среднем значении каждого спина $\mathbf{S}(\mathbf{R})$, используют его для того, чтобы определить среднее эффективное поле, а затем налагают условие самосогласованности, заключающееся в том, чтобы равновесное среднее значение каждого спина $\mathbf{S}(\mathbf{R})$, вычисленное для свободного спина в среднем эффективном поле, совпадало с первоначально заданным.

$M_0'(0)$ кривой $M_0(x)$ в начале координат. Но производную $M_0'(x)$ можно записать через восприимчивость в нулевом поле χ_0, вычисленную в отсутствие взаимодействия:

$$\chi_0 = \left(\frac{\partial M_0}{\partial H}\right)_{H=0} = \frac{M_0^s(0)}{T}. \tag{33.62}$$

Сравнивая (33.62) с явным выражением для закона Кюри (31.47), находим



Фиг. 33.11. Графическое решение уравнений теории молекулярного поля (33.61).
Если температура T превышает T_c (например, $T = T_0$), не существует никаких решений, кроме $M = 0$. При T, меньших T_c (например, $T = T_1, \ldots, T_4$), имеются решения с ненулевым магнитным моментом M. Критическое значение T, равное T_c, определяется геометрическим условием, согласно которому наклон кривой $M_0(x)$ в начале координат должен быть равен T_c/λ. Через M_s обозначена намагниченность насыщения.

$M_0'(0)$. Это позволяет определить критическую температуру, ниже которой возможно существование спонтанной намагниченности:

$$T_c = \frac{N}{V}\frac{(g\mu_B)^2}{3k_B} S(S+1)\lambda = \frac{S(S+1)}{3k_B} J_0. \tag{33.63}$$

В табл. 33.4 полученный результат сравнивается с точными значениями критической температуры для нескольких типов двумерных и трехмерных изингов-

Таблица 33.4

Отношение точных значений критической температуры к значениям, получаемым в теории молекулярного поля (MFT), для различных изинговских решеток со взаимодействием между ближайшими соседями [a])

Тип решетки	Размерность	Координационное число	T_c/T_c^{MFT}
Шестиугольная (пчелиные соты)	2	3	0,5062173
Квадратная	2	4	0,5672963
Треугольная	2	6	0,6068256
Типа алмаза	3	4	0,67601
Простая кубическая	3	6	0,75172
Объемноцентрированная кубическая	3	8	0,79385
Гранецентрированная кубическая	3	12	0,8162

[a]) Значения T_c для двумерных решеток получены путем точного расчета, а для трехмерного случая вычислены методом экстраполяции с той точностью, с какой они приведены в таблице. Данные взяты из обзора Фишера [9].

ских решеток [1]). Критические температуры в теории молекулярного поля оказываются чуть ли не в два раза больше истинных значений. Однако, как и следует ожидать, согласие улучшается с увеличением размерности и координационного числа решетки.

При T, незначительно меньших T_c, из уравнения (33.60) следует, что спонтанная намагниченность меняется как $(T_c - T)^{1/2}$ независимо от размерности решетки (см. задачу 6). Этот вывод находится в резком противоречии с известным результатом, заключающемся в том, что $M \sim (T_c - T)^{\beta}$, где $\beta = {}^1/_8$ для двумерной модели Изинга, а для большинства реальных и модельных систем в трехмерном случае $\beta \approx {}^1/_3$. Отметим, однако, что и здесь согласие с результатами теории молекулярного поля улучшается с ростом размерности [2]).

Вблизи абсолютного нуля температуры теория молекулярного поля предсказывает, что намагниченность должна отличаться от своего максимального значения на величину порядка $e^{-J_0 S/k_B T}$ (задача 9). Это находится в явном противоречии с зависимостью $T^{3/2}$, полученной при более строгом рассмотрении изотропной [3]) модели Гейзенберга и подтвержденной на эксперименте.

Выражение для восприимчивости в приближении молекулярного поля находится путем дифференцирования выражения (33.59):

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = \frac{\partial M_0}{\partial H_{\text{eff}}} \frac{\partial H_{\text{eff}}}{\partial H} = \chi_0 (1 + \lambda \chi). \tag{33.64}$$

Отсюда

$$\chi = \frac{\chi_0}{1 - \lambda \chi_0}, \tag{33.65}$$

где χ_0 — восприимчивость в поле, равном H_{eff}. При температурах выше T_c в отсутствие приложенного внешнего поля H_{eff} обращается в нуль и восприимчивость χ_0 подчиняется закону Кюри (31.47). При этом из (33.65) получаем следующее выражение для восприимчивости в нулевом поле:

$$\chi = \frac{\chi_0}{1 - (T_c/T)}. \tag{33.66}$$

Эта зависимость, которая носит название закона Кюри — Вейсса, имеет практически тот же вид, что и закон Кюри для идеального парамагнетика (31.47), только в знаменателе T заменяется на $T - T_c$. Однако термин «закон» оказывается здесь совершенно неподходящим, поскольку вблизи T_c измеренные и рассчитанные восприимчивости трехмерных ферромагнетиков расходятся как $1/(T - T_c)$ в степени примерно от ${}^5/_4$ до ${}^3/_4$, а не имеют простой формы, предсказываемой формулой (33.66) [4]). Однако основная поправка (порядка $1/T^2$) к закону Кюри для восприимчивости при высоких температурах, которую дает формула (33.66), согласуется с точным результатом (33.50). Только в этом заключается реальный смысл закона Кюри — Вейсса: он, в сущности, показывает, что высокотемпературная поправка увеличивает значение восприимчиво-

---

[1]) Если применить соотношение (33.63) к модели Изинга, то множитель ${}^1/_3 S(S+1)$ следует заменить тем выражением, из которого он был получен, т. е. средним значением оператора $\mathbf{S}_z^2$ для произвольно ориентированного спина.

[2]) В том случае, когда размерность пространства больше четырех, теория молекулярного поля, по-видимому, приводит к правильным значениям критических показателей.

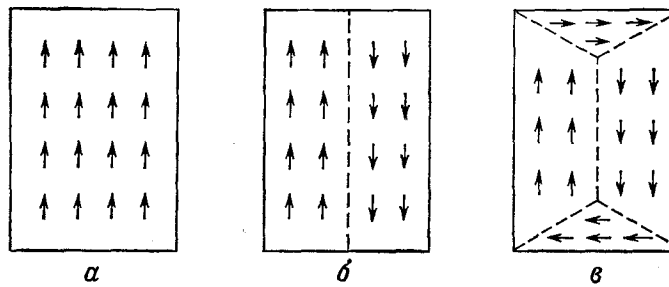
[3]) В анизотропной модели Гейзенберга намагниченность тоже отличается только на малый экспоненциальный член от ее максимального значения. Однако при этом $J_0/k_B T$ заменяется на $\Delta J/k_B T$, где ΔJ характеризует анизотропию обменного взаимодействия, и при слабой анизотропии $\Delta J/J_0 \ll 1$. См. задачу 5.

[4]) В двумерной модели Изинга восприимчивость расходится как $(T - T_c)^{-7/4}$, т. е. ее поведение еще сильнее отличается от закона Кюри — Вейсса. Однако снова отметим, что с увеличением размерности теория молекулярного поля дает все более надежные результаты.

сти ферромагнетика по сравнению с тем, которое дает закон Кюри [1]). Поправки более высокого порядка не согласуются с результатами, получаемыми из формулы (33.66), и поэтому вне высокотемпературной области закон Кюри — Вейса — это не более чем весьма простой, но не слишком надежный способ экстраполяции высокотемпературного разложения в область, лежащую ниже по температуре.

СЛЕДСТВИЯ ДИПОЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ФЕРРОМАГНЕТИКАХ. ДОМЕНЫ

Хотя критическая температура железа выше 1000 К, случайно взятый кусок железа обычно кажется ненамагниченным. Однако тот же кусок железа взаимодействует с магнитным полем значительно сильнее, чем парамагнитное вещество, и может быть намагничен, если поднести к нему постоянный магнит.



Фиг. 33.12. Магнитная дипольная энергия твердого тела в ферромагнитном состоянии может уменьшиться за счет образования сложной доменной структуры.

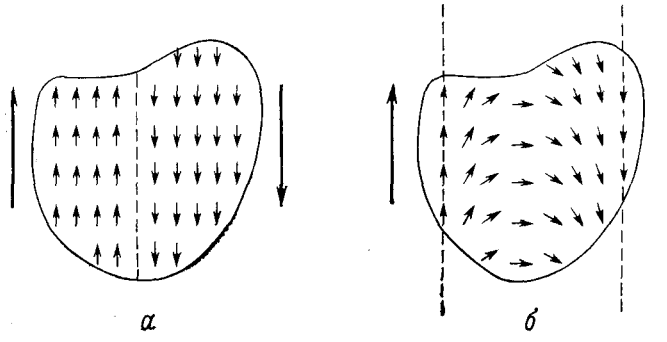
Однодоменная структура (*а*) имеет значительно большую дипольную энергию, чем структура (*б*), состоящая из двух доменов. (Чтобы убедиться в этом, представьте себе, что две половины структуры *б* — это два намагниченных стержня. Для образования одного домена (*а*) один из магнитов в (*б*) должен быть перевернут; при этом конфигурация, в которой разноименные полюса находятся рядом, превращается в конфигурацию, где рядом друг с другом оказываются одноименные полюса.) Дипольная энергия двухдоменной структуры может еще более понизиться при образовании дополнительных доменов (*в*).

Чтобы объяснить эти явления, необходимо рассмотреть дипольное взаимодействие между спинами, которым мы до сих пор пренебрегали. Мы отметили в гл. 32, что это взаимодействие чрезвычайно слабо: дипольное взаимодействие между ближайшими соседями обычно в 1000 раз слабее обменного. Однако обменное взаимодействие весьма короткодействующее (в ферромагнитном диэлектрике оно экспоненциально спадает при увеличении расстояния между спинами), чего нельзя сказать о дипольном взаимодействии (спадающем обратно пропорционально кубу расстояния). В результате магнитная конфигурация образца макроскопических размеров может быть довольно сложной, поскольку при огромном числе спинов дипольная энергия оказывается существенной и ее влияние может значительно изменить спиновую конфигурацию, выгодную с точки зрения короткодействующего обменного взаимодействия.

В частности, конфигурация с однородной намагниченностью, которую мы обычно привлекали для описания ферромагнитного состояния, чрезвычайно неэкономична с точки зрения дипольной энергии. Дипольная энергия может существенно уменьшиться (фиг. 33.12) при разбиении образца на однородно

[1]) В антиферромагнетиках теория молекулярного поля приводит к аналогичному (33.66) выражению для восприимчивости выше T_c с полюсом, лежащим в области отрицательных значений T (см. задачу 7). Этот результат также ненадежен, однако знак высокотемпературной поправки к закону Кюри оказывается правильным.

намагниченные *домены* макроскопических размеров, у которых направления векторов намагниченности отличаются весьма сильно. Такое разбиение приводит к проигрышу в обменной энергии, поскольку взаимодействие спинов, находящихся вблизи границы домена, со спинами из соседнего домена, имеющими другое направление, энергетически невыгодно. Однако из-за короткодействующего характера обменного взаимодействия обменная энергия увеличивается только для спинов, находящихся вблизи границ доменов. В противоположность этому выигрыш в магнитной дипольной энергии представляет собой объемный эффект: в силу дальнодействующего характера взаимодействия дипольная энергия *каждого* спина уменьшается при образовании доменов. Поэтому, если



Фиг. 33.13. Подробное изображение части доменной стенки в случае резкой границы (*а*) и размытой границы (*б*).
Проигрыш в обменной энергии меньше для границы типа *б*

домены не слишком малы, их образование будет выгодным, несмотря на несравненно бо́льшую величину обменного взаимодействия. У каждого спина может понизиться его (малая) дипольная энергия, но только у некоторых спинов (находящихся вблизи границ доменов) увеличивается их (большая) обменная энергия.

Легкость, с которой ферромагнетик при температуре ниже T_c сохраняет или теряет (из-за разбиения на домены) свою спонтанную намагниченность, а также процесс восстановления спонтанной намагниченности под действием приложенного внешнего поля, тесно связаны с физическими механизмами изменения размеров и ориентации доменов. Структура границы между двумя доменами (называемой доменной, или блоховской стенкой) играет важную роль в этих процессах. Образование резкой границы (фиг. 33.13,*а*) приводит к слишком большому проигрышу в обменной энергии. Поверхностную энергию доменной стенки можно понизить, распределив полное изменение направления намагниченности между многими спинами [1]). Если переворот спина распределен между n спинами, то, как легко видеть, при переходе через стенку направления соседних спинов отличаются на угол π/n (фиг. 33.13,*б*). В грубой классической схеме обменная энергия пары соседних спинов будет иметь не минимальную величину $-JS^2$, а окажется равной $-JS^2 \cos(\pi/n) \approx -JS^2[1 - 1/2(\pi n)^2]$. Поскольку для переворота спина необходимо совершить n шагов, изменение направления

[1]) Мы рассматриваем доменную стенку не слишком большой толщины, поэтому ее собственную дипольную энергию можно не принимать во внимание.

спина на 180° в цепочке из n спинов требует затраты энергии, равной

$$\Delta E = n\left[-JS^2\cos\left(\frac{\pi}{n}\right)-(-JS^2)\right]=\frac{\pi^2}{2n}JS^2, \qquad (33.67)$$

что в $2n/\pi^2$ раз меньше проигрыша в энергии при резком (одношаговом) перевороте спина.

Если бы это соображение было единственным, то ширина доменной стенки ограничивалась бы дипольным взаимодействием. Однако в проведенном выше рассмотрении мы считали, что обменное взаимодействие обладает идеальной изотропией, т. е. зависит только от угла между соседними спинами. Обменное взаимодействие, описываемое гамильтонианом Гейзенберга (33.4), изотропно, однако это связано только с тем, что при выводе гамильтониана не учитывалось спин-орбитальное взаимодействие. В реальном твердом теле имеется связь спинов с распределением электронной плотности, обусловленная спин-орбитальным взаимодействием, поэтому энергия спинов будет до некоторой степени зависеть от их ориентации относительно кристаллографических осей, а не только от их взаимной ориентации. Хотя зависимость спиновой энергии от направления в пространстве может быть весьма слабой, она будет в среднем изменять энергию цепочки разориентированных спинов на определенную величину в расчете на один спин. (Часть энергии, зависящую от направления, называют энергией анизотропии.) В конце концов при увеличении толщины доменной стенки эта дополнительная энергия превысит постепенно уменьшающееся отклонение обменной энергии от минимального значения. Поэтому толщина доменной стенки определяется на практике балансом между обменной энергией и энергией анизотропии [1]).

Намагничивание куска ненамагниченного железа, обусловленное наложением внешнего поля (при температуре заметно ниже T_c) представляет собой процесс, при котором меняются форма и ориентация доменов. Когда приложено *слабое* поле, домены, ориентированные по полю, могут расти за счет менее благоприятно ориентированных доменов путем плавного перемещения доменных стенок (фиг. 33.14) [2]). Процесс намагничивания в слабых полях обратим. Если снять поле, создавшее намагниченность, то домены принимают свой первоначальный вид (отвечающий отсутствию намагниченности у образца в целом). Однако если намагничивающее поле не мало, то рост выгодно ориентированных доменов может происходить в результате необратимых процессов. Например, дефекты кристаллической структуры могут препятствовать обратимому движению доменных стенок, и чтобы преодолеть их действие, доменная стенка должна получить от внешнего поля достаточно большую энергию. Если снять намагничивающее поле, эти дефекты могут помешать доменным стенкам вернуться в исходное положение, отвечающее отсутствию намагниченности. Такое явление называется *гистерезисом*, а поле, необходимое для восстановления нулевой намагниченности (обычно из состояния насыщения), называется *коэрцитивной силой*. Величина коэрцитивной силы, очевидно, зависит от способа приготовления образца.

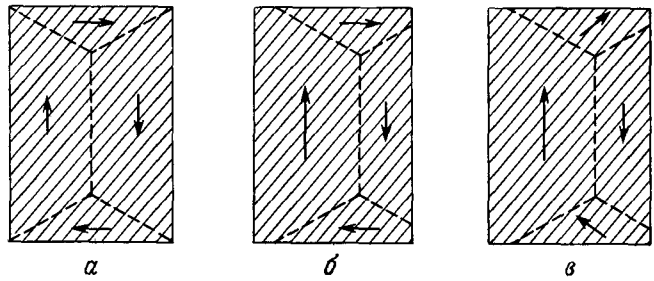
В очень больших полях энергетически более выгодным может оказаться поворот отдельных доменов в целом, хотя он и сопровождается проигрышем

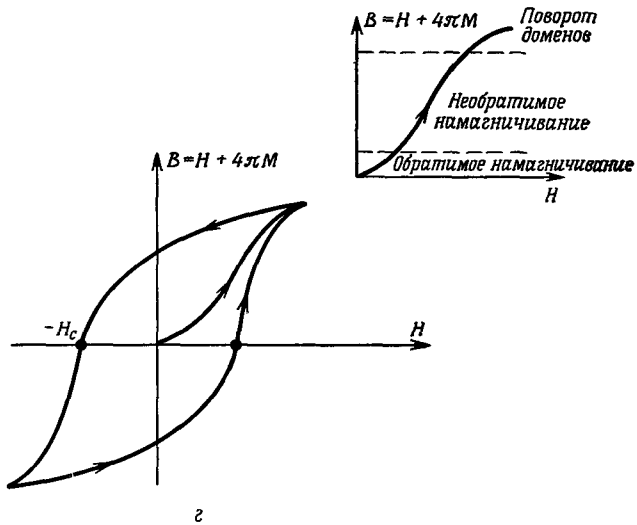
---

[1]) С энергией анизотропии связано также существование наблюдаемых экспериментально направлений «легкого» и «трудного» намагничивания.

[2]) Постепенный характер переворота спинов в доменной стенке весьма существен для ее плавного движения. Чтобы резкая граница сместилась в результате ряда переворотов отдельных спинов на 180°, каждый спин должен преодолеть высокий (порядка обменной энергии) потенциальный барьер.

в энергии анизотропии. Если намагниченность вещества соответствует такому состоянию, то в нем практически уже не может вновь возникнуть доменная





Фиг. 33.14. Процесс намагничивания.

а — ненамагниченный образец.

б — образец слабом поле, в котором спинам выгодно быть направленными вверх. Домен со спинами вверх растет за счет домена со спинами вниз; при этом доменная стенка перемещается вправо.

в — приложено более сильное поле, и начинается процесс вращения доменов.

г — кривая намагничивания, обычно изображаемая как зависимость величины $B = H + 4\pi M$ от H. Над ней вверху справа показана часть этой кривой от точки, отвечающей нулевой намагниченности (конфигурация *а* в отсутствие поля), до намагниченности насыщения. Если потом уменьшать поле, то намагниченность не обращается в нуль при $H = 0$, т. е. возникает петля гистерезиса (*г*). При поле, равном $-H_c$, величина B обращается в нуль. Иногда это обстоятельство используют как альтернативное определение коэрцитивной силы.

структура, если только в нем не сохранились остатки такой структуры, которые могли бы служить зародышами для менее катастрофичного роста доменов за счет движения стенок [1]).

---

[1]) Доменная структура возникает в образцах *конечных* размеров, причем в простейшем случае размер отдельного домена пропорционален $L^{1/2}$, где L — длина образца в направлении домена (фиг. 33.12 и 33.14). См., например, книгу Ландау и Лифшица [34*], § 39.— *Прим. ред*

СЛЕДСТВИЯ ДИПОЛЬНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ. РАЗМАГНИЧИВАЮЩИЕ ФАКТОРЫ

В заключение отметим, что магнитное дипольное взаимодействие может приводить к появлению сильных внутренних полей, действующих на каждый отдельный спин, в результате чего локальное поле **H**, которое спин чувствует на самом деле, существенно отличается от приложенного внешнего поля. Аналогичное явление для электрического поля в диэлектриках довольно подробно разбиралось в гл. 27. Здесь мы только дополнительно отметим, что указанный эффект в ферромагнитных материалах может быть весьма велик: внутреннее локальное поле в ферромагнетике может достигать в отсутствие внешнего поля тысяч гаусс. Как и в случае диэлектриков, значение внутреннего поля весьма сложным образом зависит от формы образца. Часто для установления связи между приложенным внешним полем и истинным локальным полем вводят понятие «размагничивающего фактора».

ЗАДАЧИ

1. ***Ограничения, налагаемые на произведения спиновых операторов***

а) Используя тот факт, что собственные состояния эрмитовой матрицы образуют полную ортонормированную систему, докажите, что максимальное (минимальное) значение диагонального матричного элемента эрмитова оператора равно максимальному (минимальному) собственному значению этого оператора.

б) Докажите, что наибольшее значение диагонального матричного элемента оператора $\mathbf{S}(\mathbf{R})\cdot\mathbf{S}(\mathbf{R}')$ при $\mathbf{R}\neq\mathbf{R}'$ равно S^2. [*Указание.* Запишите этот оператор через квадрат оператора $\mathbf{S}(\mathbf{R})+\mathbf{S}(\mathbf{R}')$.]

в) Докажите, что наименьшее значение диагонального матричного элемента оператора $\mathbf{S}(\mathbf{R})\cdot\mathbf{S}(\mathbf{R}')$ равно $-S(S+1)$.

2. ***Ограничения, налагаемые на энергию основного состояния антиферромагнетика***

Получите нижний предел (33.17) энергии основного состояния гейзенберговского антиферромагнетика, используя один из результатов задачи 1. Получите верхний предел (33.17) энергии основного состояния с помощью вариационного принципа, используя в качестве пробного основное состояние, описанное на стр. 318.

3. ***Точная энергия основного состояния простого «антиферромагнетика»***

Покажите, что энергия основного состояния цепочки их четырех спинов, описываемой антиферромагнитным гамильтонианом Гейзенберга со взаимодействием только между ближайшими соседями

$$\mathscr{H}=J(\mathbf{S}_1\cdot\mathbf{S}_2+\mathbf{S}_2\cdot\mathbf{S}_3+\mathbf{S}_3\cdot\mathbf{S}_4+\mathbf{S}_4\cdot\mathbf{S}_1), \tag{33.68}$$

равна

$$E_0=-4JS^2\left(1+\frac{1}{2S}\right). \tag{33.69}$$

Указание. Запишите гамильтониан в виде

$$\mathscr{H}=\frac{1}{2}J[(\mathbf{S}_1+\mathbf{S}_2+\mathbf{S}_3+\mathbf{S}_4)^2-(\mathbf{S}_1+\mathbf{S}_3)^2-(\mathbf{S}_2+\mathbf{S}_4)^2]. \tag{33.70}$$

4. ***Свойства спинволновых состояний***

а) Убедитесь в правильности нормировки в формулах (33.19) и (33.20).

б) Выведите соотношение (33.27).

в) Покажите, что $\langle\mathbf{k}\,|\,\mathbf{S}_\perp(\mathbf{R})\,|\,\mathbf{k}\rangle=0$, т. е. что фаза спиновой волны в состоянии $|\,\mathbf{k}\rangle$ остается неопределенной.

5. ***Анизотропная модель Гейзенберга***

Рассмотрите анизотропный спиновый гамильтониан Гейзенберга

$$\mathscr{H}=-\frac{1}{2}\sum_{\mathbf{R},\,\mathbf{R}'}[J_z(\mathbf{R}-\mathbf{R}')\,\mathbf{S}_z(\mathbf{R})\,\mathbf{S}_z(\mathbf{R}')+J(\mathbf{R}-\mathbf{R}')\,\mathbf{S}_\perp(\mathbf{R})\,\mathbf{S}_\perp(\mathbf{R}')], \tag{33.71}$$

где

$$J_z(\mathbf{R}-\mathbf{R}') > J(\mathbf{R}-\mathbf{R}') > 0.$$

а) Покажите, что основное состояние (33.5) и состояние с одной спиновой волной (33.23) остаются собственными состояниями гамильтониана $\mathscr{H}$, но энергии возбуждения спиновых волн возрастают на величину

$$S\sum_{\mathbf{R}}[J_z(\mathbf{R})-J(\mathbf{R})]. \tag{33.72}$$

б) Покажите, что спонтанная намагниченность при низких температурах отличается от намагниченности насыщения на величину, экспоненциально зависящую от $-1/T$.

в) Покажите, что доказательство отсутствия спонтанной намагниченности в двумерном случае, приведенное на стр. 322, здесь уже неприменимо.

6. *Теория молекулярного поля вблизи критической точки*

При малых x функция Бриллюэна $B_J(x)$ имеет вид $Ax - Bx^3$, где A и B положительны.

а) Покажите, что в теории молекулярного поля спонтанная намагниченность ферромагнетика ведет себя как $(T_c - T)^{1/2}$, когда T приближается к T_c снизу.

б) Покажите, что при $T = T_c$ намагниченность $M(H, T_c)$ в теории молекулярного поля ведет себя при малых H как $H^{1/3}$. (Экспериментальные и расчетные данные указывают на то, что значение показателя степени для трехмерных систем ближе к $^1/_5$. Для двумерной модели Изинга этот показатель равен $^1/_{15}$.)

7. *Описание ферримагнетизма и антиферромагнетизма в рамках теории молекулярного поля*

Рассмотрите магнитную структуру, построенную из спинов двух типов, занимающих узлы в двух вложенных друг в друга подрешетках. Пусть константы обменного взаимодействия спинов в подрешетке 1, в подрешетке 2 и между подрешетками равны соответственно J_1, J_2 и J_3.

а) Обобщите теорию молекулярного поля для простого ферромагнетика на этот случай, показав, что уравнению (33.59) для спонтанной намагниченности будут соответствовать связанные между собой уравнения для намагниченности каждой из подрешеток:

$$\begin{aligned} M_1 &= M_0[(H+\lambda_1 M_1+\lambda_3 M_2)/T], \\ M_2 &= M_0[(H+\lambda_2 M_2+\lambda_3 M_1)/T]. \end{aligned} \tag{33.73}$$

б) Используя эти уравнения, покажите, что выше T_c восприимчивость в нулевом поле есть отношение двух полиномов, линейного и квадратичного по T.

в) Убедитесь, что выражение для восприимчивости снова принимает вид закона Кюри — Вейсса, когда ионы двух подрешеток одинаковы и связаны ферромагнитным взаимодействием ($\lambda_1 = \lambda_2 > 0$, $\lambda_3 > 0$).

г) Убедитесь, что в том случае, когда ионы двух подрешеток одинаковы ($\lambda_1 = \lambda_2 > 0$), но связаны антиферромагнитным взаимодействием ($\lambda_3 < 0$), температура T_c в законе Кюри — Вейсса становится отрицательной.

8. *Восприимчивость ферримагнетиков и антиферромагнетиков при высоких температурах*

Обобщите высокотемпературное разложение для восприимчивости на случай структуры, описанной в задаче 7, и сравните точное выражение для основной $[O(1/T^2)]$ поправки к закону Кюри с тем, которое получается в теории молекулярного поля.

9. *Спонтанная намагниченность при низких температурах в теории молекулярного поля*

Покажите, что при T, лежащих значительно ниже T_c, теория молекулярного поля приводит к значениям спонтанной намагниченности ферромагнетика, отличающимся от намагниченности насыщения на величину, экспоненциально зависящую от $-1/T$.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Wolf W. P.*, Repts. Progr. Phys., **24**, 212 (1961).
2. *Keffer F.*, в кн. Handbuch der Physik, Bd. 18, Springer, New York, 1966, pt. 2.
3. *Heller P.*, Repts. Progr. Phys., **30** (pt II), 731 (1967).
4. *Изюмов Ю. А., Озеров Р. П.* Магнитная нейтронография.— М.: Наука, 1966.
5. *Plumier R.*, Proc. Int. Conf. on Magnetism, Nottingham, 1964.

6. *Heller P., Benedek G. B.*, Phys. Rev. Lett., **8**, 428 (1962).
7. *Noakes J. E. et al.*, J. Appl. Phys., **37**, 1264 (1966).
8. *Fisher M. E.*, Phil. Mag., **7**, 1731 (1962).
9. *Fisher M. E.*, Repts. Progr. Phys., **30** (pt. II), 615 (1967).
10. *Kadanoff L. P. et al.*, Rev. Mod. Phys., **39**, 395 (1967).
11. *Ma S.*, Rev. Mod. Phys., **45**, 589 (1973).
12. *Fisher M. E.*, Rev. Mod. Phys., **46**, 597 (1974).
13. *Messiah A.*, Quantum Mechanics, Wiley, New York, 1962. (Имеется перевод: *Мессиа А.* Квантовая механика.— М.: Наука, 1978.)
14. *Bethe H. A.*, Zs. Phys., **71**, 205 (1931).
15. *Holtzberg F. et al.*, J. Appl. Phys., **35**, 1033 (1964).
16. *Dyson F.*, Phys. Rev., **102**, 1230 (1956).
17. *Mermin N. D., Wagner H.*, Phys. Rev. Lett., **17**, 1133 (1966). (Имеется перевод в книге: *Мермин Д.* Теория магнетизма.— М.: Мир, 1967.)
18. *Mermin N. D.*, J. Phys. Soc. Japan, **26** (Suppl.), 203 (1969).
19. *Keffer F. et al.*, Am. J. Phys., **21**, 250 (1953).
20. *Sinclair R. N., Brockhouse B. N.*, Phys. Rev., **120**, 1638 (1960).
21. *Low G. G. et al.*, J. Appl. Phys., **35**, 998 (1964).
22. *Baker G. A.*, в кн. Advances in Theoretical Physics I, ed. K. A. Brueckner, Academic Press, New York, 1965.
23. *Onsager L.*, Phys. Rev., **65**, 117 (1944).
24. *Yang C. N.*, Phys. Rev., **85**, 808 (1952).
25. *Schultz T. et al.*, Rev. Mod. Phys., **36**, 856 (1964).
26. *Widom B.*, J. Chem. Phys., **43**, 3898 (1965).
27. *Kadanoff L. P.*, Physics, **2**, 263 (1966).
28. *Griffiths R. B.*, J. Chem. Phys., **43**, 1958 (1965).
29. *Fisher M. E.*, J. Math. Phys., **5**, 944 (1964).
30. *Halperin B. I., Hohenberg P. C.*, Phys. Rev. Lett., **19**, 700 (1967).
31. *Wegner F. J.*, Phys. Rev., **B5**, 4529 (1972).
32. *Kouvel J. S., Comly J. B.*, Phys. Rev. Lett., **20**, 1237 (1968).
33.* *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика.— М.: Наука, 1976.
34.* *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Электродинамика сплошных сред.— М.: Физматгиз, 1957.

ГЛАВА 34

СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ

КРИТИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА
НЕЗАТУХАЮЩИЕ ТОКИ
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ЭФФЕКТ МЕЙСНЕРА
КРИТИЧЕСКИЕ ПОЛЯ
ТЕПЛОЕМКОСТЬ
ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ЩЕЛЬ
УРАВНЕНИЕ ЛОНДОНОВ
СТРУКТУРА ТЕОРИИ БКШ
РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕОРИИ БКШ
ТЕОРИЯ ГИНЗБУРГА — ЛАНДАУ
КВАНТОВАНИЕ ПОТОКА
МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ И НЕЗАТУХАЮЩИЕ ТОКИ
ЭФФЕКТЫ ДЖОЗЕФСОНА

В гл. 32 мы выяснили, что приближение независимых электронов не дает адекватного описания большинства магнитоупорядоченных твердых тел. Во многих металлах, где отсутствует какой-либо магнитный порядок, несостоятельность приближения независимых электронов проявляется еще более заметным образом, когда ниже определенной температуры устанавливается состояние с электронным упорядочением другого типа, называемое сверхпроводящим состоянием. Сверхпроводимость — это отнюдь не редкое явление, характерное для нескольких металлов. Более 20 металлических элементов могут стать сверхпроводниками (табл. 34.1). Даже некоторые полупроводники при определенных условиях [1]) можно перевести в сверхпроводящее состояние, а список сплавов, в которых наблюдались сверхпроводящие свойства, включает в себя тысячи наименований [2]).

Характерные свойства металлов в сверхпроводящем состоянии представляются совершенно аномальными с точки зрения приближения независимых электронов. Перечислим наиболее поразительные свойства сверхпроводников.

1. Поведение сверхпроводника при протекании по нему постоянного тока таково, как будто он совершенно не обладает сопротивлением. За время, в течение которого у исследователей хватало терпения проводить наблюдения [3]), не было обнаружено сколь-либо заметного затухания токов, существующих в сверхпроводнике в отсутствие внешних источников.

2. Сверхпроводник может вести себя как идеальный диамагнетик. В термодинамически равновесном образце, помещенном в не слишком сильное внешнее магнитное поле, имеются поверхностные токи. Эти токи создают дополнительное магнитное поле, которое внутри сверхпроводника в точности компенсирует приложенное внешнее магнитное поле.

---

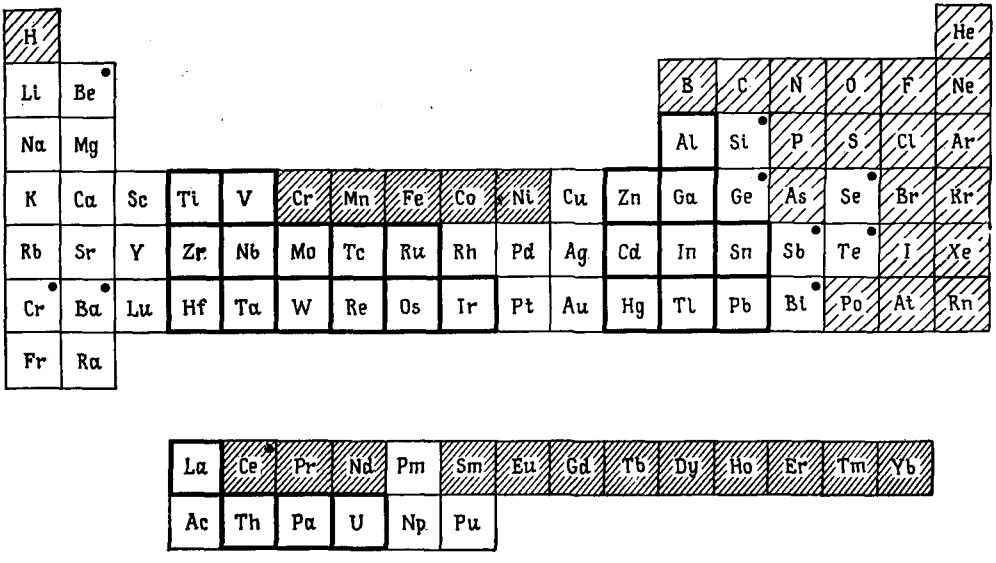
[1]) Например, под действием высоких давлений или при использовании в качестве образцов тонких пленок. Ярким примером неожиданного улучшения сверхпроводящих характеристик может служить висмут: аморфный висмут остается сверхпроводником при *более высоких* температурах, чем кристаллический. Это показывает, что использование приближения независимых электронов *лишено в данном случае всякого смысла.*

[2]) См. статью [1].

[3]) Рекордное время составляет, по-видимому, два с половиной года. (Согласно приведенной в книге Линтона [3] ссылке на работу Коллинза.)

Таблица 34.1

Сверхпроводящие элементы [a])



[a]) Элементы, проявляющие сверхпроводящие свойства только при особых условиях, отмечены отдельно. Обратите внимание на несовместимость сверхпроводящего и магнитного порядка. Данные Гледстоуна и др. из книги [2]:



Сверхпроводник



Сверхпроводник при высоких давлениях или в виде тонкой пленки



Металл, у которого сверхпроводимость пока не обнаружена



Неметалл



Элемент с магнитным упорядочением

3. Сверхпроводник обычно ведет себя так, как будто в спектре разрешенных одноэлектронных уровней вблизи энергии Ферми имеется щель шириной 2Δ [1]). Поэтому электрон с энергией $\mathscr{E}$ может быть помещен в сверхпроводник

[1]) При некоторых специальных условиях сверхпроводимость может иметь место и в отсутствие энергетической щели. Бесщелевая сверхпроводимость может быть, например, осуществлена путем введения необходимого числа магнитных примесей. См. обзор Маки в книге [2]. Когда речь идет о сверхпроводимости, термин «энергетическая щель» относится к величине Δ.

(или извлечен из него), только если величина $\mathscr{E} - \mathscr{E}_F$ (или $\mathscr{E}_F - \mathscr{E}$) превышает Δ[1]). Энергетическая щель увеличивается с понижением температуры, стремясь к максимальному значению $\Delta(0)$ при очень низких температурах.

Теория сверхпроводимости весьма обширна и в высшей степени специфична. Как и другие теории, которые мы рассматривали в этой книге, она основана на нерелятивистской квантовой механике электронов и ионов, но при более глубоком подходе ее сходство с остальными изученными нами моделями и теориями быстро уменьшается. Микроскопическую теорию сверхпроводимости нельзя изложить, пользуясь представлениями приближения независимых электронов. В теории сверхпроводимости даже сравнительно элементарные расчеты на микроскопическом уровне требуют весьма специфического математического аппарата (методов квантовой теории поля). Хотя в принципе эти методы не сложнее обычных методов квантовой механики, тем не менее, для того чтобы применять их уверенно и с пониманием, необходима значительная практика.

В силу указанных причин мы в гораздо большей степени, чем в других главах, будем ограничиваться в нашем обзоре теории сверхпроводимости качественным описанием некоторых основных концепций и перечислением ряда простейших результатов. Читатель, который хотел бы приобрести хотя бы элементарные навыки работы в этой области, должен воспользоваться одной из многих имеющихся в настоящее время книг [2]).

Настоящая глава имеет следующую структуру.

1. Обзор основных эмпирических сведений о сверхпроводимости.
2. Рассмотрение феноменологического уравнения Лондонов и его связи с идеальным диамагнетизмом.
3. Качественное изложение микроскопической теории Бардина, Купера и Шриффера.
4. Краткое изложение некоторых фундаментальных результатов микроскопической теории, относящихся к состоянию термодинамического равновесия, и сравнение их с экспериментом.
5. Качественное обсуждение взаимосвязи между микроскопической теорией, понятием «параметра порядка» и явлениями переноса в сверхпроводниках.
6. Описание предсказанных Джозефсоном интересных явлений туннелирования между сверхпроводниками.

КРИТИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА

В массивных образцах наблюдается резкий переход в сверхпроводящее состояние. Выше критической температуры [3]) T_c металл имеет совершенно нормальные свойства; ниже T_c проявляются сверхпроводящие свойства, наиболее

---

[1]) Наиболее явно это обнаруживается в экспериментах по электронному туннелированию. Они будут описаны ниже, наряду с рассмотрением других проявлений существования энергетической щели.

[2]) Имеются две фундаментальные монографии Лондона [4] и Шенберга [5], касающиеся феноменологической теории. Краткий обзор основных вопросов дан в книге Линтона [3]. Микроскопическая теория изложена в книге Шриффера [6] и в последней главе книги Абрикосова, Горькова и Дзялошинского [7]. Детальный обзор теоретических аспектов сверхпроводимости имеется в книге Рикайзена [8]; несколько менее подробно эти вопросы рассмотрены в книге Де Жена [9]. Обзор всех аспектов сверхпроводимости, как экспериментальных, так и теоретических, написанный многими ведущими специалистами в этой области, содержится в книге [2].

[3]) Критической называется та температура, при которой происходит переход в отсутствие приложенного магнитного поля. С ростом магнитного поля (см. ниже) температура перехода понижается; при этом имеет место переход уже не второго, а первого рода, т. е. существует скрытая теплота перехода.

Таблица 34.2

Значения T_c и H_c для химических элементов, в которых наблюдалась сверхпроводимость [а]

Элемент	T_c, К	H_c, Гс [б]
Al	1,196	99
Cd	0,56	30
Ga	1,091	51
Hf	0,09	—
Hg α (ромбоэдр.)	4,15	411
β	3,95	339
In	3,40	293
Ir	0,14	19
La α (г.п.у.)	4,9	798
β (г.ц.к.)	6,06	1096
Mo	0,92	98
Nb	9,26	1980
Os	0,655	65
Pa	1,4	—
Pb	7,19	803
Re	1,698	198
Ru	0,49	66
Sn	3,72	305
Ta	4,48	830
Tc	7,77	1410
Th	1,368	162
Ti	0,39	100
Tl	2,39	171
U α	0,68	—
U γ	1,80	—
V	5,30	1020
W	0,012	1
Zn	0,875	53
Zr	0,65	47

[а]) Для сверхпроводников второго рода значения критического поля, приведенные в таблице, получаются с помощью процедуры построения равных площадей: намагниченность в слабых полях ($H < H_{c1}$) линейно экстраполируется до поля H_c, выбираемого таким образом, чтобы площади под экстраполированной и реальной кривой намагничивания совпадали друг с другом.

[б]) При $T = 0$ К.

Данные взяты из работ Робертса [1], Глэдстоуна в книге [2, 27*], а также из справочника [10].

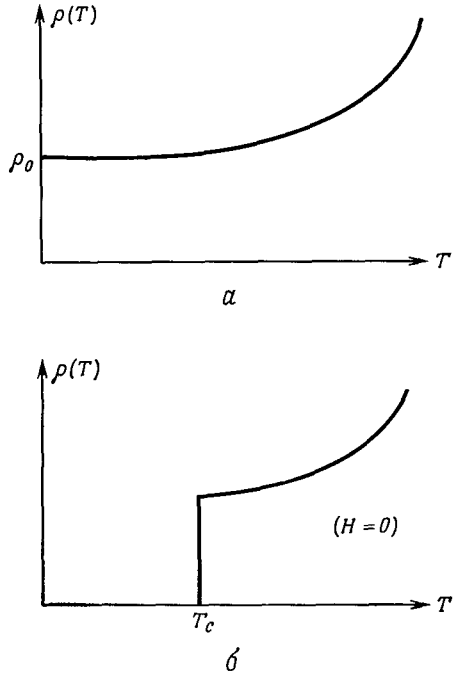
ярким из них является отсутствие сколько-нибудь заметного сопротивления постоянному току. Измеренные значения критических температур лежат в интервале от нескольких тысячных кельвина [1]) до температуры, немного большей 20 К. Соответствующая тепловая энергия $k_B T_c$ изменяется примерно от 10^{-7} до нескольких тысячных электрон-вольта. Эти значения энергии весьма малы по сравнению с теми, которые мы привыкли считать существенными для твердых тел [2]). В табл. 34.2 перечислены температуры перехода тех химических элементов, в которых наблюдалась сверхпроводимость.

[1]) Наинизшие температуры, при которых до настоящего времени проводились поиски сверхпроводимости.

[2]) Так, $\mathscr{E}_F \sim 10$ эВ, $\hbar\omega_D \sim 0{,}1$ эВ.

НЕЗАТУХАЮЩИЕ ТОКИ

На фиг. 34.1 показана зависимость удельного сопротивления сверхпроводящего металла от температуры в том случае, когда температура проходит через критическое значение T_c. Выше T_c температурная зависимость сопротивления имеет вид, характерный для нормального металла: $\rho(T) = \rho_0 + BT^5$, где наличие константы ρ_0 обусловлено рассеянием на примесях [1]) и на дефектах, а член с T^5 обязан рассеянию на фононах. Ниже T_c эти механизмы не способны уменьшить электрический ток, и сопротивление резко падает до нуля. Токи в сверхпроводнике могут течь без заметной диссипации энергии [2]). Однако существуют некоторые ограничения.



Фиг. 34.1. *а* — удельное сопротивление нормального металла с немагнитными примесями при низких температурах ($\rho(T) = \rho_0 + BT^5$).
б — сопротивление сверхпроводника с немагнитными примесями при низких температурах (в нулевом магнитном поле).
При температуре T_c значение ρ скачком падает до нуля.

1. Сверхпроводимость разрушается под действием достаточно сильного магнитного поля (см. ниже).

2. Сверхпроводящее состояние разрушается, если ток становится больше некоторого «критического тока» (эффект Силсби). Величина критического тока (которая может достигать 100 А в проволочке диаметром 1 мм) зависит от природы и геометрии образца и связана с критическим значением поля: сверхпроводимость разрушается, если магнитное поле, создаваемое током, превысит критическое значение на поверхности образца [3]).

3. Если температура сверхпроводника значительно ниже критической, то в нем отсутствует диссипация и при воздействии переменного электромагнитного поля сравнительно низкой частоты. Переход от бездиссипативного к нормальному отклику происходит при частоте ω порядка $\Delta/\hbar$, где Δ — ширина энергетической щели.

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

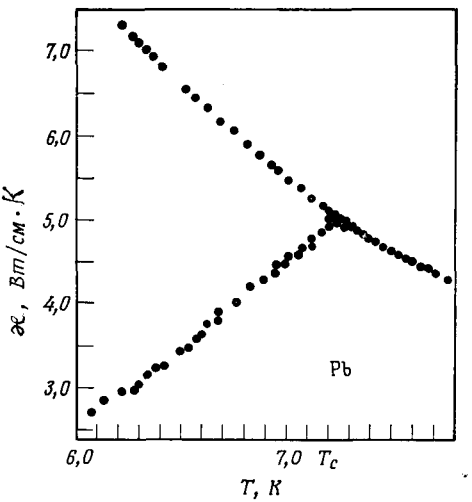
В приближении независимых электронов хорошие проводники тока являются также хорошими проводниками тепла, поскольку электроны прово-

[1]) Мы предполагаем, что магнитные примеси отсутствуют, см. стр. 302.

[2]) Когда Ампер впервые высказал предположение, что магнетизм можно понять, основываясь на представлении об электрических токах, текущих в отдельных молекулах, ему возражали, что не известны еще такие токи, которые текли бы без диссипации. Ампер настаивал на справедливости своих вглядов, которые впоследствии подтвердила квантовая теория, допускающая существование у молекул стационарных состояний с отличным от нуля суммарным током (гл. 31). Твердое тело в сверхпроводящем состоянии ведет себя как огромная молекула. Существование в сверхпроводнике бездиссипативных токов является ярким проявлением квантовомеханического эффекта на макроскопическом уровне.

[3]) См. задачу 3.

димости переносят как электрический заряд, так и энтропию [1]). В противоположность этому сверхпроводники плохо проводят тепло (фиг. 34.2) [2]). В них, кроме того, не наблюдается эффект Пельтье, т. е. электрический ток в сверхпроводнике при постоянной температуре не приводит к возникновению теплового потока, как это имеет место в нормальном металле. Отсутствие эффекта Пельтье показывает, что в незатухающем токе электроны не переносят энтропии. Плохая теплопроводность указывает на то, что, даже если по сверхпроводнику не протекает электрический ток, только часть его электронов проводимости может переносить энтропию [3]).



Фиг. 34.2. Теплопроводность свинца. (Из работы [11].)

При температурах, меньших T_c, нижняя кривая описывает теплопроводность образца в сверхпроводящем состоянии, а верхняя — в нормальном состоянии. Ниже T_c образец переводят в нормальное состояние, прикладывая магнитное поле. При этом предполагается, что поле не оказывает никакого другого влияния на теплопроводность.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА. ИДЕАЛЬНЫЙ ДИАМАГНЕТИЗМ

Магнитное поле (если только оно не слишком велико) не может проникать внутрь сверхпроводника. Наиболее яркой иллюстрацией этого служит эффект Мейснера — Оксенфельда: если нормальный металл охладить в магнитном поле [4]) ниже температуры сверхпроводящего перехода, то магнитный поток сразу же выталкивается из образца. Поэтому если переход происходит в магнитном поле, то он сопровождается появлением таких поверхностных токов, которые необходимы для полной компенсации магнитного поля внутри образца.

Заметим, что это не следует только из факта существования идеальной проводимости (т. е. $\sigma = \infty$), хотя идеальная проводимость приводит к похожему свойству: если идеальный проводник, находившийся вначале при нулевом магнитном поле, поместить в поле (или включить поле), то по закону электромагнитной индукции Фарадея должны возникнуть вихревые токи, благодаря которым поле внутри проводника обратится в нуль. Однако, если магнитное поле уже имеется в проводнике, те же токи препятствуют его выталкиванию. Если поместить образец в область, где нет магнитного поля (или выключить поле), в нем возникают вихревые токи, которые поддерживают существование поля в образце. Следовательно, идеальная проводимость обеспечивает существование не зависящего от времени магнитного поля внутри проводника, но не она определяет величину этого поля. В сверхпроводнике же поле оказывается не просто не зависящим от времени, а равным нулю. Ниже, когда мы будем обсуждать уравнение Лондонов, мы проведем несколько более количественное исследование взаимосвязи между идеальной проводимостью и эффектом Мейснера.

[1]) См. т. 1, стр. 254.

[2]) Это свойство используется при создании тепловых переключателей.

[3]) По-видимому, эффективность фононного механизма теплопроводности не уменьшается, однако обычно фононы вносят в теплопроводность не столь существенный вклад, как электроны проводимости.

[4]) Металл в нормальном состоянии обладает только слабым пара- или диамагнетизмом (никакие магнитоупорядоченные металлы не являются сверхпроводниками), и магнитное поле может в него проникать.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА. КРИТИЧЕСКОЕ ПОЛЕ

Рассмотрим сверхпроводник при температуре T ниже критической температуры T_c. При включении поля H некоторая энергия тратится на создание экранирующих токов, которые приводят к обращению в нуль поля внутри сверхпроводника. Если приложенное поле достаточно велико, то образец возвращается в *нормальное состояние*, в котором поле проникает внутрь него, поскольку такое состояние оказывается энергетически более выгодным. Хотя ниже T_c в равном нулю поле свободная энергия нормального состояния выше, чем сверхпроводящего, это увеличение свободной энергии с избытком перекрывается уменьшением энергии магнитного поля, которое имеет место, когда исчезают экранирующие токи и поле проникает в образец.



Фиг. 34.3. Фазовая граница на плоскости H — T между сверхпроводящим и нормальным состояниями сверхпроводника первого рода.
Граница определяется зависимостью $H_c(T)$.

Способ проникновения поля при увеличении его напряженности зависит, вообще говоря, от геометрии образца. Однако для образцов простейшей формы — длинных, тонких цилиндров с осью, параллельной приложенному магнитному полю,— возможны два четко различающихся типа поведения.

Сверхпроводники 1-го рода. При полях, меньших *критического поля* $H_c(T)$,которое при $T < T_c$ увеличивается при понижении T, проникновения магнитного потока не происходит; когда же поле превысит значение $H_c(T)$, весь образец возвращается в нормальное состояние и имеет место полное проникновение поля [1]). Получающаяся фазовая диаграмма в плоскости T — H изображена на фиг. 34.3 [2]). Такой способ проникновения магнитного поля часто описывают с помощью графика зависимости макроскопической (диамагнитной) намагниченности M от приложенного поля H (фиг. 34.4,*а*).

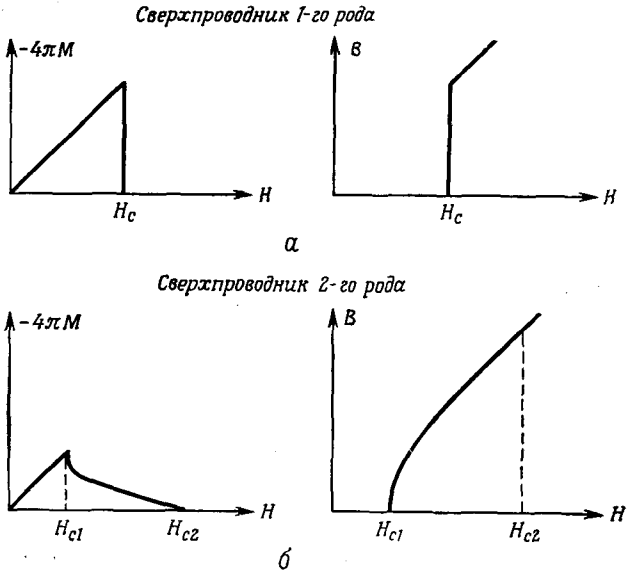
Сверхпроводники 2-го рода. При поле, меньшем *нижнего критического* значения $H_{c1}(T)$, магнитный поток не проникает в образец; когда приложенное поле превышает *верхнее критическое* значение $H_{c2}(T) > H_{c1}(T)$, весь образец возвращается в нормальное состояние и имеет место полное проникновение поля. Когда величина приложенного поля лежит между $H_{c1}(T)$ и $H_{c2}(T)$, происходит частичное проникновение потока, и в образце возникает довольно сложная микроскопическая структура чередующихся нормальных и сверхпроводящих областей, которая называется *смешанным состоянием* [3]). Кривая намагничивания, отвечающая сверхпроводимости 2-го рода, показана на фиг. 34.4,*б*.

---

[1]) Если не принимать во внимание эффекты, связанные с небольшим диамагнетизмом или парамагнетизмом нормальных металлов.

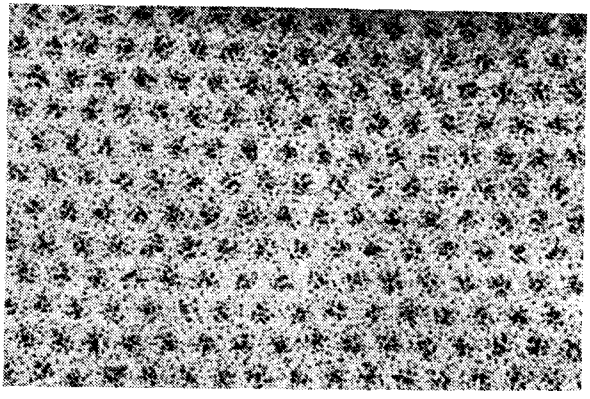
[2]) Некоторые количественные следствия такого поведения, касающиеся термодинамики системы, исследованы в задаче 1.

[3]) Не следует путать его с *промежуточным состоянием*, т. е. с конфигурацией, характерной для сверхпроводника 1-го рода, имеющего форму, более сложную, чем цилиндр с осью, параллельной полю. В такой конфигурации сверхпроводящая и нормальная фазы расслаиваются на области макроскопических размеров так, чтобы энергия магнитного поля понизилась на величину, превышающую проигрыш в свободной энергии при образовании нормальных областей.



Фиг. 34.4. *а* — зависимость намагниченности от поля для сверхпроводника 1-го рода. Поле, меньшее H_c, не проникает в сверхпроводник, $B = 0$ (или $M = -H/4\pi$) (см. примечание 1 на стр. 352 относительно различия между B и H в сверхпроводнике).

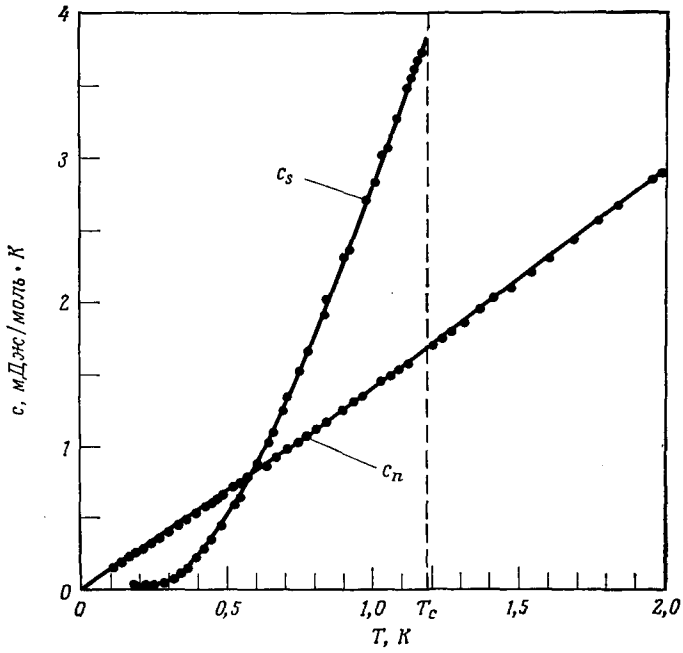
б — зависимость намагниченности от поля для сверхпроводника 2-го рода. Ниже H_{c_1} поведение такое же, как и у сверхпроводника 1-го рода. Между H_{c_1} и H_{c_2} намагниченность M плавно убывает до нуля, B плавно увеличивается до значения, равного H.



Фиг. 34.5. Треугольная решетка вихревых линий, выходящих на поверхность сверхпроводящей фольги из $Pb_{0,98}In_{0,02}$, помещенной в поле 80 Гс, направленное перпендикулярно поверхности. (Фотография любезно предоставлена Силкоксом и Доланом.)

Вихри выявляются с помощью мельчайших частичек ферромагнитного порошка, концентрирующихся вблизи них. Расстояние между соседними вихрями составляет примерно 0,5 мкм.

А. А. Абрикосов предположил, и это впоследствии было экспериментально подтверждено (фиг. 34.5), что в смешанном состоянии поле частично проникает в образец в виде тонких вихревых нитей. Внутри каждой нити поле велико, и вещество не является сверхпроводником. Вне сердцевины нити вещество остается



Фиг. 34.6. Низкотемпературная теплоемкость нормального и сверхпроводящего алюминия. Из работы [12].)

Нормальная фаза при $T < T_c$ создается с помощью слабого (300 Гс) магнитного поля, которое разрушает сверхпроводящее упорядочение, но не влияет на величину теплоемкости. Температура Дебая для алюминия весьма высока, поэтому в рассматриваемом температурном интервале определяющим оказывается электронный вклад в теплоемкость (на что указывает близкий к линейному ход теплоемкости в) нормальном состоянии). Величина скачка теплоемкости при температуре T_c хорошо согласуется с предсказываемым теорией результатом [см. (34.22)]; $(c_s - c_n)/c = 1{,}43$. Значительно ниже T_c теплоемкость c_s падает до величины, существенно меньшей c_n, что указывает на возможность существования энергетической щели.

сверхпроводящим, и поле спадает по закону, определяемому уравнением Лондонов (см. ниже). Вокруг каждой нити циркулирует вихрь тока, экранирующий поле [1]).

Типичные значения критического поля в сверхпроводниках 1-го рода при температурах значительно ниже критической составляют примерно 10^2 Гс. Однако в так называемых «жестких» сверхпроводниках 2-го рода верхнее критическое поле может достигать 10^5 Гс. Благодаря этому сверхпроводники 2-го рода представляют большой практический интерес при конструировании магнитов, рассчитанных на сильные поля.

Критические поля при низких температурах для сверхпроводящих элементов приведены в табл. 34.2.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ

При низких температурах теплоемкость нормального металла имеет вид $AT + BT^3$, где линейный член обусловлен электронными возбуждениями, а кубический — колебаниями решетки. Ниже критической температуры сверхпроводящего перехода поведение теплоемкости изменяется существенным обра-

[1]) Термин «вихрь» часто используется для обозначения как самих нитей, так и структуры тока в окрестности каждой из них. Можно показать, что величина магнитного потока, захваченного отдельным вихрем, равна как раз одному кванту магнитного потока $hc/2e$ (см. примечание 1 на стр. 364 .

зом. Если температура падает ниже T_c (в отсутствие магнитного поля), то теплоемкость сначала скачком увеличивается, а затем медленно уменьшается, пока в конце концов не доходит до значений, оказывающихся значительно ниже тех, которые можно было бы ожидать для нормального металла (фиг. 34.6). Переводя металл с помощью магнитного поля в нормальное состояние, можно сравнить теплоемкости сверхпроводящего и нормального состояний ниже критической температуры [1]). Подобное исследование показывает, что в сверхпроводящем состоянии линейный по температуре член, описывающий вклад электронов в теплоемкость, заменяется другим, который убывает при очень низких температурах гораздо быстрее: его низкотемпературное поведение определяется в основном зависимостью вида $\exp(-\Delta/k_BT)$. Такое поведение при изменении температуры характерно для системы, у которой возбужденные уровни отделены от основного состояния энергией, равной 2Δ [2]). Как теория [см. (34.19)], так и эксперимент (см. табл. 34.3) показывают, что энергетическая щель имеет величину порядка k_BT_c.

ДРУГИЕ ПРОЯВЛЕНИЯ СУЩЕСТВОВАНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ЩЕЛИ

НОРМАЛЬНОЕ ТУННЕЛИРОВАНИЕ

Электроны проводимости в сверхпроводнике и нормальном металле, находящихся в близком контакте, т. е. разделенных только тонким слоем диэлектрика [3]), могут находиться в термодинамическом равновесии друг с другом. При этом электроны могут проходить через слой диэлектрика благодаря квантовомеханическому туннелированию. При термодинамическом равновесии из одного металла в другой переходит достаточное число электронов, чтобы химические потенциалы электронов в обоих металлах были одинаковыми [4]). Когда оба металла находятся в нормальном состоянии, приложенное напряжение повышает химический потенциал одного металла по сравнению с другим и через слой диэлектрика туннелирует еще некоторое число электронов. Такие «туннельные токи», наблюдаемые при контакте нормальных металлов, подчиняются закону Ома. Однако, когда один из металлов является сверхпроводником и находится при температуре значительно ниже критической, ток не наблюдается до тех пор, пока потенциал V не достигнет порогового значения $eV = \Delta$ (фиг. 34.7). Значение Δ хорошо согласуется со значением, которое получается из низкотемпературных измерений теплоемкости. Это подтверждает представление о существовании энергетической щели в плотности одноэлектронных уровней сверхпроводника. При приближении температуры к T_c пороговое напряжение уменьшается [5]), что указывает на уменьшение энергетической щели при повышении температуры.

ВЫСОКОЧАСТОТНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ

Отклик металла на электромагнитное излучение (например, при прохождении излучения через тонкие пленки или при его отражении от массивных образцов) характеризуется зависящей от частоты проводимостью. Проводимость

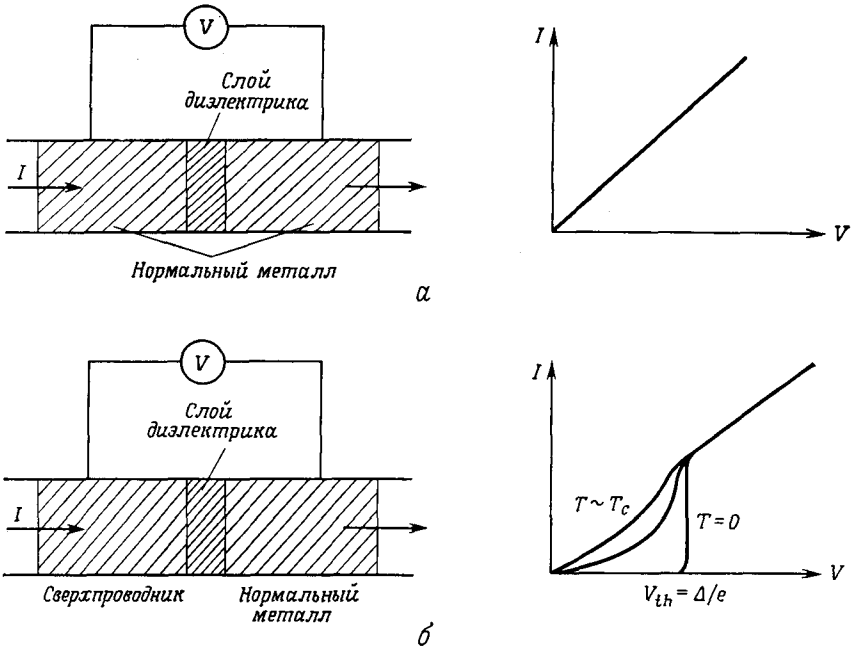
[1]) Теплоемкость металла в нормальном состоянии не меняется существенным образом в присутствии магнитного поля.

[2]) См. пункт 3 на стр. 341.

[3]) Например, тонким слоем окисла на поверхностях обоих образцов.

[4]) См. т. 1, стр. 361.

[5]) Порог также размывается благодаря присутствию термически возбужденных электронов, которым для туннелирования требуется меньшая энергия.



Фиг. 34.7. *а* — вольтамперная характеристика при туннелировании электронов через тонкий диэлектрический барьер между двумя металлами в нормальном состоянии. Для малых токов и напряжений характеристика линейна.

б — вольтамперная характеристика при туннелировании электронов через тонкий диэлектрический барьер между сверхпроводником и нормальным металлом.

Вид кривой сильно зависит от температуры. При $T = 0$ имеется резкий порог, который размывается при более высоких температурах из-за теплового переброса электронов через щель в энергетическом спектре сверхпроводника. V_{th} — пороговое значение напряжения.

в свою очередь зависит от механизмов поглощения энергии электронами проводимости при данной частоте. Поскольку спектр электронных возбуждений сверхпроводника характеризуется наличием энергетической щели Δ, следует ожидать, что при частотах, малых по сравнению с $\Delta/\hbar$, зависимость проводимости от частоты в сверхпроводнике должна существенно отличаться от соответствующей зависимости в нормальном металле, тогда как при частотах, превышающих $\Delta/\hbar$, она будет практически одинаковой для обоих состояний. При температурах, не слишком близких к критической (см. стр. 358), частота $\Delta/\hbar$ попадает в диапазон от миллиметровых радиоволн до инфракрасной области.

При оптических частотах не наблюдаются различия в поведении сверхпроводящего и нормального металлов. Отклонения от поведения, характерного для нормального состояния, впервые появляются в инфракрасной области, и только в диапазоне миллиметровых радиоволн в частотных характеристиках полностью проявляется уменьшение поглощения энергии электронами, связанное с наличием энергетической щели.

ЗАТУХАНИЕ ЗВУКА

При распространении звуковой волны в металле ионы испытывают микроскопические смещения. Возникающее в результате электрическое поле может обеспечить передачу энергии электронам, находящимся вблизи уровня Ферми,

забирая при этом энергию у волны [1]). При температуре значительно ниже T_c и при $\hbar\omega < 2\Delta$ величина затухания звуковых волн в сверхпроводнике заметно меньше, чем в нормальном металле, как и следовало ожидать.

УРАВНЕНИЕ ЛОНДОНОВ

Ф. Лондон и Г. Лондон первыми количественно исследовали тот фундаментальный факт, что магнитное поле не имеет возможности проникнуть в глубь металла, находящегося в сверхпроводящем состоянии [4, 13, 14]. В своем рассмотрении они основывались на двухжидкостной модели Гортера и Казимира [2]). Мы воспользуемся только одним важным положением этой модели, а именно тем, что в сверхпроводнике при температуре $T < T_c$ только часть электронов проводимости [доля которых составляет $n_s(T)/n$] может участвовать в переносе сверхпроводящего тока. Величина $n_s(T)$ носит название концентрации сверхпроводящих электронов. Она приближается к полной концентрации электронов проводимости n, когда T значительно меньше T_c, но падает до нуля, когда T стремится к T_c. При этом предполагается, что остальные электроны образуют «нормальную жидкость» с плотностью $n - n_s$, которая не может переносить ток без нормальной диссипации. Считается, что нормальный и сверхпроводящий токи текут как бы по параллельным цепям.

Поскольку сверхпроводящий ток не испытывает сопротивления, он переносит весь ток, возбужденный с помощью любого слабого нестационарного электрического поля, тогда как нормальные электроны остаются совершенно инертными. Поэтому в проведенном ниже рассмотрении мы будем пренебрегать существованием нормальных электронов.

Предположим, что внутри сверхпроводника мгновенно возникло электрическое поле. Сверхпроводящие электроны будут свободно без всякой диссипации ускоряться, их средняя скорость $\mathbf{v}_s$ будет удовлетворять уравнению [3])

$$m\frac{d\mathbf{v}_s}{dt} = -e\mathbf{E}. \tag{34.1}$$

Поскольку плотность тока, переносимого сверхпроводящими электронами, равна $\mathbf{j} = -e\mathbf{v}_s n_s$, уравнение (34.1) можно записать в виде

$$\frac{d}{dt}\mathbf{j} = \frac{n_s e^2}{m}\mathbf{E}. \tag{34.2}$$

Заметим, что при бесконечно большом времени релаксации τ фурье-преобразование уравнения (34.2) дает обычную зависящую от частоты проводимость (1.29) электронного газа с плотностью n_s в модели Друде:

$$\begin{aligned} \mathbf{j}(\omega) &= \sigma(\omega)\,\mathbf{E}(\omega), \\ \sigma(\omega) &= i\frac{n_s e^2}{m\omega}. \end{aligned} \tag{34.3}$$

Подстановка уравнения (34.2) в закон электромагнитной индукции Фарадея

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \tag{34.4}$$

---

[1]) См. стр. 275—277.

[2]) Двухжидкостная модель используется также при описании сверхтекучего гелия-4; эта модель рассмотрена в обоих томах книги Ф. Лондона [4, 15].

[3]) В этой главе мы пренебрегаем эффектами, связанными с зонной структурой, и считаем, что поведение электронов описывается динамическими законами, характерными для свободных частиц.

приводит к следующему соотношению между плотностью тока и магнитным полем:

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\nabla \times \mathbf{j} + \frac{n_s e^2}{mc}\mathbf{B}\right) = 0. \tag{34.5}$$

Это соотношение совместно с уравнением Максвелла [1])

$$\nabla \times \mathbf{B} = \frac{4\pi}{c}\mathbf{j} \tag{34.6}$$

определяет магнитные поля и плотности тока, которые могут существовать в идеальном проводнике.

Заметим, в частности, что любое статическое поле $\mathbf{B}$ определяет, согласно уравнению (34.6), статическую плотность тока $\mathbf{j}$. Поскольку любые не зависящие от времени $\mathbf{B}$ и $\mathbf{j}$ являются тривиальными решениями уравнения (34.5), эти два уравнения совместны при произвольном значении статического магнитного поля. Такой результат противоречит наблюдаемому поведению сверхпроводников, внутрь которых не проникает никакое поле. Ф. Лондон и Г. Лондон обнаружили, что такое характерное для сверхпроводников поведение может быть описано, если выбрать из полного набора решений (34.5) такие, которые удовлетворяют следующему уравнению, называемому уравнением Лондонов [2]):

$$\nabla \times \mathbf{j} = -\frac{n_s e^2}{mc}\mathbf{B}. \tag{34.7}$$

Из уравнения (34.5), описывающего любую среду, которая проводит электрический ток без диссипации, следует, что выражение $\nabla \times \mathbf{j} + (n_s e^2/mc)\,\mathbf{B}$ не зависит от времени. Уравнение Лондонов, характеризующее именно специфику сверхпроводников и отличающее их от «идеальных проводников», накладывает дополнительно более жесткое условие — требует обращения этого не зависящего от времени выражения в нуль.

---

[1]) Мы считаем, что всякие изменения во времени протекают столь медленно, что токами смещения можно пренебречь. Мы также полагаем, что в уравнение (34.6) входит поле $\mathbf{B}$, а не $\mathbf{H}$, поскольку $\mathbf{j}$ представляет собой средний *микроскопический* ток, текущий по сверхпроводнику. Поле $\mathbf{H}$ возникло бы, если бы мы представили $\mathbf{j}$ через эффективную намагниченность, удовлетворяющую равенству $\nabla \times \mathbf{M} = \mathbf{j}/c$, и определили бы $\mathbf{H}$ обычным образом — как $\mathbf{H} = \mathbf{B} - 4\pi\mathbf{M}$. В этом случае вместо (34.6) мы бы имели уравнение $\nabla \times \mathbf{H} = 0$. Если использовать приведенные выше определения $\mathbf{H}$ и $\mathbf{M}$, то эти уравнения совершенно эквивалентны нашим.

[2]) Это соотношение локальное, т. е. ток в точке $\mathbf{r}$ определяется полем в той же точке. Пиппард показал, что в более общем случае ток в точке $\mathbf{r}$ должен определяться полем в некоторой ее окрестности и связан с ним соотношением

$$\nabla \times \mathbf{j}(\mathbf{r}) = -\int d\mathbf{r}'\, K(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\,\mathbf{B}(\mathbf{r}'),$$

где ядро $K(\mathbf{r})$ имеет заметную величину, только если r меньше ξ_0. Величина ξ_0 представляет собой одну из нескольких фундаментальных длин, характеризующих сверхпроводник, причем все они, к сожалению, имеют одно и то же название «длина когерентности». В чистых материалах при температурах значительно ниже критической все эти длины когерентности одинаковы, но вблизи T_c или в материалах с малой длиной свободного пробега, обусловленной примесями, «длины когерентности» могут быть разными в зависимости от контекста. Нам не придется иметь дело с этой путаницей в понятии длины когерентности, поскольку мы ограничимся обсуждением его смысла только в случае чистых материалов при низких температурах, когда все длины когерентности совпадают друг с другом. Оказывается, что в подобных случаях различие между сверхпроводниками 1-го и 2-го рода определяется отношением длины когерентности к лондоновской глубине проникновения Λ [см. (34.9)]. Если длина когерентности велика по сравнению с Λ, мы имеем сверхпроводник 1-го рода, если мала — 2-го рода.

Смысл замены уравнения (34.5) уравнением Лондонов, налагающим более жесткие ограничения, заключается в том, что из уравнения Лондонов непосредственно следует существование эффекта Мейснера [1]). Из уравнений (34.6) и (34.7) получаем

$$\nabla^2 \mathbf{B} = \frac{4\pi n_s e^2}{mc^2} \mathbf{B}, \qquad \nabla^2 \mathbf{j} = \frac{4\pi n_s e^2}{mc^2} \mathbf{j}. \tag{34.8}$$

Эти уравнения в свою очередь показывают, что токи и магнитные поля в сверхпроводниках могут существовать только в приповерхностном слое толщиной Λ, где величина Λ, называемая лондоновской глубиной проникновения, дается выражением [2])

$$\Lambda = \left(\frac{mc^2}{4\pi n_s e^2}\right)^{1/2} = 41{,}9 \left(\frac{r_s}{a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{n}{n_s}\right)^{1/2} \text{Å}. \tag{34.9}$$

Итак, из уравнения Лондонов следует эффект Мейснера, а также конкретная картина поверхностных токов, которые экранируют приложенное поле. Эти токи текут в приповерхностном слое толщиной 10^2—10^3 Å (эта оценка справедлива значительно ниже T_c, а вблизи T_c, где величина n_s близка к нулю, толщина слоя может быть значительно больше). Внутри того же слоя поле постепенно спадает до нуля. Эти предсказания подтверждаются тем фактом, что поле не полностью проникает в сверхпроводящие пленки, толщина которых равна или даже меньше глубины проникновения Λ.

МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ. КАЧЕСТВЕННЫЕ ЧЕРТЫ

Микроскопическая теория сверхпроводимости была построена Бардином, Купером и Шриффером в 1957 г.[3]) В обзоре общего характера, подобном нашему, нет возможности развить формализм, необходимый для адекватного описания их теории, а можно только рассмотреть на качественном уровне физические принципы, лежащие в основе теории, а также ее основные результаты.

Исходным пунктом служит наличие эффективного *притяжения* между электронами вблизи поверхности Ферми. Хотя прямое электростатическое взаимодействие приводит к отталкиванию, может оказаться, что за счет движения ионов кулоновское взаимодействие будет «переэкранированным» и возникнет результирующее притяжение между электронами [4]). Мы описывали эту возможность в гл. 26, где в рамках простейшей модели было получено, что если допустить движение ионов, связанное с движением электронов, то это приведет к эффективному притяжению между электронами с волновыми векторами $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$,

---

[1]) Как мы увидим ниже, уравнения Лондонов — следствие некоторых черт микроскопического электронного упорядочения.

[2]) Рассмотрим, например, случай полубесконечного сверхпроводника, занимающего полупространство $x > 0$. Тогда из уравнений (34.8) следует, что имеющие физический смысл решения экспоненциально убывают:

$$B(x) = B(0) \exp(-x/\Lambda).$$

Случаи с другой геометрией исследованы в задаче 2.

[3]) См. статью [16]. Эта теория обычно называется теорией БКШ (BCS).

[4]) Прямое указание на роль движения ионов при возникновении сверхпроводимости дает *изотопический эффект*. Критические температуры отличаются у разных изотопов данного металлического элемента, причем часто (но не всегда) они меняются обратно пропорционально корню квадратному из массы иона. Наличие какой-то зависимости от массы иона показывает, что ионы не могут играть чисто статическую роль, а важна их динамика.

имеющему вид [1])

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \frac{4\pi e^2}{q^2 + k_0^2} \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_q^2}, \tag{34.10}$$

где $\hbar\omega$ — разность между энергиями электронов, k_0 — волновой вектор Томаса — Ферми (17.50), $\mathbf{q}$ — разность волновых векторов электронов, а ω_q — частота фонона с волновым вектором $\mathbf{q}$.

Поэтому экранирование за счет движения ионов может привести к эффективному притяжению между электронами с достаточно близкими значениями энергии (грубо говоря, их энергии должны отличаться на величину, не превышающую типичную энергию фононов, равную $\hbar\omega_D$). Это притяжение [2]) лежит в основе теории сверхпроводимости.

Если допустить, что электроны, энергии которых отличаются на величину порядка $\hbar\omega_D$, могут испытывать эффективное притяжение, то возникает возможность образования связанных пар таких электронов [3]). Представляется весьма сомнительным, что такая возможность осуществится, поскольку для образования связанной пары в трехмерном случае сила взаимодействия частиц должна превышать некое минимальное значение, а весьма слабое эффективное притяжение вряд ли может удовлетворять этому условию. Однако Купер [17] показал, что такая неправдоподобная на первый взгляд возможность может реализоваться благодаря влиянию на взаимодействующую пару остальных $N - 2$ электронов, которое обусловлено принципом Паули.

Купер рассмотрел задачу о двух электронах, притяжение между которыми было бы слишком слабым для образования связанного состояния, если изолировать их от других электронов. Он, однако, показал, что при наличии ферми-сферы [4]) принцип Паули приводит к радикальному изменению двухэлектронной задачи, и связанное состояние существует уже независимо от того, каким бы слабым ни было притяжение. Вычисления, проведенные Купером, показали, что для образования пары эффективное взаимодействие не обязательно должно превышать некоторое минимальное значение. Кроме того, они позволили понять, почему температура сверхпроводящего перехода столь мала по сравнению с остальными характеристическими температурами твердого тела. Это следует из куперовского решения, приводящего к значению энергии связи, которое в случае слабого притяжения значительно меньше потенциальной энергии притяжения.

Рассмотрение Купера относится к отдельной паре электронов в присутствии дополнительных электронов, подчиняющихся распределению Ферми. В теории Бардина, Купера и Шриффера делается существенный шаг вперед, заключающийся в том, что строится основное состояние, в котором *все* электроны

---

[1]) См. стр. 144—145. То обстоятельство, что такое притяжение возможно и может служить источником сверхпроводимости, впервые подчеркнуто Фрёлихом.

[2]) Любой другой механизм, приводящий к эффективному притяжению между электронами вблизи поверхности Ферми, также привел бы к сверхпроводимости при достаточно низких температурах. Однако в металлах ни в одном случае не было с достоверностью установлено существование сверхпроводимости, обусловленной другими механизмами.

[3]) Вообще говоря, можно было бы исследовать возможность образования связанного состояния n электронов, однако благодаря слабому взаимодействию и принципу Паули случай $n = 2$ оказывается наиболее предпочтительным.

[4]) Роль распределения Ферми, описывающего вырождение всех электронов, кроме двух, проявляется только в том, что оно запрещает двум избранным электронам занимать любые уровни с волновыми векторами, меньшими k_F. Следовательно, расчет Купера был по сути дела двухэлектронным, однако рассмотрение было ограничено состояниями, построенными из одноэлектронных уровней, представляющих собой плоские волны с волновыми векторами, не меньшими k_F. См. задачу 4.

образуют связанные пары. Такая модель является гораздо более общей, чем модель Купера, поскольку каждый электрон играет теперь двоякую роль. Во-первых, в силу принципа Паули он обеспечивает необходимое ограничение на разрешенные значения волновых векторов, что дает возможность другим электронам образовать связанные пары, несмотря на слабость притяжения. Во-вторых, сам этот электрон входит в состав одной из связанных пар.

В приближении БКШ волновая функция основного состояния электронов может быть описана следующим образом. Сгруппируем N электронов проводимости в $N/2$ пар [1]) и допустим, что каждая пара описывается волновой функцией связанного состояния $\phi(\mathbf{r}s, \mathbf{r}'s')$, где $\mathbf{r}$ — координата электрона, а s — его спиновое квантовое число. Затем рассмотрим N-электронную волновую функцию, являющуюся просто произведением $N/2$ *идентичных* двухэлектронных волновых функций указанного типа:

$$\Psi(\mathbf{r}_1 s_1, \ \ldots, \ \mathbf{r}_N s_N) = \phi(\mathbf{r}_1 s_1, \ \mathbf{r}_2 s_2) \ \ldots \ \phi(\mathbf{r}_{N-1} s_{N-1}, \ \mathbf{r}_N s_N). \qquad (34.11)$$

Эта волновая функция описывает состояние, в котором все электроны связаны в пары, т. е. образуют совокупность тождественных двухэлектронных состояний. Однако она не обладает симметрией требуемой принципом Паули. Чтобы построить состояние, которое меняет знак при перестановке пространственных и спиновых координат любых двух электронов, нам необходимо антисимметризовать состояние (34.11). Это приводит к основному состоянию в теории БКШ [2]):

$$\Psi_{\mathrm{BCS}} = \mathcal{A}\Psi. \qquad (34.12)$$

Может показаться удивительным, что состояние (34.12) удовлетворяет принципу Паули, хотя все входящие в него парные волновые функции ϕ идентичны. Действительно, если бы мы построили состояние, аналогичное (34.11), как произведение N идентичных *одноэлектронных* уровней, то оно после антисимметризации обратилось бы в нуль. Фундаментальное требование антисимметрии означает, что ни один из одноэлектронных уровней не может быть двукратно занятым, если состояние построено из антисимметризованных произведений одноэлектронных уровней. Однако требование антисимметрии не приводит к соответствующему ограничению на заполнение двухэлектронных уровней в состояниях, которые являются антисимметризованными произведениями двухэлектронных уровней [3]).

Можно показать, что если состояние (34.12) взять в качестве пробного для оценки энергии основного состояния с помощью вариационного принципа, то при сколь угодно слабом притяжении между электронами оптимальный выбор ϕ должен привести к меньшей энергии, чем выбранные наилучшим образом слэтеровские детерминанты (т. е. наилучшие пробные функции в приближении независимых электронов).

---

[1]) Для макроскопической системы лишний электрон (если N нечетно) не играет роли.

[2]) Действие оператора антисимметризации $\mathcal{A}$ сводится к тому, что к функции, на которую он действует, просто добавляется $N!$ — 1 других функций, получаемых с помощью всех возможных перестановок аргументов, причем эти функции умножаются на $+1$ или -1 в зависимости от того, является ли данная перестановка результатом четного или нечетного числа парных перестановок.

[3]) Именно поэтому пара фермионов может вести себя с точки зрения статистики как бозон. Действительно, если бы энергия связи каждой пары была бы столь велика, что размеры пары оказались бы меньше среднего расстояния между частицами r_s, то в основном состоянии имелось бы $N/2$ бозонов, сконденсированных на одном и том же двухэлектронном уровне. Однако, как мы увидим ниже, размеры куперовской пары велики по сравнению с r_s, и было бы неправильным рассматривать куперовские пары как независимые бозоны.

В теории БКШ парные волновые функции ϕ считаются синглетными [1]), т. е. электроны в паре имеют противоположные спины, а орбитальная часть волновой функции $\varphi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ симметрична. Если считать состояние пары трансляционно-инвариантным (пренебрегая возможными усложнениями, обусловленными периодическим потенциалом решетки), т. е. принять, что $\phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ имеет вид $\chi(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, то можно записать

$$\chi(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}} \chi_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}'}. \tag{34.13}$$

Следовательно, χ можно рассматривать как суперпозицию произведений одноэлектронных уровней, в каждом слагаемом которой электроны с одинаковыми, но противоположно направленными спинами спарены [2]).

Один из результатов вариационного расчета Ψ_{BCS} заключается в том, что характерный пространственный размер ξ_0 волновой функции пары [3]) очень велик по сравнению с расстоянием r_s между электронами. Грубую оценку величины ξ_0 можно провести следующим образом. Парная волновая функция $\phi(\mathbf{r})$, по-видимому, представляет собой суперпозицию одноэлектронных уровней с энергиями, лежащими в области порядка Δ вблизи $\mathscr{E}_F$, поскольку, как показывают туннельные эксперименты, вне этой области энергий плотность одноэлектронных уровней имеет почти такой же вид, как и в нормальном металле. Поэтому разброс импульсов одноэлектронных уровней, участвующих в образовании пар, задается условием

$$\Delta = \delta\mathscr{E} = \delta\left(\frac{p^2}{2m}\right) = \left(\frac{p_F}{m}\right)\delta p \approx v_F \delta p. \tag{34.14}$$

Таким образом, характерный пространственный размер функции $\phi(\mathbf{r})$ имеет следующий порядок величины:

$$\xi_0 \sim \frac{\hbar}{\delta p} \sim \frac{\hbar v_F}{\Delta} \sim \frac{1}{k_F}\frac{\mathscr{E}_F}{\Delta}. \tag{34.15}$$

Поскольку величина $\mathscr{E}_F$ обычно в 10^3—10^4 раз превышает Δ, а k_F имеет порядок 10^8 см$^{-1}$, типичное значение ξ_0 равно 10^3 Å.

Следовательно, внутри области, занимаемой любой парой, окажутся центры многих (миллионов или даже более) пар. Эта черта сверхпроводящего состояния крайне важна. Пары нельзя представлять в виде независимых частиц,— они замысловатым образом переплетены в пространстве, что весьма существенно для стабильности состояния.

---

[1]) Если бы парные состояния были триплетными (спин 1), то это привело бы к наличию характерных магнитных свойств, которые в действительности не наблюдаются. Однако триплетное спаривание наблюдалось в жидком гелии-3 — вырожденной ферми-жидкости, которая во многих отношениях напоминает электронный газ в металлах. См., например, [18].

[2]) Это свойство основного состояния часто подчеркивают, и делается утверждение, что электроны с противоположно направленными спинами и волновыми векторами связываются в пары. Это утверждение не более (и не менее) строгое, чем то, согласно которому в любом трансляционно-инвариантном связанном состоянии двух тождественных частиц эти частицы имеют равные по величине и противоположно направленные импульсы; в последнем утверждении делается правильный акцент на том факте, что полный импульс связанной пары равен нулю, но отвлекается внимание от другого факта, что это состояние является суперпозицией подобных пар, поэтому локализовано в пространстве относительных координат (в отличие от отдельного произведения плоских волн).

[3]) В чистых сверхпроводниках при температурах значительно ниже T_c размер ξ_0 совпадает с длиной когерентности, определенной в примечании 2 на стр. 352. Поэтому она обозначается тем же символом.

Выше мы дали краткое описание наиболее важных черт основного состояния электронов в сверхпроводнике. Для описания возбужденных состояний или же термодинамических и кинетических свойств сверхпроводника необходимо пользоваться более сложным формализмом. Мы не будем рассматривать его здесь и подчеркнем только, что физическая картина, на которой он основан, также отвечает системе спаренных электронов. В неравновесных состояниях в такой системе парные состояния могут быть более сложными. При отличной от нуля температуре часть пар оказывается термически диссоциированной и концентрация сверхпроводящих электронов n_s определяется долей оставшихся пар. Более того, из-за сложной самосогласованной природы спаривания тепловая диссоциация пар приводит к температурной зависимости характерных параметров тех пар, которые остались связанными (например, пространственных размеров их волновых функций). При увеличении T до значений, превышающих T_c, все пары оказываются диссоциированными, а основное состояние сверхпроводника постепенно превращается в основное состояние нормального металла, описываемое приближением независимых электронов.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ МИКРОСКОПИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ

В простейшей форме теории БКШ делаются два чрезвычайно грубых допущения относительно вида основного гамильтониана, описывающего электроны проводимости.

1. При рассмотрении электронов проводимости используется приближение свободных электронов; эффекты, связанные с наличием зонной структуры, не учитываются.

2. Эффективное притяжение между электронами вблизи поверхности Ферми, имеющее довольно сложный вид (34.10)[1]), упрощается и заменяется эффективным притяжением V. Матричный элемент V между одним двухэлектронным состоянием, описываемым волновыми векторами $\mathbf{k}_1$ и $\mathbf{k}_2$, и другим состоянием, описываемым векторами $\mathbf{k}_3$ и $\mathbf{k}_4$, выбирается в объеме Ω в виде

$$\langle \mathbf{k}_1\mathbf{k}_2|V|\mathbf{k}_3\mathbf{k}_4\rangle = -\frac{V_0}{\Omega}, \quad \text{когда} \quad \mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2=\mathbf{k}_3+\mathbf{k}_4,$$
$$|\mathscr{E}(\mathbf{k}_i)-\mathscr{E}_F|<\hbar\omega, \quad i=1, \ldots, 4, \qquad (34.16)$$
$$=0 \qquad \text{во всех остальных случаях.}$$

Ограничение, накладываемое на волновые векторы, должно выполняться для любого трансляционно-инвариантного потенциала, важное же свойство взаимодействия (34.16) заключается в том, что притяжение возникает только в том случае, когда все четыре электронные энергии попадают в область шириной $\hbar\omega$ (обычно порядка $\hbar\omega_D$) вблизи энергии Ферми.

Выражение (34.16) весьма упрощенно описывает реально существующее эффективное притяжение, так что к результатам, зависящим от его конкретного вида, не следует относиться с слишком большим доверием. К счастью, теория приводит к ряду соотношений, которые не зависят от феноменологических пара-

[1]) Не следует забывать, что даже выражение (34.10) дает сравнительно грубое описание полного динамического взаимодействия между электронами, обусловленного фононами. В так называемых сверхпроводниках с сильной связью (см. ниже) даже выражение (34.10) оказывается неадекватным.

метров V_0 и $\hbar\omega$. Такие соотношения довольно хорошо выполняются для широкого класса сверхпроводников. Правда, имеется несколько достойных внимания исключений (такие, как свинец и ртуть). Однако даже эти исключения, называемые «сверхпроводниками с сильной связью», были довольно убедительным образом включены в рамки более широкой теории БКШ при отказе от упрощений, используемых в приближенном выражении (34.16), описывающем взаимодействие между электронами, а также от других излишне упрощенных представлений о фононных эффектах [1]).

Исходя из модельного гамильтониана (34.16), можно в рамках теории БКШ получить следующие ниже результаты, касающиеся равновесных свойств сверхпроводников.

КРИТИЧЕСКАЯ ТЕМПЕРАТУРА

В нулевом магнитном поле сверхпроводящее упорядочение возникает при критической температуре, определяемой соотношением

$$k_B T_c = 1{,}13\hbar\omega e^{-1/N_0 V_0}, \tag{34.17}$$

где N_0 — плотность электронных уровней, отвечающих одному из направлений спина, в нормальном металле [2]), а ω и V_0 — параметры модельного гамильтониана (34.16).

Из-за экспоненциального вида зависимости эффективное взаимодействие V_0 нельзя определить достаточно точно. В силу этого мы не можем провести вполне надежные расчеты значений критической температуры, исходя из соотношения (34.17). Однако эта же экспоненциальная зависимость объясняет низкие значения критических температур (которые обычно на 2—3 порядка ниже дебаевской температуры). Действительно, хотя $\hbar\omega$ имеет порядок $k_B\Theta_D$, сильная зависимость от N_0V_0 приводит к тому, что всему интервалу наблюдаемых значений критической температуры соответствует изменение N_0V_0 от 0,1 до 0,5, т. е. изменение $V_0 n$ в пределах [3]) от 0,1 $\mathscr{E}_F$ до 0,5 $\mathscr{E}_F$. Заметим также, что вне зависимости от того, насколько слабо взаимодействие V_0, теория предсказывает существование перехода, хотя температура перехода (34.17) может быть исчезающе малой.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ЩЕЛЬ

Для энергетической щели при нулевой температуре получается формула, аналогичная (34.17):

$$\Delta(0) = 2\hbar\omega e^{-1/N_0 V_0}. \tag{34.18}$$

Беря отношение величин (34.18) и (34.17), получаем фундаментальную формулу, не зависящую от феноменологических параметров:

$$\frac{\Delta(0)}{k_B T_c} = 1{,}76. \tag{34.19}$$

---

[1]) В теории сверхпроводников с сильной связью рассматривают полную электрон-фононную систему, не пытаясь с самого начала исключить фононы за счет введения эффективного взаимодействия вида (34.16) или даже (34.10). В результате взаимодействие между электронами оказывается более сложным и носит уже не мгновенный, а запаздывающий характер. Кроме того, электрон-фононное рассеяние может сильно ограничить времена жизни электронов на одноэлектронных уровнях, находящихся внутри энергетического интервала шириной $\hbar\omega_D$ вокруг энергии Ферми. Тогда картина, основанная на существовании хорошо определенных одноэлектронных уровней, из которых формируются пары, также должна претерпеть изменения.

[2]) Величина N_0 равна просто $g(\mathscr{E}_F)/2$. Такое обозначение для плотности уровней широко используется в литературе по сверхпроводимости.

[3]) Величина N_0 имеет порядок $n/\mathscr{E}_F$. См. (2.65).

Этот результат оказывается справедливым с точностью примерно до 10% для большого числа сверхпроводников (табл. 34.3). Те же сверхпроводники, к кото-

Таблица 34.3

Измеренные значения отношения [a] $2\Delta(0)/k_B T_c$

Элемент	$2\Delta(0)/k_B T_c$
Al	3,4
Cd	3,2
Hg (α)	4,6
In	3,6
Nb	3,8
Pb	4,3
Sn	3,5
Ta	3,6
Tl	3,6
V	3,4
Zn	3,2

[a] Величина $\Delta(0)$ определяется из туннельных экспериментов. Отметим, что в теории БКШ это отношение равно 3,53. Точность большинства приведенных в таблице значений лежит в пределах ± 0.1. Данные взяты из статьи Мерсевея и Шварца в книге [2].

рым он неприменим (например, в случае свинца и ртути, где расхождение составляет около 30%), обнаруживают носящие систематический характер отклонения и от других предсказаний упрощенной теории. Однако при использовании более сложных методов теории сверхпроводников с сильной связью данные для таких веществ также можно привести в неплохое соответствие с теоретическими предсказаниями.

Элементарная теория предсказывает также, что вблизи критической температуры (в нулевом поле) энергетическая щель изменяется в соответствии с универсальным законом [1]:

$$\frac{\Delta(T)}{\Delta(0)} = 1{,}74\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1/2}, \quad T \approx T_c. \tag{34.20}$$

КРИТИЧЕСКОЕ ПОЛЕ

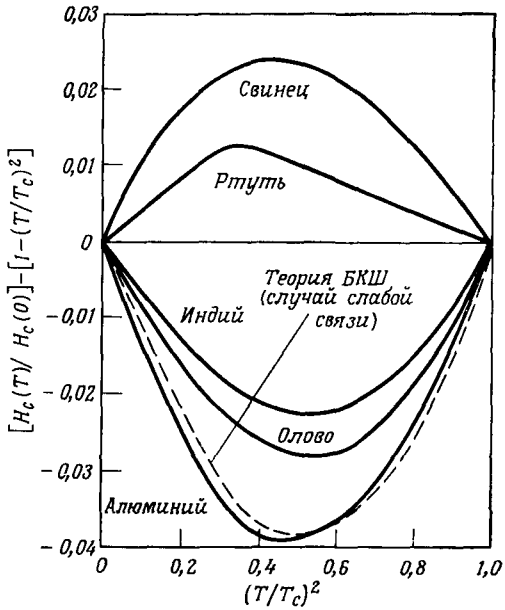
Результаты элементарной теории БКШ для $H_c(T)$ часто выражают через отклонения от эмпирического закона [2]:

$$\frac{H_c(T)}{H_c(0)} \approx 1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2. \tag{34.21}$$

[1]) Выражение (34.20) представляет собой характерный результат теории молекулярного поля [например, согласно предсказаниям теории молекулярного поля, спонтанная намагниченность обращается в нуль по закону $(T_c - T)^{1/2}$; см. гл. 33, задача 6]. Известно, что в ферромагнетиках теория молекулярного поля оказывается несправедливой при температурах, достаточно близких к критической. По-видимому, она несправедлива также и в сверхпроводнике достаточно близко от T_c, однако имеются соображения, говорящие в пользу того, что область, внутри которой несправедлива теория молекулярного поля, чрезвычайно узка [обычно $(T_c - T)/T_c \leqslant 10^{-8}$]. Сверхпроводники представляют собой редкий пример системы, где фазовый переход хорошо описывается теорией молекулярного поля достаточно близко к критической точке.

[2]) Результаты теории БКШ снова можно привести к форме, не зависящей от параметров. При низких температурах $H_c(T)/H_c(0) \approx 1 - 1{,}06\,(T/T_c)^2$, тогда как вблизи T_c имеем $H_c(T)/H_c(0) = 1{,}74\,[1-(T/T_c)]$.

На фиг. 34.8 показана величина $[H_c(T)/H_c(0)] - [1 - (T/T_c)^2]$ для нескольких сверхпроводников вместе с кривой, рассчитанной по теории БКШ. Во всех



Фиг. 34.8. Отклонения от грубого эмпирического соотношения $H_c(T)/H_c(0) \approx 1 - (T/T_c)^2$, полученные экспериментально для некоторых металлов и предсказываемые простой теорией БКШ. (Из работы [19].)

Несоответствие между результатами простой теории БКШ и экспериментом выражено наиболее заметно в случае сверхпроводников с «сильной связью» — свинца и ртути.

случаях отклонения малы, но следует отметить, что сверхпроводники с сильной связью — свинец и ртуть — в гораздо большей степени выпадают из общей закономерности.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Элементарная теория БКШ предсказывает скачок теплоемкости при температуре, равной критической (в нулевом поле). Величину скачка можно представить в виде, не зависящем от параметров модельного гамильтониана (34.16) [1]):

$$\left.\frac{c_s - c_n}{c_n}\right|_{T_c} = 1{,}43. \tag{34.22}$$

Этот результат довольно хорошо (с точностью до 10%) согласуется с экспериментом; исключение составляют сверхпроводники с сильной связью (табл. 34.4).

Электронную теплоемкость при низких температурах можно записать в форме, не зависящей от параметров модельного гамильтониана:

$$\frac{c_s}{\gamma T_c} = 1{,}34 \left(\frac{\Delta(0)}{T}\right)^{3/2} e^{-\Delta(0)/T}; \tag{34.23}$$

[1]) Наличие скачка теплоемкости при температуре T_c — также результат, характерный для теории молекулярного поля. По-видимому, при температурах, *очень* близких к T_c, может наблюдаться расходимость теплоемкости.

Таблица 34.4

Измеренные значения отношения [a] $[(c_s - c_n)/c_n]_{T_c}$

Элемент	$\left[\frac{c_s - c_n}{c_n}\right]_{T_c}$
Al	1,4
Cd	1,4
Ga	1,4
Hg	2,4
In	1,7
La (г.п.у.)	1,5
Nb	1,9
Pb	2,7
Sn	1,6
Ta	1,6
Tl	1,5
V	1,5
Zn	1,3

[a] Согласно простой теории БКШ $[(c_s - c_n)/c_n]_{T_c} = 1{,}43$.
Данные взяты из статьи Мерсевея и Шварца в книге [2].

здесь γ — коэффициент при линейном члене в температурной зависимости теплоемкости металла в нормальном состоянии [см. (2.80)]. Обратите внимание на экспоненциальный характер изменения теплоемкости; масштаб изменения определяется шириной энергетической щели $\Delta(0)$.

МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ И ЭФФЕКТ МЕЙСНЕРА

Если на металл, находящийся в равновесии, действует магнитное поле, то в нем существуют токи. Такие ответственные за диамагнетизм токи возникают всегда независимо от того, является ли металл нормальным или сверхпроводящим, однако токи в сверхпроводнике имеют гораздо большую величину. В модели свободных электронов ток определяется с точностью до первого порядка по полю уравнением вида [1])

$$\nabla \times \mathbf{j}(\mathbf{r}) = -\int d\mathbf{r}' K(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\, \mathbf{B}(\mathbf{r}'). \tag{34.24}$$

Если ядро $K(\mathbf{r})$ удовлетворяет условию

$$\int d\mathbf{r}\, K(\mathbf{r}) = K_0 \neq 0, \tag{34.25}$$

то в случае магнитных полей, медленно меняющихся на расстояниях порядка характерной области изменения $K(\mathbf{r})$, уравнение (34.24) сводится к уравнению

$$\nabla \times \mathbf{j}(\mathbf{r}) = -K_0\, \mathbf{B}(\mathbf{r}), \tag{34.26}$$

т. е. к уравнению Лондонов (34.7), где n_s определяется выражением

$$n_s = \frac{mc}{e^2} K_0. \tag{34.27}$$

[1]) Ядро K в уравнении (34.24) совпадает с ядром, упоминавшимся в примечании 2 на стр. 352.

Поскольку из уравнения Лондонов следует наличие эффекта Мейснера, то ясно, что в нормальных металлах постоянная K_0 должна быть равна нулю. Чтобы показать, что теория БКШ приводит к эффекту Мейснера, вычисляют с помощью теории возмущений ядро $K(\mathbf{r})$ в отличном от нуля поле и непосредственно убеждаются, что $K_0 \neq 0$.

Конкретный расчет, показывающий, что $K_0 \neq 0$, представляет собой весьма сложный пример применения теории БКШ. Однако Ф. Лондон и Г. Лондон одновременно с выводом своего уравнения предложили и интуитивное объяснение. Последнее можно сделать несколько более убедительным, используя феноменологическую теорию В. Л. Гинзбурга и Л. Д. Ландау [20], которая, хотя и была предложена за семь лет до теории БКШ, допускает довольно естественное описание микроскопической теории с помощью некоторых фундаментальных представлений.

ТЕОРИЯ ГИНЗБУРГА — ЛАНДАУ

Гинзбург и Ландау предположили, что сверхпроводящее состояние может быть охарактеризовано комплексным параметром порядка $\psi(\mathbf{r})$, который обращается в нуль выше T_c и величина которого определяет степень сверхпроводящего порядка в точке $\mathbf{r}$ при температурах ниже T_c [1]. С точки зрения теории БКШ параметр порядка можно рассматривать как одночастичную волновую функцию, описывающую положение центра масс куперовской пары. Поскольку все куперовские пары находятся в одном и том же двухэлектронном состоянии, одной волновой функции достаточно. Так как параметр порядка не зависит от относительных координат двух электронов в паре, описание сверхпроводника с помощью $\psi(\mathbf{r})$ имеет смысл только при рассмотрении тех свойств, которые мало меняются на расстояниях [2] порядка размера пары.

В основном состоянии сверхпроводника состояние каждой пары трансляционно-инвариантно и не зависит от координаты центра масс, т. е. параметр порядка представляет собой константу. Когда в образце текут токи или он помещен в магнитное поле, возникает интересная структура параметра порядка. Фундаментальное предположение теории Гинзбурга — Ландау касается тока, существующего в сверхпроводнике, характеризуемом параметром порядка $\psi(\mathbf{r})$, в присутствии магнитного поля, задаваемого векторным потенциалом $\mathbf{A}(\mathbf{r})$. Предположение Гинзбурга — Ландау заключается в том, что этот ток определяется обычной квантовомеханической формулой для тока, обусловленного частицами с зарядом $-2e$ и массой $2m$ (т. е. самими куперовскими парами), описываемыми волновой функцией $\psi(\mathbf{r})$, т. е.

$$\mathbf{j} = -\frac{e}{2m}\left[\psi^*\left\{\left(\frac{\hbar}{i}\nabla + \frac{2e}{c}\mathbf{A}\right)\psi\right\} + \left\{\left(\frac{\hbar}{i}\nabla + \frac{2e}{c}\mathbf{A}\right)\psi\right\}^*\psi\right] \qquad (34.28)$$

---

[1]) Иногда полезно иметь в виду аналогию с гейзенберговским ферромагнетиком, где в качестве параметра порядка можно рассматривать среднее значение спина в данной точке, $\mathbf{s}(\mathbf{r})$. Выше T_c величина $\mathbf{s}(\mathbf{r})$ обращается в нуль, а ниже T_c она определяет локальное значение спонтанной намагниченности. В основном состоянии $\mathbf{s}(\mathbf{r})$ не зависит от $\mathbf{r}$ (и соответственно в однородном сверхпроводнике без тока $\psi(\mathbf{r})$ — константа). Однако в ферромагнетике можно рассматривать и более сложные конфигурации, в которых, например, под действием внешнего поля намагниченность имеет разное направление на противоположных концах образца. Зависящая от координаты спиновая плотность $\mathbf{s}(\mathbf{r})$ может быть также полезной при изучении характерных черт доменной структуры. Аналогично зависящая от координаты волновая функция $\psi(\mathbf{r})$ используется для исследования токонесущих конфигураций сверхпроводника.

[2]) Значительно ниже T_c это расстояние совпадает с длиной когерентности ξ_0, введенной на стр. 356.

Уравнение Лондонов (34.7) получается из (34.28), если, кроме того, допустить, что изменение параметра порядка $\psi = |\psi| e^{i\phi}$ в пространстве определяется главным образом его фазой ϕ, а не его модулем $|\psi|$. Поскольку модуль параметра порядка служит мерой сверхпроводящего упорядочения, это допущение ограничивает рассмотрение теми возмущениями, при которых не происходит существенного изменения концентрации куперовских пар по сравнению с ее значением, отвечающим однородному термодинамически равновесному состоянию. Это должно иметь место в тех случаях, когда пары могут перемещаться, но не могут накапливаться или уничтожаться [1]).

Если справедливо подобное допущение, то выражение (34.28) упрощается и принимает вид

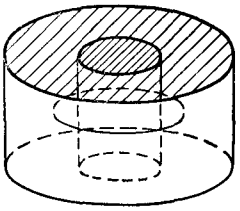
$$\mathbf{j} = -\left[\frac{2e^2}{mc}\mathbf{A} + \frac{e\hbar}{m}\nabla\phi\right]|\psi|^2. \tag{34.29}$$

Поскольку ротор любого градиента обращается в нуль, а $|\psi|^2$ является, в сущности, постоянной величиной, мы сразу же получим уравнение Лондонов (34.7), отождествив плотность сверхпроводящей компоненты n_s с $2|\psi|^2$, что вполне разумно, если интерпретировать ψ как волновую функцию, характеризующую частицы с зарядом $2e$.

КВАНТОВАНИЕ ПОТОКА

Из уравнения (34.29) можно получить еще более интересное следствие, чем уравнение Лондонов. Рассмотрим сверхпроводник в форме кольца (фиг. 34.9). Проинтегрируем уравнение (34.29) по контуру, лежащему в глубине сверхпроводящего материала и проходящему вокруг отверстия в кольце. Поскольку заметные токи могут протекать только вблизи поверхности сверхпроводника, получаем

$$0 = \oint \mathbf{j}\cdot d\mathbf{l} = \oint\left(\frac{2e^2}{mc}\mathbf{A} + \frac{e\hbar}{m}\nabla\phi\right)\cdot d\mathbf{l}. \tag{34.30}$$



Фиг. 34.9. Кольцо из сверхпроводящего материала, в котором показан проходящий в глубине сверхпроводника контур, охватывающий отверстие.

Согласно теореме Стокса,

$$\int \mathbf{A}\cdot d\mathbf{l} = \int (\nabla \times \mathbf{A})\cdot d\mathbf{S} = \int \mathbf{B}\cdot d\mathbf{S} = \Phi, \tag{34.31}$$

где Φ — поток, проходящий через кольцо [2]). Кроме того, поскольку параметр порядка — однозначная величина, его фаза при обходе кольца должна изменяться на $2\pi n$, где n — целое число:

$$\oint \nabla\phi\cdot d\mathbf{l} = \Delta\phi = 2\pi n. \tag{34.32}$$

[1]) В более общем случае, когда параметр сверхпроводящего порядка испытывает существенные изменения в пространстве, для одновременного определения как тока, так и ψ необходимо использовать совместно с (34.28) второе уравнение Гинзбурга — Ландау. Второе уравнение связывает скорость пространственного изменения параметра порядка с векторным потенциалом и имеет сходство (до некоторой степени обманчивое) с одночастичным уравнением Шредингера. Использование полной системы уравнений Гинзбурга — Ландау существенно, например, при описании вихрей в сверхпроводниках 2-го рода, поскольку в сердцевине вихря величина параметра порядка быстро падает до нуля; в результате возникает область, в которой имеется заметный магнитный поток.

[2]) Поскольку магнитное поле не может проникать в глубь сверхпроводящего материала, поток, проходящий через кольцо, не зависит от выбора контура, пока этот контур находится в глубине материала.

Объединяя эти результаты, мы заключаем, что магнитный поток, проходящий через кольцо, должен быть квантован, т. е.

$$|\Phi| = \frac{nhc}{2e} = n\Phi_0'. \tag{34.33}$$

Величина $\Phi_0 = hc/2e = 2{,}0679 \cdot 10^{-7}$ Гс·см^2 называется флюксоном или квантом потока. Квантование потока наблюдалось; оно является наиболее убедительным свидетельством справедливости описания сверхпроводника с помощью комплексного параметра порядка [1]).

МИКРОСКОПИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ И НЕЗАТУХАЮЩИЕ ТОКИ

Именно то свойство, благодаря которому сверхпроводники получили свое наименование, труднее всего поддается описанию в рамках микроскопической теории. Можно сказать, что идеальная проводимость обусловлена эффектом Мейснера, так как для того, чтобы в равновесном случае полностью экранировать макроскопическое магнитное поле, в образце должны существовать незатухающие макроскопические токи. Действительно, непосредственный микроскопический вывод существования назатухающих токов имеет некоторое сходство с выводом эффекта Мейснера. Вычисляют с точностью до линейных членов ток, обусловленный электрическим полем, и показывают, что в выражении для проводимости, зависящей от частоты, имеется член вида (34.3), отвечающий электронному газу без диссипации. Для этого достаточно доказать, что [2])

$$\lim_{\omega \to 0} \omega \operatorname{Im} \sigma(\omega) \neq 0. \tag{34.34}$$

Величина не равной нулю константы определяет по аналогии с (34.3) концентрацию сверхпроводящих электронов n_s.

Доказать справедливость условия (34.34) гораздо труднее, чем сделать то же самое для условия (34.25), относящегося к эффекту Мейснера, поскольку в этом случае существенное значение имеет учет эффектов рассеяния. Если бы рассеяния не существовало, то условие (34.34) выполнялось бы для любого металла, но даже в отсутствие рассеяния вычисление диамагнитной восприимчивости нормального металла не приводит к эффекту Мейснера. Тем не менее соответствующий расчет был проделан [3]); при этом оказалось, что значение n_s, полученное из выражения для проводимости при низких частотах, согласуется с найденным при рассмотрении эффекта Мейснера. Расчет, к сожалению, носит весьма формальный характер и не дает возможности качественно объяснить тот примечательный факт, что ни один из известных механизмов рассеяния не приводит к уменьшению тока, однажды возбужденного в сверхпроводящем металле. Качественное объяснение этого факта можно, по крайней мере частично, получить с помощью следующих рассуждений [4]).

---

[1]) См. работы [21, 22]. Теория Гинзбурга — Ландау также предсказывает (и эксперимент это подтверждает), что каждый вихрь в сверхпроводнике 2-го рода несет один квант магнитного потока.

[2]) Выражение (34.34) по своей структуре несколько напоминает условие существования эффекта Мейснера (34.25): интеграл по всему пространству от ядра K равен в пределе $k = 0$ его пространственному фурье-образу. В обоих случаях необходимо показать, что некоторая функция, описывающая отклик системы на электромагнитное поле, не обращается в нуль в соответствующем пределе— или больших длин волн, или малых частот.

[3]) См., например, книгу [7].

[4]) Для объяснения указанного факта предлагались разнообразные «качественные» рассуждения, многие из которых были совсем ошибочными. Существует, например, рассмотрение (основанное на старом доказательстве, предложенном Ландау для объяснения сверхтекучести He^4), пытающееся связать незатухающие токи с фактом существования щели в спектре одноэлектронных возбуждений. Однако оно просто объясняет, почему одноэлек-

Предположим, что мы возбуждаем ток в металле с помощью электрического поля, затем выключаем поле и изучаем затухание тока. В нормальном металле ток может уменьшаться за счет отдельных электронов, т. е. в процессе рассеяния полный импульс электронной системы уменьшается в результате ряда столкновений отдельных электронов с примесями, фононами, дефектами и т. д. При этом каждое столкновение в среднем способствует возвращению распределения по импульсам к его равновесному виду, что соответствует обращению полного тока в нуль. Когда ток возникает в сверхпроводнике, все куперовские пары движутся совместно, причем единое двухэлектронное состояние, описывающее каждую из пар, есть состояние с отличным от нуля импульсом центра масс [1]). Можно было бы ожидать, что такой ток будет уменьшаться за счет столкновений отдельных пар в полной аналогии со столкновениями отдельных электронов в нормальном металле, при которых импульс центра масс некоторых пар возвращается к нулевому значению. Однако такое предположение упускает из виду взаимозависимость между парами, имеющую весьма тонкий характер [2]). Существенным условием стабильности пары является факт существования всех остальных пар, описываемых точно такими же волновыми функциями. Поэтому нельзя изменить волновые функции отдельных пар, не разрушив полностью состояния со спаренными электронами, а это потребовало бы огромных затрат свободной энергии.

Условия, при которых исчезновение сверхпроводящего тока не требует столь больших энергетических затрат, зависят, вообще говоря, от геометрии образца; обычно оказывается необходимым, чтобы спаривание разрушалось в некоторой части образца, имеющей макроскопические размеры [3]). Такие процессы возможны, но они соответствуют столь большому проигрышу в свободной энергии, что время существования сверхпроводящего тока оказывается практически неограниченным [4]).

СВЕРХПРОВОДЯЩЕЕ ТУННЕЛИРОВАНИЕ. ЭФФЕКТЫ ДЖОЗЕФСОНА

Мы описали (стр. 349) туннелирование отдельных электронов из сверхпроводящего в нормальный металл через тонкий диэлектрический барьер и показали, как по результатам измерений туннельного тока можно получить инфор-

тронные возбуждения не могут приводить к ослаблению тока, но оставляет открытой возможность затухания тока за счет рассеяния пар. Приводимые нами рассуждения встречаются в литературе в различных видоизмененных формах; в них используются понятия «жесткости волновой функции», «недиагонального дальнего порядка», «когерентности фазы на больших расстояниях».

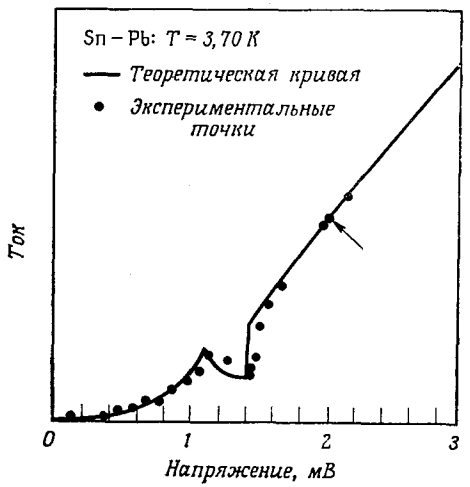
[1]) Исходя из представления о спаренных электронах, которые все находятся в одном и том же квантовом состоянии, можно получить очень хорошее описание сверхпроводящего тока. Подтверждением этого может служить отсутствие термоэлектрических эффектов в сверхпроводнике (см. стр. 344). Если бы ток в сверхпроводнике, как и в нормальном металле, представлял собой течение неупорядоченных электронов, то он сопровождался бы тепловым потоком (эффект Пельтье).

[2]) Напомним (см. стр. 356), что внутри области, занимаемой данной парой, находятся центры миллионов других пар.

[3]) Хотя бы для того, чтобы «выпустить» магнитные силовые линии тока, запертые внутри образца.— *Прим. ред.*

[4]) Таким образом, состояния со сверхпроводящим током являются в принципе метастабильными. При соответствующей геометрии (т. е. для образцов, размеры которых малы в одном или нескольких пространственных направлениях) флуктуации, вызывающие разрушение сверхпроводящего тока, не должны быть невероятно большими, так что удается наблюдать затухание «незатухающего тока». Очень интересная микроскопическая картина подобных процессов содержится в статье [23].

мацию о плотности одноэлектронных уровней в сверхпроводнике. Можно также провести измерения туннельного тока, когда оба металла являются сверхпроводниками. Результаты удается хорошо объяснить, если предположить, что в обоих металлах вид плотности одноэлектронных состояний описывается теорией БКШ (фиг. 34.10). В 1962 г. Джозефсон [1]) предсказал, что кроме этого нормального туннелирования отдельных электронов должна существовать другая составляющая туннельного тока, которая обусловлена спаренными электронами. Если барьер имеет не слишком большую толщину, то пары могут не разрушаясь пересекать область контакта между двумя сверхпроводниками.



Фиг. 34.10. Нормальный туннельный ток между двумя сверхпроводниками (оловом и свинцом). (Из работы [25].)
Сплошная кривая соответствует результатам теории БКШ. Стрелкой отмечена точка, по которой определены параметры теоретической кривой.

Из этого результата непосредственно следует, что сверхпроводящий ток, обусловленный парами, может течь через контакт в отсутствие приложенного электрического поля (стационарный эффект Джозефсона). Поскольку два сверхпроводника довольно слабо связаны между собой (т. е. поскольку спаренным электронам необходимо пересечь щель, заполненную несверхпроводящим материалом), типичные значения токов, текущих через туннельный переход, значительно меньше типичных критических токов в каждом из сверхпроводников.

Джозефсон предсказал ряд других эффектов, предположив, что сверхпроводящее упорядочение по обе стороны от контакта может быть описано с помощью одного и того же параметра порядка $\psi(\mathbf{r})$. Он показал, что туннельный ток определяется изменением фазы параметра порядка в области контакта. Помимо этого, используя свойство калибровочной инвариантности для нахождения связи между фазой параметра порядка и значением векторного потенциала, он смог показать, что величина туннельного тока очень чувствительна к наличию любого магнитного поля в области перехода. Конкретно говоря, туннельный ток в присутствии магнитного поля должен иметь вид

$$I = I_0 \frac{\sin \pi\Phi/\Phi_0}{\pi\Phi/\Phi_0}, \tag{34.35}$$

где Φ — полный магнитный поток в туннельном контакте, Φ_0 — квант потока, равный $hc/2e$, а величина I_0 зависит от температуры и структуры контакта, но не зависит от магнитного поля. Такие эффекты были впоследствии обнаружены (фиг. 34.11). Это послужило еще одним убедительным подтверждением фундаментальной роли параметра порядка для описания сверхпроводящего состояния. Кроме того, таким путем была доказана реальная осуществимость очень красивого приложения теории, указанного Джозефсоном [2]).

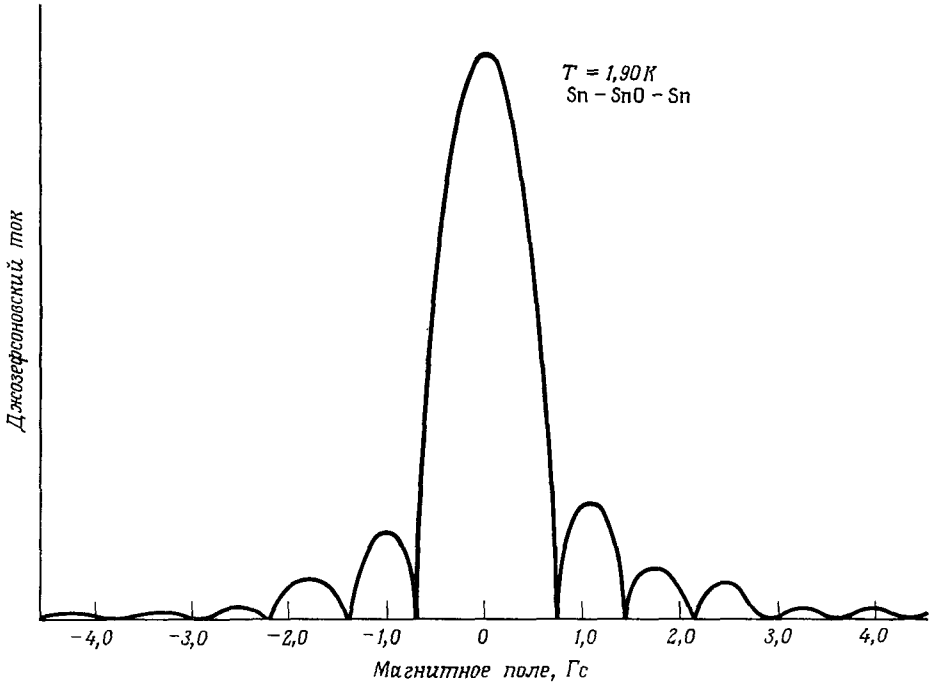
С помощью аналогичных соображений Джозефсону удалось также предсказать, что если приложить к подобному контакту постоянное электрическое

[1]) См. статью Джозефсона [24], а также статьи Джозефсона и Мерсеро в книге [2].
[2]) Величина кванта потока крайне мала, благодаря чему указанный эффект положен в основу чрезвычайно чувствительного метода измерения напряженности магнитного поля

напряжение, то величина сверхпроводящего тока будет осциллировать с частотой

$$\omega_J = \frac{2eV}{\hbar} \tag{34.36}$$

(нестационарный эффект Джозефсона). Этот замечательный результат, показывающий, что постоянное электрическое поле может вызвать переменный ток,



Фиг. 34.11. Джозефсоновский туннельный ток в контакте Sn — SnO — Sn в зависимости от величины магнитного поля. (Из статьи Мерсеро в книге [2].)

не только подтвержден экспериментально, но и положен в основу чрезвычайно точного метода измерения напряжения, а также величины фундаментальной константы e/h [26].

Весьма удачно, что данная книга заканчивается именно этим схематичным и, к величайшему нашему сожалению, очень неполным обзором сверхпроводимости. Плодотворные и весьма оригинальные теории, как микроскопические, так и феноменологические, которые были успешно созданы за последние два десятилетия для объяснения явления сверхпроводимости, показывают, что современная теория твердого тела имеет здоровую основу и обещает успехи в будущем. Несмотря на новизну, а иногда и на предельную сложность концепций, на которой основана теория сверхпроводимости, нельзя забывать, что она покоится на обширном фундаменте, включающем в себя почти все основные области теории твердого тела, которые мы рассматривали в предыдущих главах. Ни в одной из других областей два фундаментальных направления физики твердого тела—динамика электронов и теория колебаний ионной решетки — не переплетаются так сильно и не приводят к столь эффектным следствиям.

ЗАДАЧИ

1. *Термодинамика сверхпроводящего состояния*

Равновесное состояние сверхпроводника в однородном магнитном поле определяется заданием температуры T и магнитного поля H. (Предполагается, что давление P фиксировано и что сверхпроводник представляет собой длинный цилиндр с осью, параллельной полю, поэтому эффекты размагничивания несущественны.) Термодинамическое равенство удобно записать через термодинамический потенциал Гиббса G,

$$dG = -S\,dT - \mathfrak{M}\,dH, \tag{34.37}$$

где S — энтропия, а $\mathfrak{M}$ — полный магнитный момент ($\mathfrak{M} = MV$, где M — намагниченность). Фазовой границей между сверхпроводящим и нормальным состояниями в H — T-плоскости служит кривая температурной зависимости критического поля, $H_c(T)$ (см. фиг. 34.3).

а) Используя тот факт, что G меняется непрерывно при переходе через фазовую границу, выведите следующую формулу:

$$\frac{dH_c(T)}{dT} = \frac{S_n - S_s}{\mathfrak{M}_s - \mathfrak{M}_n} \tag{34.38}$$

(где индексами s и n отмечены величины, относящиеся соответственно к сверхпроводящей и нормальной фазам).

б) Используя тот факт, что сверхпроводящему состоянию отвечает идеальный диамагнетизм ($B = 0$), в то время как в нормальном состоянии диамагнитная восприимчивость пренебрежимо мала ($M \approx 0$), покажите с помощью формулы (34.38), что скачок энтропии при переходе через фазовую границу равен

$$S_n - S_s = -\frac{V}{4\pi} H_c \frac{dH_c}{dT}, \tag{34.39}$$

и, следовательно, скрытая теплота фазового перехода в присутствии магнитного поля равна

$$Q = -TV \frac{H_c}{4\pi} \frac{dH_c}{dT}. \tag{34.40}$$

в) Покажите, что если переход происходит в отсутствие поля (т. е. в критической точке), то существует скачок теплоемкости, определяемый формулой

$$(c_p)_n - (c_p)_s = -\frac{T}{4\pi}\left(\frac{dH_c}{dT}\right)^2. \tag{34.41}$$

2. *Уравнение Лондонов для сверхпроводящей пластины*

Рассмотрим бесконечную сверхпроводящую пластину, ограниченную двумя плоскостями, перпендикулярными оси y и пересекающими ее в точках $y = \pm d$. Пусть однородное магнитное поле величиной H_0 направлено вдоль оси z.

а) Используя в качестве граничного условия непрерывность тангенциальной компоненты $\mathbf{B}$ на поверхности, получите из уравнения Лондонов (34.7) и уравнения Максвелла (34.6), что внутри сверхпроводника

$$\mathbf{B} = B(y)\,\hat{\mathbf{z}}, \qquad B(y) = H_0 \frac{\operatorname{ch}(y/\Lambda)}{\operatorname{ch}(d/\Lambda)}. \tag{34.42}$$

б) Покажите, что плотность тока, обеспечивающего диамагнетизм в равновесном случае, равна

$$\mathbf{j} = j(y)\,\hat{\mathbf{x}}, \qquad j(y) = \frac{c}{4\pi\Lambda} H_0 \frac{\operatorname{sh}(y/\Lambda)}{\operatorname{ch}(d/\Lambda)}.$$

в) Намагниченность в некоторой точке внутри пластины равна $\mathbf{M}(y) = (\mathbf{B}(y) - \mathbf{H}_0)/4\pi$. Покажите, что средняя намагниченность (усредненная по толщине пластины) равна

$$\overline{M} = -\frac{H_0}{4\pi}\left(1 - \frac{\Lambda}{d}\operatorname{th}\frac{d}{\Lambda}\right), \tag{34.43}$$

и найдите выражение для восприимчивости в предельных случаях толстой ($d \gg \Lambda$) и тонкой ($d \ll \Lambda$) пластин.

3. *Критический ток в цилиндрической проволоке*

Ток, равный I (А), течет по цилиндрической сверхпроводящей проволоке радиусом r (см). Покажите, что, если поле, создаваемое током вне проволоки в непосредственной близости от ее поверхности, достигает значения H_c (Гс), то

$$I = 5rH_c. \tag{34.44}$$

4. *Задача Купера*

Рассмотрим пару электронов в синглетном состоянии, описываемую симметричной пространственной волновой функцией

$$\phi(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\,\chi(\mathbf{k})\,e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}. \tag{34.45}$$

В импульсном представлении уравнение Шредингера имеет вид

$$\left(E - 2\frac{\hbar^2k^2}{2m}\right)\chi(\mathbf{k}) = \int \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3}\,V(\mathbf{k},\,\mathbf{k}')\,\chi(\mathbf{k}'). \tag{34.46}$$

Предположим, что два электрона взаимодействуют в присутствии вырожденного электронного газа, существование которого ощущается только благодаря принципу Паули, т. е. электронные уровни с $k < k_F$ являются запрещенными для каждого из двух электронов, и это приводит к условию

$$\chi(\mathbf{k}) = 0, \qquad k < k_F. \tag{34.47}$$

Пусть взаимодействие между электронами пары (соответствующее их притяжению) имеет следующий простой вид [см. (34.16)]:

$$\begin{aligned} V(\mathbf{k}_1,\,\mathbf{k}_2) &\equiv -V, \qquad \mathscr{E}_F \leqslant \frac{\hbar^2k_i^2}{2m} \leqslant \mathscr{E}_F + \hbar\omega \quad \text{при} \quad i = 1,\,2, \\ &= 0 \qquad \text{в остальных случаях.} \end{aligned} \tag{34.48}$$

Будем искать решения уравнения Шредингера (34.46), отвечающие связанным состояниям и удовлетворяющие условию (34.47). Поскольку мы рассматриваем только одноэлектронные уровни, которые в отсутствие притяжения имеют энергии, превышающие $2\mathscr{E}_F$, связанное состояние имеет энергию E, меньшую $2\mathscr{E}_F$, а энергия связи равна

$$\Delta = 2\mathscr{E}_F - E. \tag{34.49}$$

а) Покажите, что связанное состояние существует, если

$$1 = V\int_{\mathscr{E}_F}^{\mathscr{E}_F+\hbar\omega} \frac{N(\mathscr{E})\,d\mathscr{E}}{2\mathscr{E}-E}, \tag{34.50}$$

где $N(\mathscr{E})$ — плотность одноэлектронных уровней, отвечающих данному спину.

б) Покажите, что уравнение (34.50) имеет решение с $E < 2\mathscr{E}_F$ при сколь угодно малом V, если $N(\mathscr{E}_F) \neq 0$. (Отметим решающую роль, которую играет принцип Паули: если бы нижняя граница энергии соответствовала не значению $\mathscr{E}_F$, а нулю, то, поскольку $N(0) = 0$, *не существовало* бы решения при сколь угодно малом взаимодействии.)

в) Предполагая, что $N(\mathscr{E})$ практически не отличается от $N(\mathscr{E}_F)$ в области $\mathscr{E}_F < \mathscr{E} < \mathscr{E}_F + \hbar\omega$, покажите, что энергия связи дается выражением

$$\Delta = 2\hbar\omega\,\frac{e^{-2/N(\mathscr{E}_F)V}}{1-e^{-2/N(\mathscr{E}_F)V}}, \tag{34.51}$$

или в пределе слабой связи

$$\Delta = 2\hbar\omega e^{-2/N(\mathscr{E}_F)V}. \tag{34.52}$$

ЛИТЕРАТУРА

1. *Roberts B. W.*, Progr. Cryog., 4, 161 (1964).
2. Superconductivity, ed. Parks R. D., Dekker, New York, 1969.
3. *Lynton E. A.*, Superconductivity, Wiley, New York, 1969. (Имеется перевод: *Линтон Э.* Сверхпроводимость.—М.: Мир, 1971.)
4. *London F.*, Superfluids, vol. 1, Wiley, New York, 1954.

5. *Shoenberg D.*, Superconductivity, Cambridge, 1962. (Имеется перевод: *Шенберг Д.* Сверхпроводимость.— М.: ИЛ, 1955.)
6. *Schrieffer J. R.*, Superconductivity, W. A. Benjamin, New York, 1964. (Имеется перевод: *Шриффер Дж.* Теория сверхпроводимости.— М.: Наука, 1970.)
7. *Абрикосов А. А., Горьков Л. П., Дзялошинский И. Е.* Методы квантовой теории поля в статистической физике.— М.: Физматгиз, 1962.
8. *Rickayzen G.*, Theory of Superconductivity, Interscience, New York, 1965.
9. *de Gennes P. G.*, Superconductivity in Metals and Alloys, W. A. Benjamin, New York, 1966. (Имеется перевод: *Де Жен П.* Сверхпроводимость металлов и сплавов.— М.: Мир, 1968.)
10. Handbook of Chemistry and Physics, 55th ed., Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, 1974—1975.
11. *Watson J. H. P., Graham G. M.*, Can. J. Phys., **41**, 1738 (1963).
12. *Phillips N. E.*, Phys. Rev., **114**, 676 (1959).
13. *London F., London H.*, Proc. Roy. Soc., **A149**, 71 (1935).
14. *London F., London H.*, Physica, **2**, 341 (1935).
15. *London F.*, Superfluids, vol. 2, Wiley, New York, 1954.
16. *Bardeen J., Cooper L. N., Schrieffer J. R.*, Phys. Rev., **108**, 1175 (1957).
17. *Cooper L. N.*, Phys. Rev., **104**, 1189 (1956).
18. Nobel Symposium 24, Collective Properties of Physical Systems, eds. Lundqvist B., Lundqvist S., Academic Press, New York, 1973, pp. 84—120.
19. *Swihart J. C. et al.*, Phys. Rev. Lett., **14**, 106 (1965).
20. *Гинзбург В. Л., Ландау Л. Д.*, ЖЭТФ, 1950, т. 20, с. 1064.
21. *Deaver B. S., Fairbank W. M.*, Phys. Rev. Lett., **7**, 43 (1961).
22. *Doll R., Näbauer M.*, Phys. Rev. Lett., **7**, 51 (1961).
23. *Ambegaokar V., Langer J. S.*, Phys. Rev., **164**, 498 (1967).
24. *Josephson B. D.*, Phys. Lett., **1**, 251 (1962).
25. *Shapiro S. et al.*, IBM J. Res. Develop., **6**, 34 (1962).
26. *Parker W. H. et al.*, Phys. Rev., **177**, 639 (1969).
27*. *Коэн М., Глэдстоун Г., Йенсен М., Шриффер Дж.*, Сверхпроводимость полупроводников и переходных металлов.— М.: Мир, 1972.

М

КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ ГАРМОНИЧЕСКОГО КРИСТАЛЛА

Рассмотрим сначала квантовую теорию отдельного (одномерного) гармонического осциллятора, описываемого гамильтонианом

$$h = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 q^2. \tag{М.1}$$

Структура этого гамильтониана упрощается, если ввести оператор уничтожения

$$a = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\, q + i \sqrt{\frac{1}{2\hbar m\omega}}\, p, \tag{М.2}$$

а также сопряженный ему оператор рождения

$$a^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\, q - i \sqrt{\frac{1}{2\hbar m\omega}}\, p. \tag{М.3}$$

Из канонических коммутационных соотношений $[q, p] = i\hbar$ следует, что

$$[a, a^\dagger] = 1. \tag{М.4}$$

Если выразить гамильтониан через операторы a и $a^\dagger$, а не через q и p, то он приобретает следующий простой вид:

$$h = \hbar\omega\,(a^\dagger a + {}^1/_2). \tag{М.5}$$

Нетрудно показать [1]), что коммутационные соотношения (М.4) приводят к собственным значениям гамильтониана (М.5), имеющим вид $(n + {}^1/_2)\,\hbar\omega$, где $n = 0, 1, 2, \ldots$. Если $|0\rangle$ — основное состояние гамильтониана h, то n-кратно возбужденное состояние $|n\rangle$ дается выражением

$$|n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}\,(a^\dagger)^n\,|0\rangle. \tag{М.6}$$

При этом $|n\rangle$ удовлетворяет следующим соотношениям:

$$a^\dagger a\,|n\rangle = n\,|n\rangle, \quad h\,|n\rangle = (n + {}^1/_2)\,\hbar\omega\,|n\rangle. \tag{М.7}$$

Матричные элементы операторов a и $a^\dagger$ для этой полной системы состояний имеют вид

$$\begin{aligned} \langle n'|a|n\rangle &= 0, \qquad n' \neq n-1, \\ \langle n-1|a|n\rangle &= \sqrt{n}, \\ \langle n'|a^\dagger|n\rangle &= \langle n|a|n'\rangle. \end{aligned} \tag{М.8}$$

Все эти результаты непосредственно следуют из соотношений (М.4) и (М.5).

---

[1]) См., например, книгу [1].

Гармонический кристалл описывается аналогичным образом. В этом случае гамильтониан задается формулой (23.2) [1]). Пусть $\omega_s(\mathbf{k})$ и $\varepsilon_s(\mathbf{k})$ представляют собой соответственно частоту и вектор поляризации классической нормальной моды колебаний с поляризацией s и волновым вектором $\mathbf{k}$ (см. стр. 67). По аналогии с (М.2) определим теперь [2]) оператор уничтожения фононов

$$a_{\mathbf{k}s}=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\boldsymbol{\varepsilon}_s(\mathbf{k})\left[\sqrt{\frac{M\omega_s(\mathbf{k})}{2\hbar}}\,\mathbf{u}(\mathbf{R})+i\sqrt{\frac{1}{2\hbar M\omega_s(\mathbf{k})}}\,\mathbf{P}(\mathbf{R})\right] \tag{М.9}$$

и сопряженный ему оператор рождения фононов

$$a^{\dagger}_{\mathbf{k}s}=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\boldsymbol{\varepsilon}_s(\mathbf{k})\left[\sqrt{\frac{M\omega_s(\mathbf{k})}{2\hbar}}\,\mathbf{u}(\mathbf{R})-i\sqrt{\frac{1}{2\hbar M\omega_s(\mathbf{k})}}\,\mathbf{P}(\mathbf{R})\right]. \tag{М.10}$$

Используя канонические коммутационные соотношения

$$\begin{aligned}&[u_\mu(\mathbf{R}),\ P_\nu(\mathbf{R}')]=i\hbar\delta_{\mu\nu}\delta_{\mathbf{R},\mathbf{R}'},\\ &[u_\mu(\mathbf{R}),\ u_\nu(\mathbf{R}')]=[P_\mu(\mathbf{R}),\ P_\nu(\mathbf{R}')]=0,\end{aligned} \tag{М.11}$$

тождество [3])

$$\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}=\begin{cases}0, & \text{если } \mathbf{k} \text{ не является вектором обратной решетки,}\\ N, & \text{если } \mathbf{k}\text{ — вектор обратной решетки,}\end{cases} \tag{М.12}$$

и ортонормированность векторов поляризации [см. формулу (22.61)], можно получить коммутационные соотношения, аналогичные (М.4):

$$\begin{aligned}&[a_{\mathbf{k}s},\ a^{\dagger}_{\mathbf{k}'s'}]=\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}\delta_{ss'},\\ &[a_{\mathbf{k}s},\ a_{\mathbf{k}'s'}]=[a^{\dagger}_{\mathbf{k}s},\ a^{\dagger}_{\mathbf{k}'s'}]=0.\end{aligned} \tag{М.13}$$

Запишем выражения, обратные (М.9), и выразим, таким образом, исходные координаты и импульсы через $a_{\mathbf{k}s}$ и $a^{\dagger}_{\mathbf{k}s}$:

$$\begin{aligned}\mathbf{u}(\mathbf{R})&=\frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\mathbf{k}s}\sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_s(\mathbf{k})}}\,(a_{\mathbf{k}s}+a^{\dagger}_{-\mathbf{k}s})\,\boldsymbol{\varepsilon}_s(\mathbf{k})\,e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}},\\ \mathbf{P}(\mathbf{R})&=\frac{-i}{\sqrt{N}}\sum_{\mathbf{k}s}\sqrt{\frac{\hbar M\omega_s(\mathbf{k})}{2}}\,(a_{\mathbf{k}s}-a^{\dagger}_{-\mathbf{k}s})\,\boldsymbol{\varepsilon}_s(\mathbf{k})\,e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}.\end{aligned} \tag{М.14}$$

В справедливости равенств (М.14) можно убедиться, подставив в них выражения для операторов рождения и уничтожения (М.9) и (М.10) и воспользовавшись при этом соотношениями полноты, которые выполняются для любой полной системы действительных ортогональных векторов,

$$\sum_{s=1}^{3}[\boldsymbol{\varepsilon}_s(\mathbf{k})]_\mu[\boldsymbol{\varepsilon}_s(\mathbf{k})]_\nu=\delta_{\mu\nu}, \tag{М.15}$$

[1]) Мы проводим рассмотрение только для моноатомной решетки Бравэ, но указываем ниже, как можно обобщить полученные результаты на случай решетки с полиатомным базисом.

[2]) Если $\omega_s(\mathbf{k})=0$, это определение теряет смысл. Подобная проблема возникает только для трех из N нормальных мод (для акустических мод с $\mathbf{k}=0$), и обычно ее можно не принимать во внимание. Это обстоятельство отражает тот факт, что три степени свободы, отвечающие перемещению кристалла как целого, не могут рассматриваться как колебательные степени свободы. Только в тех задачах, где требуется рассматривать перемещение кристалла как целого или нужно знать полный импульс кристалла, необходимо корректно учитывать также и эти степени свободы. Дальнейшее обсуждение затронутой проблемы имеется в приложении Н.

[3]) См. т. 1, приложение Е.

а также тождеством[1])

$$\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = 0, \quad \mathbf{R} \neq 0. \tag{M.16}$$

Мы можем выразить гамильтониан гармонического кристалла через новые осцилляторные переменные, подставив (M.14) в (23.2). Если использовать тождество (M.16) и ортонормированность векторов поляризации, отвечающих данному $\mathbf{k}$, то можно показать, что кинетическая энергия дается выражением

$$\frac{1}{2M}\sum_{\mathbf{R}} \mathbf{P}^2(\mathbf{R}) = \frac{1}{4}\sum_{\mathbf{k}s} \hbar\omega_s(\mathbf{k})\,(a_{\mathbf{k}s} - a^\dagger_{-\mathbf{k}s})\,(a^\dagger_{\mathbf{k}s} - a_{-\mathbf{k}s}). \tag{M.17}$$

Потенциальную энергию можно записать аналогичным образом, учитывая тот факт, что векторы поляризации являются собственными векторами динамической матрицы $\mathbf{D}(\mathbf{k})$ [см. (22.57)]:

$$U = \frac{1}{4}\sum_{\mathbf{k}s} \hbar\omega_s(\mathbf{k})\,(a_{\mathbf{k}s} + a^\dagger_{-\mathbf{k}s})\,(a_{-\mathbf{k}s} + a^\dagger_{\mathbf{k}s}). \tag{M.18}$$

Объединяя выражения (M.17) и (M.18), получаем

$$H = \frac{1}{2}\sum \hbar\omega_s(\mathbf{k})\,(a_{\mathbf{k}s}a^\dagger_{\mathbf{k}s} + a^\dagger_{\mathbf{k}s}a_{\mathbf{k}s}) \tag{M.19}$$

или, используя коммутационные соотношения (M.13),

$$H = \sum \hbar\omega_s(\mathbf{k})\left(a^\dagger_{\mathbf{k}s}a_{\mathbf{k}s} + \frac{1}{2}\right). \tag{M.20}$$

Таким образом, гамильтониан H представляет собой не что иное, как сумму $3N$ независимых осцилляторных гамильтонианов (по одному на каждое значение волнового вектора и поляризации). Когда гамильтониан распадается на сумму коммутирующих между собой частичных гамильтонианов, его собственные состояния представляют собой просто всевозможные произведения собственных состояний таких частичных гамильтонианов, а соответствующие собственные значения являются суммами собственных значений различных частичных гамильтонианов. Поэтому мы можем задать собственное состояние гамильтониана H с помощью набора $3N$ квантовых чисел $n_{\mathbf{k}s}$, по одному на каждый из $3N$ независимых осцилляторных гамильтонианов $\hbar\omega_s(\mathbf{k})\,(a^\dagger_{\mathbf{k}s}a_{\mathbf{k}s} + {}^1/_2)$. Энергия подобного состояния есть просто

$$E = \sum \left(n_{\mathbf{k}s} + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_s(\mathbf{k}). \tag{M.21}$$

Для многих приложений (аналогичных рассмотренным в гл. 23) необходимо знать только вид (M.21) собственных значений гамильтониана H. Однако в задачах, касающихся взаимодействия колебаний решетки с внешним излучением или друг с другом (т. е. в задачах, где существенную роль играют ангармонические члены), соотношения (M.14) оказываются чрезвычайно полезными, так как несмотря на то, что физические взаимодействия довольно просто выражаются через $\mathbf{u}$ и $\mathbf{P}$, именно для операторов a и $a^\dagger$ легко найти матричные элементы, отвечающие стационарным состояниям гармонического кристалла.

Аналогичный метод используется для преобразования гамильтониана в в случае решетки с полиатомным базисом. Мы приведем здесь только окончательный результат.

[1]) Можно также воспользоваться тем обстоятельством, что в моноатомной решетке Бравэ $\omega_s(\mathbf{k}) = \omega_s(-\mathbf{k})$ и $\boldsymbol{\varepsilon}_s(\mathbf{k}) = \boldsymbol{\varepsilon}_s(-\mathbf{k})$.

Выражения (М.9) и (М.10) (которые теперь представляют собой определения операторов $a_{\mathbf{k}s}$ и $a^{\dagger}_{\mathbf{k}s}$, $s = 1, 2, \ldots, 3p$, где p — число ионов в базисе) остаются справедливыми, если сделать следующие замены:

$$\begin{gathered}\mathbf{u}(\mathbf{R}) \to \mathbf{u}^i(\mathbf{R}),\\ \mathbf{P}(\mathbf{R}) \to \mathbf{P}^i(\mathbf{R}),\\ M \to M^i,\\ \boldsymbol{\varepsilon}_s(\mathbf{k}) \to \sqrt{M^i}\,\boldsymbol{\varepsilon}^i_s(\mathbf{k}) \text{ в } (\text{М.9}),\\ \boldsymbol{\varepsilon}_s(\mathbf{k}) \to \sqrt{M^i}\,\boldsymbol{\varepsilon}^{i*}_s(\mathbf{k}) \text{ в } (\text{М.10})\end{gathered} \tag{М.22}$$

и просуммировать по индексу i (который определяет тип базисного иона). Теперь $\boldsymbol{\varepsilon}^i_s(\mathbf{k})$ представляют собой векторы поляризации классических нормальных мод, определяемые в соответствии с формулой (22.67) и удовлетворяющие соотношению ортонормированности (22.68), соотношению полноты

$$\sum_{s=1}^{3p} [\boldsymbol{\varepsilon}^{i*}_s(\mathbf{k})]_\mu [\boldsymbol{\varepsilon}^j_s(\mathbf{k})]_\nu = \frac{1}{M_i}\delta_{ij}\delta_{\mu\nu} \tag{М.23}$$

и условию [1])

$$\boldsymbol{\varepsilon}^i_s(-\mathbf{k}) = \boldsymbol{\varepsilon}^{i*}_s(\mathbf{k}). \tag{М.24}$$

Формулы обращения (М.14) остаются справедливыми, если сделать замены [2]) (М.22), а коммутационные соотношения (М.13) и вид гармонического гамильтониана (М.20) оставить неизменными.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Park D.*, Introduction to the Quantum Theory, McGraw-Hill, New York, 1964.

[1]) Совместно с условием $\omega_s(\mathbf{k}) = \omega_s(-\mathbf{k})$ оно практически всегда выполняется. Однако в случае многоатомной решетки векторы поляризации, вообще говоря, не обязательно действительны.

[2]) При обобщении обоих выражений (М. 14) необходимо использовать первое из двух преобразований векторов поляризации (М. 22).

H

СОХРАНЕНИЕ КВАЗИИМПУЛЬСА

Каждому типу симметрии гамильтониана соответствует некоторый закон сохранения. Гамильтониан кристалла обладает симметрией, тесно связанной с трансляционной симметрией решетки Бравэ. Эта симметрия приводит к закону сохранения, имеющему весьма общий характер, а именно к закону сохранения *квазиимпульса*. Рассмотрим гамильтониан

$$H = \sum_{\mathbf{R}} \frac{\mathbf{P}^2(\mathbf{R})}{2M} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R},\,\mathbf{R}'} \phi\,[\mathbf{R} + \mathbf{u}(\mathbf{R}) - \mathbf{R}' - \mathbf{u}(\mathbf{R}')] + \\ + \sum_{i=1}^{n} \frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} v_{ij}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) + \sum_{\mathbf{R},\,i} w_i(\mathbf{r}_i - \mathbf{R} - \mathbf{u}(\mathbf{R})). \qquad (\text{H.1})$$

Первые два члена представляют собой гамильтониан, описывающий ионные остатки. Отметим, что мы не воспользовались гармоническим приближением [1]), а представили ион-ионное взаимодействие в весьма общем виде как сумму парных потенциалов [2]). Следующие два члена — это гамильтониан, описывающий n дополнительных частиц, а последний член отвечает взаимодействию этих частиц с ионами. Чтобы сохранить общность рассмотрения, мы не конкретизируем природу указанных частиц, хотя интерес представляют следующие возможности:

1. Если $n = 0$, то речь идет об отдельно взятом диэлектрическом кристалле.

2. Если $n = 1$, мы можем применить наше рассмотрение для описания рассеяния одной частицы, скажем нейтрона, в диэлектрическом кристалле.

3. Если мы хотим рассмотреть металл сам по себе, то можем считать, что n частиц — это электроны проводимости ($n \approx 10^{23}$); в этом случае все m_i равны массе электрона m, а все $v_{ij}(\mathbf{r})$ представляют собой одинаковые функции от $\mathbf{r}$.

4. Если нам требуется рассмотреть рассеяние нейтронов в металле, то n частиц — это электроны проводимости и испытывающая рассеяние внешняя частица.

---

[1]) Нам, однако, придется ввести операторы, определенные через фононные операторы a и $a^\dagger$ (см. приложение М). Эти фононные операторы не являются хорошо определенными, если система настолько отличается от гармонического кристалла с решеткой Бравэ $\{\mathbf{R}\}$, что ее состояния лежат в совершенно ином гильбертовом пространстве. Поэтому несмотря на то, что наше рассмотрение формально применимо для любой системы (т. е. для жидкости или для кристалла с решеткой Бравэ, отличной от $\{\mathbf{R}\}$), полученные результаты имеет смысл использовать только для кристалла с решеткой Бравэ $\{\mathbf{R}\}$.

[2]) Даже предположение о парном характере взаимодействия не является обязательным. Оно сделано только для того, чтобы гамильтониан H имел конкретный вид, не слишком сложный, чтобы не затруднить рассмотрение.

Отметим, что гамильтониан (H.1) остается инвариантным при однородной трансляции:

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i &\to \mathbf{r}_i + \mathbf{r}_0, \qquad i = 1, \ldots, n, \\ \mathbf{u}(\mathbf{R}) &\to \mathbf{u}(\mathbf{R}) + \mathbf{r}_0 \qquad \text{для всех } \mathbf{R}. \end{aligned} \tag{H.2}$$

Это обычное преобразование симметрии приводит к закону сохранения полного *импульса* ионов и частиц, но это не та симметрия, которая нас интересует. Сохранение *квазиимпульса* является следствием того факта, что для вектора трансляции, равного вектору $\mathbf{R}_0$ решетки Бравэ, можно представить изменение положения ионов с помощью простого изменения обозначения ионных переменных. Иными словами, гамильтониан (H.1) инвариантен также относительно преобразования

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i &\to \mathbf{r}_i + \mathbf{R}_0, \qquad i = 1, \ldots, n, \\ \mathbf{u}(\mathbf{R}) &\to \mathbf{u}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0), \quad \mathbf{P}(\mathbf{R}) \to \mathbf{P}(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0) \text{ для всех } \mathbf{R}, \end{aligned} \tag{H.3}$$

в чем можно убедиться с помощью прямой подстановки в (H.1).

Чтобы подчеркнуть разницу между симметрией (H.2) (с $\mathbf{r}_0 = \mathbf{R}_0$) и симметрией (H.3), рассмотрим члены следующих двух типов, которые могли бы нарушить симметрию гамильтониана (H.1):

1. Мы могли бы добавить член

$$\frac{1}{2} K \sum_{\mathbf{R}} [\mathbf{u}(\mathbf{R})]^2, \tag{H.4}$$

который привязывает каждый ион к его положению равновесия с помощью гармонической пружины. Этот член нарушает трансляционную симметрию (H.2) гамильтониана, и в его присутствии импульс не сохраняется. Однако член (H.4) инвариантен относительно перестановочного преобразования (H.3), поэтому его добавление не приведет к нарушению закона сохранения квазиимпульса.

2. С другой стороны, предположим, что мы изменяем гамильтониан (H.1) таким образом, чтобы сохранить трансляционную симметрию, но нарушить перестановочную симметрию. Мы могли бы, например, считать, что все ионы имеют различные массы, и заменить член, отвечающий кинетической энергии ионов, выражением

$$\sum_{\mathbf{R}} \frac{[\mathbf{P}(\mathbf{R})]^2}{2M(\mathbf{R})}. \tag{H.5}$$

Получившийся гамильтониан остается инвариантным относительно пространственных перемещений (H.2), так что полный импульс будет сохраняться. Однако этот гамильтониан не остается инвариантным относительно перестановки (H.3) и *квази*импульс сохраняться не будет.

Если сравнить два упомянутых закона сохранения, то закон сохранения квазиимпульса значительно более важен. Кристалл как целое практически не может испытывать отдачу, а если бы и мог, то мизерное изменение полного импульса кристалла, обусловленное рассеянием одного-единственного нейтрона, не было бы доступно для прямого измерения.

ВЫВОД ЗАКОНА СОХРАНЕНИЯ

Чтобы вывести закон сохранения, обусловленный симметрией (H.3), мы должны рассмотреть квантовомеханические операторы, осуществляющие соответствующее преобразование. Та часть преобразования, которая действует

на координаты частиц, $\mathbf{r}_i \to \mathbf{r}_i + \mathbf{R}_0$, осуществляется оператором сдвига $T_{\mathbf{R}_0}$ (гл. 8). Согласно фундаментальному квантовомеханическому результату, это преобразование может быть записано с помощью унитарного преобразования, зависящего от оператора полного импульса частиц [1]):

$$\mathbf{r}_i \to \mathbf{r}_i + \mathbf{R}_0 = T_{\mathbf{R}_0}\mathbf{r}_i T_{\mathbf{R}_0}^{-1} = e^{(i/\hbar)\mathbf{P}\cdot\mathbf{R}_0}\mathbf{r}_i e^{-(i/\hbar)\mathbf{P}\cdot\mathbf{R}_0}, \tag{Н.6}$$

$$\mathbf{P} = \sum_{i=1}^{n} \mathbf{P}_i.$$

Кроме того, нам потребуется оператор, осуществляющий преобразование ионных переменных (Н.3). Закон сохранения квазиимпульса приобретает простой вид в первую очередь потому, что это преобразование имеет структуру, очень напоминающую (Н.6):

$$\begin{aligned} \mathbf{u}(\mathbf{R}) &\to \mathbf{u}(\mathbf{R}-\mathbf{R}_0) = \mathcal{J}_{\mathbf{R}_0}\mathbf{u}(\mathbf{R})\,\mathcal{J}_{\mathbf{R}_0}^{-1} = e^{i\mathscr{K}\cdot\mathbf{R}_0}\mathbf{u}(\mathbf{R})\,e^{-i\mathscr{K}\cdot\mathbf{R}_0}, \\ \mathbf{P}(\mathbf{R}) &\to \mathbf{P}(\mathbf{R}-\mathbf{R}_0) = \mathcal{J}_{\mathbf{R}_0}\mathbf{P}(\mathbf{R})\,\mathcal{J}_{\mathbf{R}_0}^{-1} = e^{i\mathscr{K}\cdot\mathbf{R}_0}\mathbf{P}(\mathbf{R})\,e^{-i\mathscr{K}\cdot\mathbf{R}_0}. \end{aligned} \tag{Н.7}$$

Оператор $\mathscr{K}$ никоим образом не связан с оператором суммарного импульса ионов $\mathbf{P} = \Sigma\mathbf{P}(\mathbf{R})$, а определяется [2]) как оператор, имеющий те же собственные состояния, что и гармоническая часть ионного гамильтониана. При этом его собственное значение в состоянии с фононными числами заполнения $n_{\mathbf{k}s}$ задается формулой

$$\mathscr{K}\,|\,\{n_{\mathbf{k}s}\}\rangle = \Big(\sum_{\mathbf{k}s}\mathbf{k}n_{\mathbf{k}s}\Big)\,|\,\{n_{\mathbf{k}s}\}\rangle. \tag{Н.8}$$

Чтобы убедиться, что оператор $\mathscr{K}$, определяемый формулой (Н.8), действительно осуществляет преобразование (Н.7), нужно воспользоваться соотношением (М.14), выражающим операторы $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ и $\mathbf{P}(\mathbf{R})$ через операторы рождения и уничтожения для каждой нормальной моды колебаний:

$$\mathbf{u}(\mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\mathbf{k}s}\sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_s(\mathbf{k})}}\,(a_{\mathbf{k}s} + a_{-\mathbf{k}s}^{\dagger})\,e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\boldsymbol{\varepsilon}_s(\mathbf{k}). \tag{Н.9}$$

[Мы рассматриваем явно только $\mathbf{u}(\mathbf{R})$. Для $\mathbf{P}(\mathbf{R})$ рассмотрение оказывается в сущности таким же.] Поскольку в формулу (Н.9) входят только операторы $a_{\mathbf{k}s}$ и $a_{-\mathbf{k}s}^{\dagger}$, получаем

$$e^{i\mathscr{K}\cdot\mathbf{R}_0}\mathbf{u}(\mathbf{R})\,e^{-i\mathscr{K}\cdot\mathbf{R}_0} =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_{\mathbf{k}s}\sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_s(\mathbf{k})}}\,(e^{i\mathscr{K}\cdot\mathbf{R}_0}a_{\mathbf{k}s}e^{-i\mathscr{K}\cdot\mathbf{R}_0} + e^{i\mathscr{K}\cdot\mathbf{R}_0}a_{-\mathbf{k}s}^{\dagger}e^{-i\mathscr{K}\cdot\mathbf{R}_0})\,e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\boldsymbol{\varepsilon}_s(\mathbf{k}). \tag{Н.10}$$

Следовательно, мы сможем считать доказанным равенство (Н.7), если сумеем убедиться в том, что

$$\begin{aligned} e^{i\mathscr{K}\cdot\mathbf{R}_0}a_{\mathbf{k}s}e^{-i\mathscr{K}\cdot\mathbf{R}_0}\mathscr{K} &= e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_0}a_{\mathbf{k}s}, \\ e^{i\mathscr{K}\cdot\mathbf{R}_0}a_{-\mathbf{k}s}^{\dagger}e^{-i\mathscr{K}\cdot\mathbf{R}_0} &= e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_0}a_{-\mathbf{k}s}^{\dagger}, \end{aligned} \tag{Н.11}$$

---

[1]) См., например, книгу [1].

[2]) Оператор определяется заданием полной системы собственных состояний и соответствующих им собственных значений, поскольку любое состояние можно представить в виде линейной комбинации собственных состояний. Отметим, что здесь в скрытом виде присутствует допущение о том, что твердое тело действительно является кристаллом с решеткой Бравэ $\{\mathbf{R}\}$. Если бы это было не так, то его состояния нельзя было бы представить в виде линейной комбинации собственных состояний гармонического кристалла с решеткой Бравэ $\{\mathbf{R}\}$.

так как подстановка (Н.11) в (Н.10) вновь приводит (Н.10) к виду (Н.9), где теперь вектор $\mathbf{R}$ уже заменен на вектор $\mathbf{R} - \mathbf{R}_0$.

Оба результата (Н.11) будут доказаны, если мы сумеем убедиться в справедливости одного равенства

$$e^{i\mathscr{K}\cdot\mathbf{R}_0} a^\dagger_{\mathbf{k}s} e^{-i\mathscr{K}\cdot\mathbf{R}_0} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_0} a^\dagger_{\mathbf{k}s}, \tag{Н.12}$$

поскольку первое из равенств (Н.11) является эрмитово сопряженным равенству (Н.12), а второе следует из него при замене $\mathbf{k} \to -\mathbf{k}$. Равенство (Н.12) будет доказано, если мы сможем убедиться в том, что операторы в обеих частях равенства одинаково действуют на полную систему состояний, так как они будут аналогичным образом действовать на любую линейную комбинацию состояний из этой системы, а следовательно, и вообще на любое состояние. Снова выберем в качестве полного набора состояний собственные состояния гармонического гамильтониана. Оператор $a^\dagger_{\mathbf{k}s}$, будучи оператором рождения для нормальной колебательной моды $\mathbf{k}s$, действует просто на состояние с определенным набором фононных чисел заполнения, приводя к образованию состояния, совпадающего (с точностью до нормировочной постоянной) с состоянием, в котором число заполнения для нормальной моды $\mathbf{k}s$ оказывается на единицу большим, а все другие числа заполнения остаются прежними. Для начала мы можем записать равенство

$$e^{i\mathscr{K}\cdot\mathbf{R}_0} a^\dagger_{\mathbf{k}s} e^{-i\mathscr{K}\cdot\mathbf{R}_0} \mid \{n_{\mathbf{k}s}\}\rangle = \exp\Big(-i\sum_{\mathbf{k}'s} \mathbf{k}' n_{\mathbf{k}'s}\cdot\mathbf{R}_0\Big)\, e^{i\mathscr{K}\cdot\mathbf{R}_0} a^\dagger_{\mathbf{k}s} \mid \{n_{\mathbf{k}s}\}\rangle, \tag{Н.13}$$

которое просто вытекает из определения (Н.8). Поскольку состояние $a^\dagger_{\mathbf{k}s} \mid \{n_{\mathbf{k}s}\}\rangle$ отличается от $\mid \{n_{\mathbf{k}s}\}\rangle$ только увеличением на единицу числа заполнения для моды $\mathbf{k}s$, оно также будет собственным состоянием оператора $\mathscr{K}$ с собственным значением $\Sigma\mathbf{k}' n_{\mathbf{k}'s} + \mathbf{k}$. Таким образом, каждый член в выражении для собственного значения оператора $e^{i\mathscr{K}\cdot\mathbf{R}_0} a^\dagger_{\mathbf{k}s}$ сокращается с соответствующим членом выражения для собственного значения оператора $e^{-i\mathscr{K}\cdot\mathbf{R}_0}$, за исключением единственного дополнительного члена $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_0}$, и мы имеем

$$\exp\Big(-i\sum_{\mathbf{k}'s} \mathbf{k}' n_{\mathbf{k}'s}\cdot\mathbf{R}_0\Big)\, e^{i\mathscr{K}\cdot\mathbf{R}_0} a^\dagger_{\mathbf{k}s} \mid \{n_{\mathbf{k}s}\}\rangle = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_0} a^\dagger_{\mathbf{k}s} \mid \{n_{\mathbf{k}s}\}\rangle. \tag{Н.14}$$

Равенства (Н.14) и (Н.13) доказывают справедливость равенства (Н.12), следовательно, оператор $\mathscr{K}$ осуществляет необходимое преобразование. Оператор $\hbar\mathscr{K}$ называется оператором квазиимпульса.

ПРИМЕНЕНИЯ

Проиллюстрируем на нескольких примерах действие закона сохранения квазиимпульса.

1. ***Изолированный диэлектрик.*** Если имеются только ионы, то из инвариантности относительно преобразования (Н.3) следует, что гамильтониан коммутирует с оператором $e^{i\mathscr{K}\cdot\mathbf{R}_0}$, так как

$$e^{i\mathscr{K}\cdot\mathbf{R}_0} H\left(\{\mathbf{u}(\mathbf{R}), \mathbf{P}(\mathbf{R})\}\right) e^{-i\mathscr{K}\cdot\mathbf{R}_0} = H\left(\{\mathbf{u}(\mathbf{R}-\mathbf{R}_0), \mathbf{P}(\mathbf{R}-\mathbf{R}_0)\}\right) \equiv H, \tag{Н.15}$$

или

$$e^{i\mathscr{K}\cdot\mathbf{R}_0} H = H e^{i\mathscr{K}\cdot\mathbf{R}_0}.$$

Это означает, что оператор $\mathscr{T}_{\mathbf{R}_0} = e^{i\mathscr{K}\cdot\mathbf{R}_0}$ является интегралом движения, т. е. если кристалл в момент времени $t = 0$ описывается собственным состоянием

оператора $\mathcal{J}_{\mathbf{R}_0}$, то он остается в этом состоянии во все последующие моменты времени. В частности, предположим, что при $t = 0$ кристалл описывается собственным состоянием гармонического гамильтониана с фононными числами заполнения $n_{\mathbf{k}s}$. Поскольку полный гамильтониан не является гармоническим, это состояние не будет стационарным. Однако, согласно закону сохранения квазиимпульса, оно должно оставаться собственным состоянием оператора $\mathcal{J}_{\mathbf{R}_0}$ для всех векторов трансляции решетки Бравэ $\mathbf{R}_0$. Это означает, что во все последующие моменты времени состояние может представлять собой только линейную комбинацию собственных состояний гармонического гамильтониана с фононными числами заполнения $n'_{\mathbf{k}s}$, причем собственное значение оператора $\mathcal{J}_{\mathbf{R}_0}$ должно быть таким же, как и в начальном состоянии:

$$\exp\left(i\sum \mathbf{k}n'_{\mathbf{k}s}\cdot\mathbf{R}_0\right)=\exp\left(i\sum \mathbf{k}n_{\mathbf{k}s}\cdot\mathbf{R}_0\right). \tag{H.16}$$

Поскольку это равенство должно выполняться при *произвольных* векторах трансляции решетки Бравэ $\mathbf{R}_0$ (операторы $\mathcal{J}_{\mathbf{R}_0}$, отвечающие разным векторам $\mathbf{R}_0$, коммутируют между собой), получаем

$$\exp\left\{i\left[\sum(\mathbf{k}n_{\mathbf{k}s}-\mathbf{k}n'_{\mathbf{k}s})\cdot\mathbf{R}_0\right]\right\}=1 \quad \text{для всех} \quad \mathbf{R}_0; \tag{H.17}$$

откуда следует, что

$$\sum \mathbf{k}n_{\mathbf{k}s}=\sum \mathbf{k}n'_{\mathbf{k}s}+\text{вектор обратной решетки}. \tag{H.18}$$

Следовательно, в ангармоническом кристалле *суммарный волновой вектор фононов сохраняется с точностью до аддитивной постоянной, равной вектору обратной решетки.*

2. ***Рассеяние нейтронов в диэлектрике.*** Предположим, что в начале эксперимента кристалл описывается собственным состоянием гармонического гамильтониана с фононными числами заполнения $n_{\mathbf{k}s}$, а нейтрон находится в состоянии с *действительным* значением импульса $\mathbf{p}$, которое удовлетворяет равенству

$$T_{\mathbf{R}_0}\psi(\mathbf{r})=e^{(i/\hbar)\mathbf{p}\cdot\mathbf{R}_0}\psi(\mathbf{r}) \quad (\text{т. е. } \psi(\mathbf{r})=e^{(i/\hbar)\mathbf{p}\cdot\mathbf{R}_0}), \tag{H.19}$$

где $T_{\mathbf{R}_0}$ — оператор трансляции нейтрона. Инвариантность полного нейтронионного гамильтониана относительно преобразования (H.3) приводит к тому, что произведение операторов перемещения нейтрона и перестановки ионов коммутирует с H при любом $\mathbf{R}_0$:

$$[T_{\mathbf{R}_0}\mathcal{J}_{\mathbf{R}_0}, H]=0. \tag{H.20}$$

В начальном состоянии Φ имеем

$$T_{\mathbf{R}_0}\mathcal{J}_{\mathbf{R}_0}\Phi=\exp\left[i\left(\mathbf{p}/\hbar+\sum \mathbf{k}n_{\mathbf{k}s}\right)\cdot\mathbf{R}_0\right]\Phi, \tag{H.21}$$

поэтому все последующие состояния должны оставаться собственными состояниями с тем же самым собственным значением. Следовательно, их можно представить в виде линейных комбинаций состояний, в которых нейтрон обладает импульсом $\mathbf{p}'$, а фононные числа заполнения в кристалле равны $n'_{\mathbf{k}s}$. При этом должно выполняться условие

$$\mathbf{p}'+\hbar\sum \mathbf{k}n'_{\mathbf{k}s}=\mathbf{p}+\hbar\sum \mathbf{k}n_{\mathbf{k}s}+\hbar\times\text{вектор обратной решетки}. \tag{H.22}$$

Таким образом, *изменение импульса нейтрона должно быть скомпенсировано изменением квазиимпульса* [1]) *фононов с точностью до аддитивной постоянной, равной вектору обратной решетки, умноженному на* $\hbar$.

[1]) Собственное значение $\hbar\Sigma\mathbf{k}n_{\mathbf{k}s}$ оператора квазиимпульса $\hbar\mathcal{K}$ называется квазиимпульсом (см. стр. 99).

3. ***Изолированный металл.*** Если частицы представляют собой электроны проводимости, то при $t=0$ мы можем рассмотреть состояние, в котором электроны описываются определенным набором блоховских уровней. В таком случае каждый блоховский уровень [см. (8.21)] является собственным состоянием оператора перемещения электрона, т. е.

$$T_{\mathbf{R}_0}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_0}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \tag{H.23}$$

Если, помимо этого, при $t = 0$ кристалл описывается собственным состоянием гармонического гамильтониана, то оператор $T_{\mathbf{R}_0}\mathcal{J}_{\mathbf{R}_0}$, отвечающий как перемещению электронов, так и перестановке ионов, будет иметь собственное значение

$$\exp\left[i\left(\mathbf{k}_e + \sum \mathbf{k} n_{\mathbf{k}s}\right)\cdot\mathbf{R}_0\right], \tag{H.24}$$

где $\mathbf{k}_e$ — сумма волновых векторов электронов на всех занятых блоховских уровнях (т. е. $\hbar\mathbf{k}_e$ — полный квазиимпульс электронов). Поскольку этот оператор коммутирует с электрон-ионным гамильтонианом, металл остается в начальном состоянии во все последующие моменты времени. Следовательно, *изменение полного квазиимпульса электронов должно компенсироваться изменением полного квазиимпульса ионов с точностью до аддитивной постоянной, равной вектору обратной решетки, умноженному на* h.

4. ***Рассеяние нейтрона в металле.*** Аналогичным образом мы можем получить, что *при рассеянии нейтронов в металле изменение импульса нейтрона компенсируется изменением суммарного квазиимпульса электронов и ионов с точностью до аддитивной постоянной, равной вектору обратной решетки, умноженному на* $\hbar$. Однако нейтроны весьма слабо взаимодействуют с электронами, и практически изменяется только квазиимпульс решетки. В этом случае ситуация аналогична рассмотренной в п. 2. Отметим, что рентгеновские лучи сильно взаимодействуют с электронами, поэтому при рассеянии рентгеновских лучей квазиимпульс может быть передан электронной системе.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Gottfried K.*, Quantum Mechanics, vol. 1, W. A. Benjamin, Menlo Park, Calif., 1966.

О

ТЕОРИЯ РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ В КРИСТАЛЛЕ

Пусть нейтрон с импульсом $\mathbf{p}$ в результате рассеяния в кристалле приобретает импульс $\mathbf{p}'$. Предположим, что кристалл имеет степени свободы, обусловленные только движением ионов, а также будем считать, что до рассеяния ионы описываются собственным состоянием гамильтониана кристалла, отвечающим энергии E_i, а после рассеяния — состоянием, отвечающим энергии E_f. Будем описывать начальное и конечное состояния и соответствующие энергии суммарной нейтрон-ионной системы следующим образом.

До рассеяния

$$\left.\begin{aligned} &\Psi_i = \psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r})\,\Phi_i, \qquad \psi_{\mathbf{p}} = \frac{1}{\sqrt{V}}\,e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar}, \\ &\mathscr{E}_i = E_i + p^2/2M_n. \end{aligned}\right\} \tag{O.1}$$

После рассеяния

$$\left.\begin{aligned} &\Psi_f = \psi_{\mathbf{p}'}(\mathbf{r})\,\Phi_f, \qquad \psi_{\mathbf{p}'} = \frac{1}{\sqrt{V}}\,e^{i\mathbf{p}'\cdot\mathbf{r}/\hbar}, \\ &\mathscr{E}_f = E_f + p'^2/2M_n. \end{aligned}\right\}$$

Удобно ввести переменные ω и $\mathbf{q}$, описывающие изменение энергии нейтрона и переданный ему импульс

$$\left.\begin{aligned} &\hbar\omega = \frac{p'^2}{2M_n} - \frac{p^2}{2M_n}, \\ &\hbar\mathbf{q} = \mathbf{p}' - \mathbf{p}. \end{aligned}\right\} \tag{O.2}$$

Будем описывать нейтрон-ионное взаимодействие с помощью потенциала

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} v(\mathbf{r} - \mathbf{r}(\mathbf{R})) = \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k},\,\mathbf{R}} v_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot[\mathbf{r}-\mathbf{r}(\mathbf{R})]}. \tag{O.3}$$

Поскольку радиус действия потенциала v имеет порядок 10^{-13} см (характерный ядерный размер), масштаб изменения его фурье-компонент составляет примерно 10^{13} см$^{-1}$, и поэтому они по сути дела не зависят от k для волновых векторов порядка 10^8 см$^{-1}$, т. е. в области, наиболее подходящей для экспериментов по определению фононных спектров. Константа v_0 обычно записывается через длину a, которая называется длиной рассеяния и определяется таким образом, что полное сечение рассеяния нейтрона на одном изолированном ионе имеет в борновском приближении величину $4\pi a^2$ [1]). При этом формула (O.3) записы-

[1]) Мы предполагаем, что ядра имеют спин, равный нулю, и принадлежат только одному изотопу. Вообще говоря, необходимо рассмотреть возможную зависимость a от ядерного состояния. Это приводит к членам двух типов в выражении для сечения рассеяния. Один член отвечает *когерентному* рассеянию; он имеет такой же вид, как и полученное нами ниже сечение рассеяния, в котором, однако, длина рассеяния a заменена ее средним значением. Второй, так называемый *некогерентный* член, слабо зависит от энергии и наряду с многофононными процессами вносит вклад в диффузионный фон.

вается следующим образом:

$$V(\mathbf{r}) = \frac{2\pi\hbar^2 a}{M_n V} \sum_{\mathbf{k},\ \mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot[\mathbf{r}-\mathbf{r}(\mathbf{R})} \tag{O.4}$$

Вероятность того, что за единицу времени нейтрон за счет своего взаимодействия с ионами испытывает рассеяние, отвечающее изменению импульса от $\mathbf{p}$ до $\mathbf{p}'$, почти всегда рассчитывается с помощью «золотого правила», справедливого в низшем порядке зависящей от времени теории возмущений [1]):

$$\begin{aligned} P &= \sum_f \frac{2\pi}{\hbar}\,\delta(\mathscr{E}_i - \mathscr{E}_f)\,|\,(\Psi_i,\ V\Psi_f)\,|^2 = \\ &= \sum_f \frac{2\pi}{\hbar}\,\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)\left|\frac{1}{V}\int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\,(\Phi_i,\ V(\mathbf{r})\,\Phi_f)\right|^2 = \\ &= \frac{(2\pi\hbar)^3}{(M_n V)^2}\,a^2 \sum_f \delta(E_f - E_i + \hbar\omega)\left|\sum_{\mathbf{R}} (\Phi_i,\ e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}(\mathbf{R})}\Phi_f)\right|^2. \end{aligned} \tag{O.5}$$

Частота переходов P связана с наблюдаемым сечением $d\sigma/d\Omega dE$, поскольку сечение рассеяния, частота переходов и падающий поток нейтронов, $j = (p/M_n)\,|\,\psi_{\mathbf{p}}\,|^2 = (1/V)\,(p/M_n)$, удовлетворяют равенству [2])

$$\begin{aligned} j\,\frac{d\sigma}{d\Omega\,dE}\,d\Omega\,dE &= \frac{p}{M_n V}\,\frac{d\sigma}{d\Omega\,dE}\,d\Omega\,dE = \frac{PV\,d\mathbf{p}'}{(2\pi\hbar)^3} = \\ &= \frac{PVp'^2\,dp'\,d\Omega}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{PVM_n p'\,dE\,d\Omega}{(2\pi\hbar)^3}. \end{aligned} \tag{O.6}$$

Если задано начальное состояние i (и все конечные состояния f, допускаемые законом сохранения энергии, который учитывается в (O.5) наличием δ-функции), то из формул (O.5) и (O.6) следует

$$\frac{d\sigma}{d\Omega\,dE} = \frac{p'}{p}\,\frac{Na^2}{\hbar}\,S_i(\mathbf{q},\ \omega), \tag{O.7}$$

где

$$S_i(\mathbf{q},\ \omega) = \frac{1}{N}\sum_f \delta\left(\frac{E_f - E_i}{\hbar} + \omega\right)\left|\sum_{\mathbf{R}} (\Phi_i,\ e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}(\mathbf{R})}\Phi_f)\right|^2. \tag{O.8}$$

Для вычисления S_i представим δ-функцию в виде

$$\delta(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dt}{2\pi}\,e^{i\omega t} \tag{O.9}$$

и отметим, что любой оператор A удовлетворяет равенству

$$e^{i(E_f - E_i)t/\hbar}\,(\Phi_f,\ A\Phi_i) = (\Phi_f,\ A(t)\,\Phi_i),$$

где

$$A(t) = e^{iHt/\hbar} A e^{-iHt/\hbar}.$$

---

[1]) См., например, книгу Парка [1]. Анализ данных по нейтронному рассеянию в значительной степени основывается на использовании низшего порядка теории возмущений, т. е. борновского приближения. Члены более высокого порядка приводят к так называемым поправкам за счет *многократного рассеяния*.

[2]) Мы воспользовались тем фактом, что элемент объема $d\mathbf{p}'$ содержит $Vd\mathbf{p}'/(2\pi\hbar)^3$ нейтронных состояний с данным спином. (Доказательство этого утверждения проводится точно так же, как и в случае электронов; см. гл. 2.)

Кроме того, для любой пары операторов A и B имеет место соотношение

$$\sum_f (\Phi_i, A\Phi_f)(\Phi_f, B\Phi_i) = (\Phi_i, AB\Phi_i). \tag{O.10}$$

Отсюда

$$S_i(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{N_i}\int \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega t} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}-\mathbf{R}')} (\Phi_i, \exp[i\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}')] \exp[-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}, t)]\Phi_i). \tag{O.11}$$

В общем случае кристалл находится в термодинамическом равновесии, поэтому мы должны усреднить сечение рассеяния, отвечающее данному i, по максвелл-больцмановскому распределению равновесных состояний. Это означает, что вместо величины S_i необходимо взять температурное среднее, т. е.

$$\boxed{S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} e^{-i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{R}-\mathbf{R}')} \int \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega\tau} \langle \exp[i\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}')] \exp[-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}, t)]\rangle,} \tag{O.12}$$

где

$$\langle A\rangle = \frac{\sum_i e^{-E_i/k_BT}(\Phi_i, A\Phi_i)}{\sum_i e^{-E_i/k_BT}}. \tag{O.13}$$

В результате получаем

$$\boxed{\frac{d\sigma}{d\Omega\, dE} = \frac{p'}{p}\frac{Na^2}{\hbar} S(\mathbf{q}, \omega).} \tag{O.14}$$

Величина $S(\mathbf{q}, \omega)$, называемая *динамическим структурным фактором кристалла*, полностью определяется только свойствами самого кристалла и никак не связана со свойствами нейтронов [1]. Кроме того, в полученной нами формуле (O.14) совсем не используется гармоническое приближение. Следовательно, она имеет совершенно общий характер, и ее можно применить (если соответствующим образом изменить обозначения) даже для описания рассеяния нейтронов в жидкостях. Чтобы выделить характерные особенности рассеяния нейтронов в ионной решетке, воспользуемся теперь гармоническим приближением.

В гармоническом кристалле положение каждого иона в момент времени t представляет собой линейную функцию координат и импульсов всех ионов при $t = 0$. Однако можно показать [2], что если A и B — операторы, линейные по $\mathbf{u}(\mathbf{R})$ и $\mathbf{P}(\mathbf{R})$ в гармоническом кристалле, то

$$\langle e^A e^B\rangle = e^{1/2\langle A^2+2AB+B^2\rangle}. \tag{O.15}$$

Этот результат можно непосредственно использовать в выражении (O.12):

$$\langle \exp[i\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}')] \exp[-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}, t)]\rangle =$$
$$= \exp\left(-\frac{1}{2}\langle[\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}')]^2\rangle - \frac{1}{2}\langle[\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}, t)]^2\rangle + \langle[\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}')][\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}, t)]\rangle\right). \tag{O.16}$$

---

[1]) $S(\mathbf{q}, \omega)$ представляет собой просто фурье-образ корреляционной функции типа плотность — плотность.

[2]) Весьма компактное доказательство дано в работе [2].

Это выражение еще более упрощается, если учесть, что произведения операторов зависят только от относительных координат и времен:

$$\langle [\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}^0)]^2\rangle = \langle [\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}, t)]^2\rangle = \langle [\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(0)]^2\rangle \equiv 2W, \tag{O.17}$$

$$\langle [\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}')]\,[\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}, t)]\rangle = \langle [\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(0)]\,[\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}-\mathbf{R}', t)]\rangle,$$

и, следовательно,

$$S(\mathbf{q}, \omega) = e^{-2W}\int \frac{dt}{2\pi} e^{i\omega t} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} \exp\langle [\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(0)]\,[\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}, t)]\rangle. \tag{O.18}$$

Выражение (O.18) является *точным* следствием формулы (O.12) для $S(\mathbf{q}, \omega)$ для гармонического кристалла.

В гл. 24 мы классифицировали рассеяние нейтронов в соответствии с числом фононов m, *излученных и (или) поглощенных нейтроном*. Если разложить экспоненту, входящую в подынтегральное выражение в формуле для S,

$$\exp\langle [\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(0)]\,[\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}, t)]\rangle = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{m!} (\langle [\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(0)]\,[\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}, t)]\rangle)^m, \tag{O.19}$$

то можно показать, что m-й член в этом разложении в точности описывает вклад m-фононных процессов в полное сечение рассеяния. Мы ограничимся здесь рассмотрением членов с $m = 0$ и $m = 1$ и покажем, что они приводят к той же самой структуре, которая была получена нами в гл. 24 при менее строгом рассмотрении бесфононных и однофононных процессов.

1. ***Бесфононный вклад*** ($m = 0$). Если заменить единицей крайнюю правую экспоненту в выражении (O.18), то сумма по $\mathbf{R}$ вычисляется с помощью формулы (M.12), а интеграл по времени сводится, как и в (O.9), к δ-функции. Тогда бесфононный вклад в $S(\mathbf{q}, \omega)$ запишется просто в виде

$$\boxed{S_0(\mathbf{q}, \omega) = e^{-2W}\delta(\omega) N \sum_{\mathbf{K}} \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{K}}.} \tag{O.20}$$

Наличие δ-функции отвечает упругому рассеянию. Интегрируя по конечным энергиям, находим

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \int dE \frac{d\sigma}{d\Omega\, dE} = e^{-2W}(Na)^2 \sum_{\mathbf{K}} \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{K}}. \tag{O.21}$$

Точно такое же выражение должно получаться при брэгговском отражении нейтронов, поскольку рассеяние упругое и переданный импульс равен вектору обратной решетки, умноженному на $\hbar$. Брэгговское рассеяние представляет собой когерентный процесс. Это находит свое отражение в том, что сечение рассеяния пропорционально сечению рассеяния a^2 для отдельного центра, умноженному на N^2, а не просто на N. Следовательно, *амплитуды* рассеяния (в отличие от сечений) оказываются аддитивными. Влияние тепловых колебаний ионов относительно равновесных положений полностью учитывается множителем e^{-2W}, который называется фактором Дебая — Валлера. Поскольку средний квадрат смещений иона из положения равновесия $\langle [\mathbf{u}(0)]^2\rangle$ растет с температурой, мы видим, что тепловые колебания ионов, уменьшая интенсивность брэгговских пиков, не устраняют их полностью [1]) (как опасались первые исследователи рассеяния рентгеновских лучей).

[1]) Это является указанием на существование дальнего порядка в реальном кристалле.

2. *Однофононный вклад* ($m = 1$). Для вычисления вклада в $d\sigma/d\Omega dE$, обусловленного членом с $m = 1$ в (О.19), нужно найти величину

$$\langle [\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(0)]\,[\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R}, t)]\rangle. \tag{О.22}$$

Это легко сделать, используя формулу (М.14) и следующие равенства [1]):

$$\begin{gathered} a_{\mathbf{k}s}(t) = a_{\mathbf{k}s}e^{-i\omega_s(\mathbf{k})t}, \quad a^\dagger_{\mathbf{k}s}(t) = a^\dagger_{\mathbf{k}s}e^{i\omega_s(\mathbf{k})t}, \\ \langle a^\dagger_{\mathbf{k}'s'}a_{\mathbf{k}s}\rangle = n_s(\mathbf{k})\,\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}\delta_{ss'}, \quad \langle a^\dagger_{\mathbf{k}s}a^\dagger_{\mathbf{k}'s'}\rangle = 0, \\ \langle a_{\mathbf{k}s}a^\dagger_{\mathbf{k}'s'}\rangle = [1 + n_s(\mathbf{k})]\,\delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}\delta_{ss'}, \quad \langle a_{\mathbf{k}s}a_{\mathbf{k}'s'}\rangle = 0. \end{gathered} \tag{О.23}$$

Отсюда находим

$$S_{(1)}(\mathbf{q}, \omega) = e^{-2W}\sum_s \frac{\hbar}{2M\omega_s(\mathbf{q})}[\mathbf{q}\cdot\boldsymbol{\varepsilon}_s(\mathbf{q})]^2\,([1 + n_s(\mathbf{q})]\,\delta[\omega + \omega_s(\mathbf{q})] + \\ + n_s(\mathbf{q})\,\delta[\omega - \omega_s(\mathbf{q})]). \tag{О.24}$$

Подставляя это выражение в (О.14), получаем однофононное сечение рассеяния

$$\frac{d\sigma}{d\Omega\,dE} = Ne^{-2W}\frac{p'}{p}a^2\sum_s \frac{1}{2M\omega_s(\mathbf{q})}[\mathbf{q}\cdot\boldsymbol{\varepsilon}_s(\mathbf{q})]^2\,([1 + n_s(\mathbf{q})]\,\delta[\omega + \omega_s(\mathbf{q})] + \\ + n_s(\mathbf{q})\,\delta[\omega - \omega_s(\mathbf{q})]). \tag{О.25}$$

Отметим, что это сечение действительно отлично от нуля только в том случае, если удовлетворяются законы сохранения (24.9) или (24.10) для однофононных процессов; следовательно, зависимость $d\sigma/d\Omega dE$ от энергии имеет вид ряда резких дельтаобразных пиков, отвечающих разрешенным конечным значениям энергии нейтронов.

Такая структура позволяет выделить однофононные процессы среди всех остальных членов в многофононном разложении S или в сечении рассеяния, поскольку можно показать, что все члены, кроме однофононных, представляют собой относительно медленно меняющиеся функции конечной энергии нейтронов. Отметим, что интенсивность однофононных пиков модулируется тем же фактором Дебая — Валлера, который уменьшает интенсивность брэгговских пиков. Отметим также наличие множителя $[\mathbf{q}\cdot\boldsymbol{\varepsilon}_s(\mathbf{q})]^2$, который позволяет получить информацию о векторах поляризации фононов. И наконец, множители, зависящие от температуры, $n_s(\mathbf{q})$ и $1 + n_s(\mathbf{q})$ обусловлены соответственно процессами, в которых испускаются или поглощаются фононы. Эти множители, типичные для процессов, отвечающих испусканию или поглощению бозе-эйнштейновских частиц, указывают на то (представляющееся довольно разумным) обстоятельство, что при очень низких температурах процессы с испусканием фононов должны быть доминирующими (когда они допускаются законами сохранения).

РАССМОТРЕНИЕ РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

Если не принимать во внимание множитель $(p'/p)\,a^2$, характерный для динамики нейтронов, то выражение для сечения неупругого рассеяния рентгеновских лучей имеет в точности такой же вид, как и (О.14). Однако обычно разрешение оказывается недостаточным для того, чтобы выделить малые (по сравнению с энергией рентгеновских лучей) изменения энергии, происходящие

---

[1]) Здесь так же, как и в формуле (23.10), $n_s(\mathbf{q})$ — бозе-эйнштейновская функция распределения для фононов s-й моды с волновым вектором $\mathbf{q}$ и энергией $\hbar\omega_s(\mathbf{q})$.

при однофононных процессах; фактически поэтому приходится интегрировать сечение рассеяния по всем конечным энергиям:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \sim \int d\omega S(\mathbf{q}, \omega) \sim e^{-2W} \sum_{\mathbf{R}} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}} \exp\langle[\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(0)][\mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(\mathbf{R})]\rangle. \qquad (O.26)$$

Этот результат легко связать с проведенным нами в гл. 6 рассмотрением рассеяния рентгеновских лучей, которое основывалось на статической модели кристаллической решетки. В гл. 6 мы показали, что рассеяние рентгеновских лучей в моноатомной решетке Бравэ определяется множителем

$$\Big|\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{R}}\Big|^2. \qquad (O.27)$$

Формула (О.26) является обобщением этого результата на случай, когда ионы могут смещаться из своих положений равновесия, в результате чего $\mathbf{R}$ заменяется на $\mathbf{R} + \mathbf{u}(\mathbf{R})$ и необходимо рассматривать температурные средние по ионным конфигурациям.

Если разложить (О.26) в ряд по числу фононов, то интегралы по частотам в отдельных членах этого ряда будут такими же, как в многофононном разложении для нейтронов. Бесфононные члены в данном случае описывают брэгговские пики, интенсивность которых уменьшена за счет фактора Дебая — Валлера (в нашем рассмотрении в гл. 6 мы не касались вопроса об интенсивности брэгговских пиков). Однофононный член приводит к сечению рассеяния, пропорциональному величине

$$\int d\omega S_{(1)}(\mathbf{q}, \omega) = e^{-2W} \sum_{s} \frac{\hbar}{2M\omega_s(\mathbf{q})} (\mathbf{q}\cdot\boldsymbol{\varepsilon}_s(\mathbf{q}))^2 \operatorname{cth} \tfrac{1}{2}\beta\hbar\omega_s(\mathbf{q}). \qquad (O.28)$$

где $\mathbf{q}$ — изменение волнового вектора для рентгеновских лучей. Поскольку изменение энергии фотона исчезающе мало, $\mathbf{q}$ полностью определяется энергией падающих рентгеновских лучей и направлением наблюдения. Вклады в (О.28), обусловленные различными ветвями фононного спектра, можно разделить, проделав эксперимент при различных значениях $\mathbf{q}$, отличающихся на векторы обратной решетки. Однако основная проблема заключается в том, чтобы отличить вклад в (О.28) однофононных процессов в полное сечение рассеяния от вкладов, связанных с многофононными членами, поскольку характерная структура однофононных членов обусловлена только особенностями их энергетической зависимости, которые теряются при интегрировании по ω. На практике не остается ничего лучшего, как попытаться оценить многофононный вклад с помощью общего соотношения (О.26). Другой способ заключается в том, что измерения производятся при столь низких температурах и столь малых передачах импульса q, что разложение (О.19) становится быстро сходящимся. Если бы кристаллы были строго классическими, это всегда можно было бы осуществить, поскольку отклонения ионов от равновесных положений постепенно обращались бы в нуль при $T \to 0$. Однако, к сожалению, нулевые колебания ионов имеют место и при $T = 0$; следовательно, быстрота сходимости многофононного ряда ограничивается самой природой кристалла.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Park D.*, Introduction to the Quantum Theory, McGraw-Hill, New York, 1964.
2. *Mermin N. D.*, J. Math. Phys., 7, 1038 (1966).

П

АНГАРМОНИЧЕСКИЕ ЧЛЕНЫ И n-ФОНОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Ангармонический член n-го порядка по смещениям ионов $\mathbf{u}$, согласно (М.14), можно выразить через операторы рождения и уничтожения a и $a^\dagger$ для нормальной моды колебаний. Такой член записывается через линейные комбинации произведений, включающих в себя m операторов уничтожения $a_{\mathbf{k}_1 s_1}$, . . ., . . ., $a_{\mathbf{k}_m s_m}$ и $n-m$ операторов рождения $a^\dagger_{\mathbf{k}_{m+1} s_{m+1}}$, . . ., $a^\dagger_{\mathbf{k}_n s_n}$ $(0 \leqslant m \leqslant n)$. Каждое такое произведение, действуя на состояние, характеризуемое определенным набором фононных чисел заполнения, приводит к появлению состояния, в котором все $n_{\mathbf{k}s}$ остаются прежними, с тем только исключением, что при $\mathbf{k}s = \mathbf{k}_1 s_1$, . . ., $\mathbf{k}_m s_m$ они уменьшаются на единицу, а при $\mathbf{k}s = \mathbf{k}_{m+1} s_{m+1}$, . . ., . . ., $\mathbf{k}_n s_n$ увеличиваются на единицу. Таким образом, ангармонический член n-го порядка имеет неисчезающие матричные элементы только между состояниями, в которых ровно n чисел заполнения оказываются различными [1]).

---

[1]) У подавляющего большинства слагаемых в разложении любого ангармонического члена все $\mathbf{k}_i s_i$ будут различными, если только мы не имеем дело с кристаллом микроскопически малых размеров. Члены, в которых числа заполнения для данной нормальной моды изменяются на два и более, вносят в случае большого кристалла пренебрежимо малый вклад.

ВЫЧИСЛЕНИЕ g-ФАКТОРА ЛАНДЕ

Умножим скалярно обе части равенства (31.34) на вектор $\langle JLSJ'_z \mid \mathsf{J} \mid\mid JLSJ_z\rangle$ и возьмем сумму по J'_z при фиксированном J. Поскольку матричные элементы оператора J между состояниями с отличающимися значениями J обращаются в нуль, мы можем просуммировать по всем состояниям, отвечающим фиксированным L и S, которые образуют $(2L+1)(2S+1)$-мерное пространство. Отметив это, можно использовать соотношение полноты

$$\sum_{JJ'_z} |JLSJ'_z\rangle\langle JLSJ'_z| = 1, \tag{P.1}$$

чтобы заменить суммы произведений матричных элементов на матричные элементы оператора произведения

$$\langle JLSJ_z \mid (\mathsf{L} + g_0\mathsf{S})\cdot\mathsf{J} \mid JLSJ_z\rangle = g(JLS)\langle JLSJ_z \mid \mathsf{J}^2 \mid JLSJ_z\rangle. \tag{P.2}$$

Теперь заметим просто, что операторные равенства

$$\mathsf{S}^2 = (\mathsf{J}-\mathsf{L})^2 = \mathsf{J}^2 + \mathsf{L}^2 - 2\mathsf{L}\cdot\mathsf{J},$$
$$\mathsf{L}^2 = (\mathsf{J}-\mathsf{S})^2 = \mathsf{J}^2 + \mathsf{S}^2 - 2\mathsf{S}\cdot\mathsf{J},$$
$$\langle JLSJ_z \mid \begin{Bmatrix}\mathsf{J}^2\\ \mathsf{L}^2\\ \mathsf{S}^2\end{Bmatrix} \mid JLSJ_z\rangle = \begin{Bmatrix}J(J+1)\\ L(L+1)\\ S(S+1)\end{Bmatrix} \tag{P.3}$$

позволяют вычислить матричные элементы в (P.2). При этом получаем равенство

$$g(JLS)J(J+1) = \langle JLSJ_z \mid (\mathsf{L}\cdot\mathsf{J}) \mid JLSJ_z\rangle + g_0\langle JLSJ_z \mid (\mathsf{S}\cdot\mathsf{J}) \mid JLSJ_z\rangle =$$
$$= \tfrac{1}{2}[J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)] +$$
$$+ \tfrac{g_0}{2}[J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)], \tag{P.4}$$

которое эквивалентно приведенной в тексте формуле (31.37).

ВАЖНЕЙШИЕ ТАБЛИЦЫ

Ниже приведен список наиболее важных таблиц, содержащих экспериментальные данные [1]) и теоретические результаты. Чтобы помочь читателю в отыскании нужной ему таблицы, мы разделили их на несколько больших групп. Теоретические результаты содержатся лишь в таблицах, перечисленных в разделе с соответствующим названием; данные для магнитных и сверхпроводящих металлов находятся не в разделе «Металлы», а в разделах «Магнетизм» и «Сверхпроводимость». Точные значения фундаментальных постоянных приведены на форзаце в конце книги и в т. 1 на стр. 371.

Теоретические результаты

Некубические кристаллографические точечные группы т. 1, стр. 130
Кубические кристаллографические точечные группы т. 1, стр. 129
Сравнение свойств зоммерфельдовских и блоховских электронов т. 1, стр. 217
Сравнение общего описания столкновений с их описанием в приближении времени релаксации т. 1, стр. 318
Решеточные суммы обратных n-х степеней для кубических решеток Бравэ т. 2, стр. 31
Постоянные Маделунга для некоторых кубических кристаллических структур т. 2, стр. 36
Числа независимых упругих постоянных для семи кристаллических систем т. 2, стр. 74
Значения дебаевской удельной теплоемкости т. 2, стр. 88
Сравнение фононов и фотонов т. 2, стр. 94
Сравнение газа молекул и газа фононов т. 2, стр. 134
Характерные длины в p — n-переходе т. 2, стр. 226
Основные состояния ионов с частично заполненными d- или f-оболочками т. 2, стр. 267
Сравнение критической температуры, найденной в приближении молекулярного поля, с точным значением для нескольких моделей Изинга т. 2, стр. 331
Главные численные формулы теории свободных электронов т. 1, стр. 371

Кристаллическая структура

Элементы с гранецентрированной кубической структурой т. 1, стр. 82
Элементы с объемноцентрированной кубической структурой т. 1, стр. 82
Элементы с тригональной (ромбоэдрической) структурой т. 1, стр. 135
Элементы с тетрагональной структурой т. 1, стр. 135

---

[1]) Данные в таблицах должны лишь помочь читателю составить представление о порядках величин и соотношениях между величинами. Поэтому обычно мы ограничиваемся указанием численных значений с точностью до одной-двух значащих цифр и не стремимся привести наиболее точные значения. Читатели, для которых точность данных имеет принципиальное значение, должны обращаться непосредственно к цитированным источникам.

Элементы с гексагональной плотноупакованной структурой т. 1, стр. 89
Элементы со структурой алмаза т. 1, стр 88
Некоторые химические соединения со структурой хлорида натрия т. 1, стр. 92
Некоторые химические соединения со структурой хлорида цезия т. 1, стр. 92
Некоторые химические соединения со структурой цинковой обманки т. 1, стр. 93

Металлы

Плотность свободных электронов и отношение r_s/a_0 т. 1, стр. 20
Удельное электросопротивление т. 1, стр. 24
Типичные времена релаксации т. 1, стр. 25
Теплопроводность т. 1, стр. 36
Энергия, температура, волновые векторы и скорости Ферми т. 1, стр. 51
Модули всестороннего сжатия т. 1, стр. 53
Низкотемпературная удельная теплоемкость т. 1, стр. 62
Работа выхода т. 1, стр. 364
Упругие постоянные т. 2. стр. 75
Температура Дебая т. 2, стр. 88
Коэффициент линейного расширения т. 2, стр. 123

Диэлектрики и полупроводники

Ионные радиусы для щелочно-галоидных соединений т. 2, стр. 17
Ионные радиусы для соединений типа $A_{II}B_{VI}$ т. 2, стр. 18
Постоянные решетки для некоторых соединений типа $A_{III}B_{V}$ т. 2, стр. 19
Сравнение радиусов металлических ионов с расстояниями между ближайшими соседями в металле т. 2, стр. 23
Когезионная энергия щелочно-галоидных кристаллов т. 2, стр. 36
Модуль всестороннего сжатия щелочно-галоидных кристаллов т. 2, стр. 38
Температура Дебая некоторых щелочно-галоидных кристаллов т. 2, стр. 87
Параметр Грюнайзена и коэффициент линейного расширения некоторых щелочно-галоидных кристаллов т. 2, стр. 122
Атомная поляризуемость атомов инертных газов и ионов щелочных металлов и галогенов т. 2, стр. 168
Статическая и оптическая диэлектрическая проницаемость и частоты поперечных оптических фононов для щелочно-галоидных кристаллов т. 2, стр. 176
Параметры потенциала Леннарда-Джонса для инертных газов т. 2, стр. 29
Постоянная решетки, когезионная энергия и модуль всестороннего сжатия твердых инертных газов т. 2, стр. 32
Параметр де Бура для инертных газов т. 2, стр. 42
Упругие постоянные т. 2, стр. 75
Температура Дебая т. 2, стр. 87, 88
Статическая диэлектрическая проницаемость ковалентных и ковалентно-ионных кристаллов т. 2, стр. 177
Сегнетоэлектрические кристаллы т. 2, стр. 180
Ширина запрещенной зоны полупроводников т. 2, стр. 188
Примесные уровни в кремнии и германии т. 2, стр. 203

Магнетизм

Молярная восприимчивость атомов инертных газов и ионов в щелочно-галоидных соединениях т. 2, стр. 264
Значения эффективного числа магнетонов Бора для редкоземельных ионов т. 2, стр. 273
Значения эффективного числа магнетонов Бора для ионов группы железа т. 2, стр. 274
Восприимчивость Паули щелочных металлов т. 2, стр. 279
Локальные моменты атомов в малолегированных сплавах т. 2, стр. 301
Критическая температура и намагниченность насыщения ферромагнетиков т. 2, стр. 311
Критическая температура и намагниченность насыщения ферримагнетиков т. 2, стр. 311
Критическая температура антиферромагнетиков т. 2, стр. 311

Сверхпроводимость

Сверхпроводящие элементы т. 2, стр. 341
Критическая температура и критическое поле для сверхпроводящих элементов т. 2, стр. 343
Ширина энергетической щели для некоторых сверхпроводящих элементов т. 2, стр. 359
Скачок теплоемкости для ряда сверхпроводящих элементов т. 2, стр. 361

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ[1]

Адиабатическое приближение
  аналитическое обоснование II 155 (с)
  в металлах II 139
Адиабатическое размагничивание II 275—277
Акустические моды II 64—66
  и оптические моды II 64, 65
  и полиатомные базисы II 66.
  См. также Колебания решетки; Фононы
Акцепторные примеси II 199. *См. также* *p* — *n*-переход; Полупроводники; Примеси в полупроводниках
Аморфные твердые тела I 74
  аномальные тепловые свойства II 133 (с)
  дифракция рентгеновских лучей I 104 (с)
Ангармонические члены II 50, 115—137
  и второй звук II 133—135
  и мягкие моды II 181
  и параметр Грюнайзена II 136
  и процессы переброса II 129—132
  и рассеяние фононов II 124—126
  и резонансная линия, соответствующая остаточным лучам II 176
  и сохранение квазиимпульса II 126
  и тепловое расширение II 117—120, 122, 123
  и теплоемкость при высоких температурах II, 57, 82, 83
  и теплопроводность II 123—133
  и термодинамические свойства II 117—120
  и упругие постоянные II 116
  и *n*-фононные процессы II 387
  и ширина однофононных максимумов II 104—106
  кубические члены и законы сохранения II 117, 136, 137
  — — и нестабильность, обусловленная ими, II, 117, 136
  — — и переходы, происходящие благодаря им, II 125, 126
Анион II 12
Аномальный скин-эффект I 278
Антипод центра окраски II 242
Антисвязывающие состояния II 293 (с)
Антистоксова компонента II 209
Антиферромагнетизм II 286, 309—311
  восприимчивость II, 315, 332 (с)
  в модели Гейзенберга II 317, 318
  в модели Хаббарда II 300
  одномерная цепочка (решение Бете) II 318
  свободных электронов II 299 (с)
  теория молекулярного поля II 332 (с), 338
  энергия основного состояния II 317, 337
Аппроксиманты Паде II 326 (с)
Атомные плоскости I 99—103
  индексы Миллера I 101—103
  семейства I 100
  соглашение об обозначениях I 102, 103
  соответствие с векторами обратной решетки I 99—101
Атомный гамильтониан I 182, 185 (с)
Атомный форм-фактор I 116

Базис II 87
Базоцентрированная ромбическая решетка Бравэ II 125
Бесщелевая сверхпроводимость II 341 (с)
Благородные металлы I 287—292
  дырочные орбиты в них I 291
  зонная структура и поверхность Ферми I 53
  коэффициент Холла I 30
  магнетосопротивление I 71, 292
  модуль всестороннего сжатия
  оптические свойства I 297, 298
  постоянная решетки I 82
  теплоемкость I 62
Ближайший сосед I 83
Блоховская стенка II 334—336
Блоховские функции *s*- и *p*-типа в приближении почти свободных электронов I 165, 166
Блоховские электроны
  в одномерном случае I 152—156
  волновой вектор I 143—147
  в постоянном электрическом поле I 227
  динамика I 216—244
  дырки I 228—232
  и свободные электроны I 216
  на поверхностях I 366—370
  орбиты в магнитном поле I 232—237
  — — — — квантование I 271—273
  — — — — период I 236
  отсутствие столкновений со статической решеткой I 218, II 47
  плотность уровней I 149—152

[1]) Римскими цифрами обозначен номер тома, арабскими — номер страницы, буква (с) рядом с номером страницы означает, что соответствующий термин приведен в сноске.—*Прим. перев.*

скорость I 147, 379, 380
теорема об эффективной массе I 379, 380
s-типа и *p*-типа I 165
эффективная масса (динамическая) I 231, 232
См. также Запрещенная зона; Зонная структура; Метод сильной связи; Плотность уровней; Поверхность Ферми; Полуклассическая модель; Приближение почти свободных электронов; Эффективная масса
Бозе-газ, идеальный II 81
Бозе — Эйнштейна конденсация I 51 (с)
Борна — Кармана граничное условие. *См.* Граничные условия
Боровский радиус I 79
для примесного уровня в полупроводнике II 201
точное численное значение I 371
Бриллюэновское рассеяние II 49, 108—111
классическая картина II 108—111
стоксовы и антистоксовы компоненты II 109
Брэгговские максимумы (пики) I 105
и магнитные пики II 312, 313
и фактор Дебая — Валлера II 385, 386
при бесфононном рассеянии II 100
Брэгговские плоскости I 107, 108
и почти свободные электроны I 162—166
Брэгговское отражение I 108, 109
— — порядок I 106

Вакансии II 233, 234. *См. также* Дефекты в кристаллах
Валентные зоны I 155
в металлах I 197
волновые функции I 197—199
— — сравнение с волновыми функциями ионного остова I 198
в полупроводниках II 185
Валентные электроны I 18
и фундаментальные трудности в модели свободных электронов I 72
разрешение трудностей I 226
Вандерваальсовские силы *см.* Флуктуационно-дипольные силы
Вариационный принцип для уравнения Больцмана I 327, 328
— — для уравнения Шредингера с периодическим потенциалом I 383, 384
Взаимодействие *см.* Дальнодействующее взаимодействие; Дипольное магнитное взаимодействие; Ион-ионное взаимодействие; Магнитное взаимодействие; Электрон-ионное взаимодействие; Электрон-фононное взаимодействие; Электрон-электронное взаимодействие
Вектор Бюргерса II 250—252
Векторный потенциал в полуклассических уравнениях движения I 385
— — и магнетизм электронов II 261
Верхнее критическое поле II 346
Вигнеровский кристалл II 299
Винтовая дислокация II 249, 250. *См. также* Дислокации
Винтовая ось I 121 (с), 134
Вихревые линии в сверхпроводниках II 347, 348
и квант магнитного потока II 348 (с)
и теория Гинзбурга — Ландау II 363 (с)
Волновой вектор Ферми I 49, 51
выраженный через r_s I 49
и электронная плотность в приближении свободных электронов I 49
соотношение с дебаевским волновым вектором II 86 (с)
Волновые векторы, их плотность I 48, 143
Волновые пакеты фононные II 124
— — электронные I 219, 220
Волновые функции электронов в атоме и межатомное расстояние I 181, II 6
Волны спиновой плотности II 299
Восприимчивость магнитная II 260
антиферромагнетиков II 315
атомная II 261—265, 268—270
атомов инертных газов II 264
в приближении молекулярного поля (закон Кюри — Вейсса) II 332
высокотемпературная (в модели Гейзенберга) II 323—326
— и вычисление критической температуры II 326
диамагнитная Ландау II 280, 282
диамагнитная Лармора II 263—265
Ланжевена II 264 (с)
ионов в щелочно-галоидных соединениях II 264
ионов с частично заполненными оболочками II 268—270
молярная II 264
особенность при T_c II 315
парамагнитная Паули *см.* Парамагнетизм
Время между столкновениями *см.* Время релаксации
Время рекомбинации II 223
Время релаксации I 21
выраженное через удельное сопротивление I 23
для изотропного упругого рассеяния электронов на примесях I 326
для фононов II 126—131
— — в процессах переброса и нормальных процессах II 135
для электрон-фононного рассеяния II 151
для электрон-электронного рассеяния I 346—348
зависящее от координат I 250 (с)
— — — в полупроводниках II 221, 223
и вероятность столкновения I 316
и распределение Пуассона I 40, 41
Вронскиан I 154
Второй звук II 133—135
Выпрямляющее действие p — n-перехода II 217—220, 225—230
Вырожденные полупроводники II 195; *см. также* Полупроводники

Газ классический
распространение звука в нем II 134, 135
сравнение с газом фононов II 128 (с), 131 (с), 134
— — электронами в невырожденных полупроводниках II 207, 208
Газ электронов *см.* Приближение свободных электронов; Электронный газ
Гальваномагнитные эффекты *см.* Магнетосопротивление; Эффект Холла
Гармонический осциллятор (квантовый) II 371
Гармоническое приближение II 52, 53, 115
динамический структурный фактор в этом приближении II 383—385
его недостаточность II 115, 116
и бесконечная теплопроводность II 124
и зависимость частот нормальных колебаний от объема II 118, 119
используемое для описания колебаний решетки II 50—78
и теория теплоемкости II 79—96
квантовая теория II 371—374
отличие от предположения о малой амплитуде колебаний II 115
форма в случае парного потенциала II 53
энергетические уровни N-ионного кристалла II 80.
См. также Ангармонические члены; Колебания решетки; Фононы
Гексагональная кристаллическая система I 126, 127
Гексагональная плотноупакованная структура I 86—91
и гранецентрированная кубическая решетка Бравэ I 90
и плотная упаковка сфер I 90
и почти свободные электроны I 173—175, 299, 300
отношение c/a I 89, 90
спин-орбитальное взаимодействие в ней I 175, 299
структурный фактор I 117, 118
элементы с этой структурой I 89.
См. также Простая гексагональная решетка Бравэ
Гелий твердый
давление кристаллизации (при $T = 0$) II 28 (с)
и гармоническое приближение II 53
и предположение о малой амплитуде колебаний II 115, 117
и рассеяние нейтронов (в He^3) II 97
и теория квантовых кристаллов II 51 (с)
Геликоны I 41, 42
Генерация носителей тока II 223. *См. также* Полупроводники
Геометрический структурный фактор *см.* Структурный фактор
Гибридизация I 185
Гистерезис (магнитный) II 335
Глубина проникновения II 353. *См. также* Сверхпроводимость; Уравнение Лондонов
«Голые» ионы II 142
Гранецентрированная кубическая решетка Бравэ I 81, 82
зоны Бриллюэна выше первой I 169
p-зоны в методе сильной связи I 193
s-зоны в методе сильной связи I 186—188
и гексагональная плотноупакованная структура I 90, 91
и плотная упаковка сфер I 91
координационное число I 83
основные векторы I 81
основные векторы обратной решетки I 97, 98
первая зона Бриллюэна I 99
— — — обозначения точек высокой симметрии I 188
поверхность Ферми в приближении свободных электронов I 171, 172
решетка, обратная к ней I 97
решеточные суммы II 30, 31
связь с центрированной тетрагональной решеткой I 124
упаковочный множитель I 94
уровни свободных электронов в ней I 167
условная ячейка I 85
элементы с этой решеткой I 82
ячейка Вигнера — Зейтца I 86
Гранецентрированная ромбическая решетка I 125
Граница зерен II 253
Граница кручения II 255
Граничные условия I 46
Борна — Кармана (периодические) для блоховских электронов I 142
— — в методе сильной связи I 183 (с)
— — для линейной цепочки II 59
— — для свободных электронов I 46
— — для спиновых волн II 319 (с)
для газа свободных электронов I 46
на поверхностях I 368
Группа *см.* Пространственные группы; Точечные группы

Дальнодействующее взаимодействие
и колебания решетки II 68 (с), 76
— — — в ионных кристаллах II 170—173
— — — в металлах II 139
и работа выхода I 354
и решеточные суммы II 34—37.
См. также Кулоновский потенциал
Двойникование II 250 (с), 254
Двойной слой на поверхности I 357, 358
Двоякопреломляющие кристаллы I 390
Двухвалентные металлы I 298—300
Двухжидкостная модель II 351
Дебаевская температура (Θ_D)
для некоторых элементов II 88
зависимость от температуры II 87, 88
щелочно-галоидных кристаллов II 87
Дебаевская частота ω_D II 86
— — сравнение с энергией Ферми II 155
Дебаевский волновой вектор (k_D) II 85, 86
— — — соотношение с фермиевским волновым вектором II 86 (с)

Де-Бройля длина волны I 47
— — — численная связь с энергией электронов I 365
Дельта-символ Кронекера I 96
Дефекты в кристаллах II 233—25$_8$
границы зерен, II 255
двумерные II 233, 254, 255
дефекты упаковки II 254
дислокации II 247—255
и проводимость ионных кристаллов II 238, 239
и процесс намагничивания II 335
и центры окраски II 239—243
как рассеивающие центры I 218, 314
магнитные примеси II 302—304
отжиг II 238
смешанные, Френкеля и Шоттки II 256
термодинамика линейных и двумерных дефектов II 237, 238
термодинамика точечных дефектов (Френкеля, Шоттки или смешанных) II 234—238, 256
точечные, линейные и двумерные II 233
Френкеля II 237
Шоттки II 234
См. также Дислокации; Центры окраски
Деформационное упрочнение II 253
Деформационный двойник II 254
Джоулево тепло I 41, 254 (с)
Диамагнетизм
атомный (ларморовский) II 263—268
— в ионных кристаллах II 264
— в твердых инертных газах II 264
— сравнение с магнетизмом электронов проводимости в металлах II 284
— — с парамагнетизмом, описываемым законом Кюри II 284.
в легированных полупроводниках II 282
идеальный (эффект Мейснера) II 342, 345, 353
Ландау II 280
См. также Восприимчивость; Эффект де Гааза — ван Альфена
Динамика решетки *см.* Колебания решетки
Динамическая матрица II 67
для кристалла с г. ц. к. решеткой II 77—78
симметрия II 66, 67
Динамический структурный фактор II 383
— — — в гармоническом приближении II 383—385
Дипольное магнитное взаимодействие II 288
и обменное (кулоновское) взаимодействие I 287, 288, 295
и образование доменов II 333—336
размагничивающий фактор II 337
Дипольный момент (электрический) *см.* Пироэлектрические кристаллы; Поляризуемость; Сегнетоэлектричество
Дислокации II 233, 247—255
вектор Бюргерса II 250—252
винтовые II 249, 250
в общем случае II 250—252
и границы зерен II 255
и двойникование II 254
и дефекты упаковки II 254, 255
и деформационное упрочнение II 253
и прочность кристаллов II 252, 253
и рост кристаллов II 253, 254
и скольжение II 249, 250
краевые II 249
наблюдение II 254
плотность II 249
упругая энергия II 258.
См. также Дефекты в кристаллах.
Дисперсионная кривая II 61
для линейной цепочки с базисом II 63—65
для моноатомной линейной цепочки со взаимодействием между ближайшими соседями II 60—62
— — — — со взаимодействием между m ближайшими соседями II 76
для трехмерной моноатомной решетки Бравэ II 69
для трехмерной решетки с базисом II 71.
См. также Колебания решетки; Фононы
Дисперсионные соотношения (Крамерса — Кронига) I 392
Дифракция рентгеновских лучей I 105—109, II 385, 386
атомный форм-фактор I 116
брэгговские максимумы I 105
брэгговское отражение I 109
влияние колебаний решетки II 49, 386
диффузный фон I 104 (с)
и фононный спектр II 108
как рассеяние частиц II 100, 386
комптоновский фон II 108
метод вращающегося кристалла I 110, 111
метод Лауэ I 110, 111
механизм почти упругого рассеяния I 106 (с)
порошковый метод (метод Дебая — Шеррера) I 111
построение Эвальда I 109
структурный фактор I 113—116
условие Брэгга I 105
фактор Дебая — Валлера II 114, 386
формулировка Брэгга I 105, 106
формулировка Лауэ I 106—108
эквивалентность формулировок Брэгга и Лауэ I 108, 109
Дифракция электронов I 364—366
Диффузионная область (в p — n-переходе) II 225—229
Диффузионные длины II 224, 225
Диффузионный ток II 221
Диэлектрики, отличие от металлов I 72, 226, 227, II 184
— — от полупроводников II 185
Диэлектрическая проницаемость
и коэффициент отражения I 392
ионных кристаллов II 172—174
и оптические моды I 172, 173
и показатель преломления II 157
и проводимость I 390—392
квантовомеханическая форма I 393
ковалентных кристаллов II 177
металла I 33, II 141—144
полупроводников II 200, 201
при высоких частотах II 170

Диэлектрическая проницаемость
сегнетоэлектриков II 181
соотношение Клаузиуса — Моссотти II 166
соотношение Лиддана — Сакса — Теллера II 171, 172
щелочно-галоидных кристаллов II 176
электронного газа I 338—343
— — по Друде I 33
— — по Линдхарду I 342, 343
— — по Томасу — Ферми I 341.
См. также Поляризуемость
Длина когерентности в сверхпроводниках II 352 (с)
— — и размер куперовской пары II 356
Длина рассеяния II 381
Длина свободного пробега в металлах I 24
— — — выраженная через удельное сопротивление I 65. *См. также* Время релаксации
Домены I 333—336
блоховская доменная стенка II 334, 335
дипольная энергия II 333—335
энергия анизотропии II 335, 336
Донорные примеси II 199. *См. также* p — n-переход; Примеси в полупроводниках; Полупроводники
Доплеровский сдвиг частоты рассеянных волн II 112
Дрейфовая скорость во взаимно перпендикулярных электрическом и магнитном полях I 236
Дрейфовый ток II 221
— член I 319
Дырки I 228—232
и проводимость полупроводников II 185
и статическая проводимость I 252
и термо-э. д. с. I 259
и эффект Холла I 239—240
эффективная масса I 232.
См. также Полуклассическая модель; Полупроводники
Дырочная поверхность I 171
— — в алюминии I 302
— — в свинце I 304
Дырочные орбиты I 233
— — в благородных металлах I 291

Единица Дебая (для дипольного момента) II 183

Жидкий He^3 и триплетное спаривание II 356

Задача многих тел I 331
Закон Блоха $T^{3/2}$ II 322
— — T^5 II 152
Закон Видемана — Франца I 35, 36
в классической теории I 38
в полуклассической модели I 256, 257
в теории свободных электронов I 66
неприменимость в случае неупругого рассеяния I 323
случайный успех I 38, 66
См. также Теплопроводность металлов; Число Лоренца
Закон Грюнайзена *см.* Закон Блоха T^5
Закон Дебая II 85. *См. также* Теплоемкость (решеточная)
Закон действующих масс II 197
Закон Дюлонга и Пти II 54—58
и катастрофа Рэлея — Джинса II 94
квантовые поправки при высоких температурах II 82, 95
нарушение II 57, 58.
См. также Теплоемкость решеточная
Закон излучения Планка II 95
Закон Кюри II 270—272, 284, 325
для свободных ионов и твердых тел II 272—275
и эффективное число магнетонов Бора II 272, 273
поправки к нему II 323—326.
См. также Восприимчивость
Закон Кюри — Вейсса II 326 (с), 332
Закон Ома I 22, 23
Закон равнораспределения энергии I 24
Закон Стефана — Больцмана II 95
Закон Фика II 221 (с)
Закон Фурье I 36
Законы сохранения и приближение времени релаксации I 326, 327
Замораживание орбитального момента II 273
Запрещенная зона I 148
в диэлектриках II 184
в одномерном случае I 155
в полупроводниках II 185
— — измерение II 188—190
— — температурная зависимость II 189, 190
на брэгговских плоскостях I 167, 168
Заряд Зигетти II 173
Заряд электрона, соглашение о знаке I 18 (с)
Затухание ультразвука в сверхпроводниках II 350, 351
— — и поверхность Ферми II 275—277
Зеркальная плоскость I 131
Зеркальное отражение I 105 (с)
Зеркально-поворотная ось I 129
Звук
в классическом газе II 133—135
в металлах II 138—141
— — затухание и поверхность Ферми I 275—277
— — и сверхпроводимость II 350—351
второй II 133—135
и механика сплошной среды II 140 (с)
как длинноволновый предел колебаний решетки II 69
соотношение Бома — Ставера для скорости звука в металлах II 141.
См. также Теория упругости
Зона *см.* Зона Бриллюэна; Зона Джонса; Схема повторяющихся зон; Схема приведенных зон; Схема расширенных зон

Зона Бриллюэна первая I 98, 99
для гранецентрированной и объемноцентрированной решеток I 99
и схема приведенных зон I 149
Зона Джонса I 175
Зона проводимости в металлах I 226
— — в полупроводниках II 184
Зонная структура I 147
вычисление I 195—214
метод ортогонализованных плоских волн (ОПВ) I 209—211
— присоединенных плоских волн (ППВ) I 204—207
— псевдопотенциала I 211—213. *См. также* Приближение почти свободных электронов
— сильной связи I 186—188, 193, 194
— — — в некоторых металлах I 283—312
— — — — — полупроводниках II 190—193
— — — в одномерном случае I 152—155
— функций Грина (ККР) I 207—209
— ячеек I 199—204
и различие между диэлектриками и металлами I 226
и ферромагнетизм II 299 (с)
щелочно-галоидных кристаллов II 14
Зоны
заполненные I 224—227
сравнение с атомными уровнями I 186, 187
частично заполненные I 226
Зоны Бриллюэна выше первой I 169—172, 177—179
для гранецентрированной и объемноцентрированной кубических решеток I 169, 170
как элементарные ячейки I 169
квадратной решетки I 169—178
d-зоны I 185, 288, 289
p-зоны I 185, 193, 194
s-зоны I 185, 186—188
Интеграл Чамберса I 248 (с)
Интегралы перекрытия I 184 (с)
— — и ширина зоны I 188, 189
Инфракрасное поглощение в сверхпроводниках II 350
— — и резонансная линия, отвечающая остаточным лучам II 176
Ион-ионное взаимодействие «голое» и «одетое» II 139
Ионная плазменная частота в металлах II 139
Ионная проводимость II 238—239
Ионная связь II 11, 20
Ионные кристаллы II 9—11
A_IB_{VII} (щелочно-галоидные) II 12—15
$A_{II}B_{VI}$ II 17—19
$A_{II\ V}$ (промежуточные между ионными и ковалентными) II 19, 20
когезионная энергия II 33—39
коэффициент отражения II 175
модель деформируемых ионов II 54, 169, 172
оптические моды II 170—176
оптические свойства II 173—176
остаточные лучи II 176
постоянная Маделунга II 35, 36
проводимость II 238, 239
сравнение с ковалентными кристаллами II 20
устойчивость кристаллической структуры II 43.
См. также Ионные радиусы; Центры окраски; Щелочно-галоидные соединения
Ионные остовы II 5 (с). *См. также* Отталкивание между сердцевинами атомов или ионов; Электроны атомного остова
Ионные радиусы II 15
в соединениях типа $A_{II}B_{VI}$ II 15—19
для щелочно-галоидных соединений II 15—17
сравнение с половиной расстояния между ближайшими атомами в металлах II 23
Ионный микроскоп I 366, 367

Излучение черного тела II 94, 95
«Изображение заряда» и работа выхода I 359 (с)
Изотопический эффект II 353 (с)
Импульс Ферми I 49
Инверсионная ось I 129
Инверсия относительно точки I 120, 131
Индексы Миллера I 101, 102
— — в кубических кристаллах I 101
Инертные газы твердые II 21, 22, 28—33
диамагнитная восприимчивость II 264
нулевые колебания ионов II 31, 32
параметр де Бура II 42, 43
параметры Леннарда-Джонса II 29
поляризуемость II 168
теплоемкость II 56.
См. также Гелий твердый; Молекулярные кристаллы
«Карманы» электронные и/или дырочные I 172
Катастрофа Рэлея — Джинса II 94
Катион II 12
Квадрупольное взаимодействие в кристаллах с низкой симметрией I 355 (с)
Квазиимпульс
и векторный потенциал I 385
и импульс I 146, 222, II 99, 100, 375, 376
и межзонные переходы I 294
и оптические свойства полупроводников II 189, 190
и процессы переброса II 130
классическая точка зрения на закон сохранения II 111—113
общая теория II 375—380
оператор II 378

Квазиимпульс
сохранение при рассеянии нейтронов II 99, 100, 379, 380
— — фонон-фононном рассеянии II 126, 378, 379
— — электрон-фононном рассеянии II 150, 380
электронов I 146
См. также Процессы переброса
Квазихимический потенциал II 232
Квазичастицы (квазиэлектроны) I 348, 349
Квант магнитного потока II 348 (с), 364
Квантование орбит I 271—273
Квантовые кристаллы II 47 (с), 51 (с)
Квантовые эффекты в твердых инертных газах *см.* Нулевые колебания
Кинетическая теория газов в применении к металлам I 18—42
— — — — — к фононам II 127, 128, 133—135
Классический предел I 64—65
Ковалентная связь II 11, 21, 177
в металлах II 22
поляризуемость II 177
Ковалентные кристаллы II 7—9, 21
диэлектрическая проницаемость II 177
поляризуемость II 177
распределение электронного заряда II 8
с полупроводниковыми свойствами II 188, 189
сравнение с ионными кристаллами II 20
Ковалентные радиусы II 19 (с)
Когезионная энергия II 26—44
в ионных кристаллах II 33—39
в твердых инертных газах II 32
Когезия
в ковалентных кристаллах II 39, 40
в металлах, описываемых моделью свободных электронов II 40—44
в твердых инертных газах II 28—33
Колебания решетки
адиабатическое приближение II 53—54
акустическая ветвь II 64—65, 70, 71
взаимодействие излучения с ними II 97—114
в ионных кристаллах II 157, 170, 173
в металлах II 138—156
— — подробно записанный закон дисперсии II 155
— — соотношения Бома — Ставера II 141
в одномерной моноатомной решетке Бравэ II 58—62, 76
в одномерной решетке с базисом II 62—66, 76, 77
волновые пакеты, II 124
в случае трехмерной моноатомной решетки Бравэ I 66—70
в случае трехмерной решетки с базисом II 70, 71, 77, 78
гармоническое приближение II 50—53
дальнодействующее взаимодействие II 62 (с), 68 (с), 76
дебаевская модель спектра II 85—89, 92—94
динамическая матрица II 68
зависимость частот от объема II 118—121
и ангармонические эффекты II 50, 115—137
и дифракция рентгеновских лучей I 104 (с), 385—386
и диэлектрическая проницаемость металлов, II 141—144
и операторы рождения и уничтожения нормальных мод II 372
и рассеяние электронов I 218, 315, II 149—152
и теория упругости I 71—76
и тепловое расширение II 118—122
и теплоемкость II 54—58, 81—91
и теплопроводность II 123—133
и термо-э. д. с. I 259
и сверхпроводимость II 354
и электросопротивление I 315, II 48, 149—154
квазиимпульс II 111—113, 375—380
квантовая теория II 79, 80, 371—374
классическая теория II 50—78
краткий обзор основных физических следствий II 46—49
определение спектра с помощью рассеяния нейтронов II 97—107, 385
— — — — — рентгеновских лучей 385, 386
— — — — — света II 108—113
оптическая ветвь II 64, 65, 70, 71
особенности ван Хова II 92, 93
особенности Кона II 141
плотность нормальных мод II 92—94
плотность тепловой энергии II 81
поляризация II 68—70, 77, 372, 374
эйнштейновская модель спектра II 89—91, 93
См. также Ангармонические члены; Гармоническое приближение; Модель Дебая; Модель Эйнштейна; Поляризация; Фононы
Компенсированные металлы I 240
коэффициент Холла I 241, 243, 244
магнетосопротивление I 240, 243
Компоненты деформации II 74
Комптоновское рассеяние II 108
Контактная разность потенциалов I 359—361, 369
— — — метод измерения, предложенный Кельвином I 361.
См. также Работа выхода
Контактное (фермиевское, сверхтонкое) взаимодействие II 281 (с)
Концентрация носителей в полупроводниках II 194—199, 203—209
в неравновесном p— n-переходе II 218, 227
в несобственном полупроводнике II 198, 199
в равновесном p — n-переходе II 217
в собственном полупроводнике II 192, 193
генерация при тепловом возбуждении II 222
координатная зависимость II 229
неосновных II 215 (с), 219, 226 (с)
Координационное число I 83
Корреляционная длина II 329 (с)

Корреляционная энергия I 336. *См. также* Электрон-электронное взаимодействие
Косвенный обмен II 296—297
— — и редкоземельные металлы II 301 (с)
Коэрцитивная сила II 335—336
Коэффициент деполяризации II 164 (с)
Коэффициент диффузии II 221
Коэффициент отражения и действительная диэлектрическая проницаемость II 175
— — и комплексная диэлектрическая проницаемость I 392
Коэффициент Пельтье I 259
Коэффициент прохождения (при прохождении через барьер) I 153
Коэффициент Холла I 28
в двухзонной модели I 243
в сильных полях, полученный в полуклассической модели I 239
знак I 28, 29
квантовые осцилляции в сильном поле I 265
формула Друде I 29
Краевая дислокация II 249. *См. также* Дислокации
Крамерсовское вырождение II 275
Кристаллическая структура
алмаза I 86—88
белого олова I 135
вурцита II 18
гексагональная плотноупакованная I 88—90
определение с помощью рассеяния нейтронов II 100
— — — — рентгеновских лучей I 104
перовскита II 181
хлорида натрия I 91 ,92
хлорида цезия I 92
цинковой обманки I 88, 93
Кристаллические системы I 121—128
гексагональная I 126, 127
иерархия I 128
как точечные группы решетки Бравэ I 121, 123, 127, 128
количество I 121, 122, 127
кубическая I 123
моноклинная I 125, 126
ромбическая I 124, 125
тетрагональная I 123, 124
тригональная I 126
триклинная I 126
Кристаллографические точечные группы I 121, 127—132
количество I 130
кубические I 129
международные обозначения I 127—132
некубические I 130
обозначения Шенфлиса I 129—132
операции симметрии I 128—131
соотношение с кристаллическими системами I 127, 128.
См. также Кристаллические системы
Кристаллы, прочность II 252, 253
— рост II 252—254
Критическая температура магнитного перехода II 309, 316
в теории молекулярного поля и точные значения II 331
в ферромагнетике и величина дипольного взаимодействия II 288 (с)
для антиферромагнетиков II 311
для ферримагнетиков II 311
для ферромагнетиков II 311.
См. также Антиферромагнетизм; Магнитное упорядочение; Ферримагнетизм; Ферромагнетизм
Критическая температура сверхпроводящего перехода II 342
в магнитном поле II 342, 346
предсказания теории БКШ II 359.
См. также Сверхпроводимость
Критическая температура сегнетоэлектрического перехода II 179—181.
См. также Сегнетоэлектричество
Критическая точка II 316 (с), 326—329
гипотеза скейлинга II 327—329
— — вид корреляционной функции II 329 (с)
— — уравнение состояния II 328
критические показатели степени II 314—316
— — — в теории молекулярного поля II 338
— — — для двумерной модели Изинга II 327
теория молекулярного поля II 329—333, 338
Критический ток II 344
в цилиндрической проволоке II 369
эффект Силоби II 344
Критическое поле (H_c) II 343, 344, 346—348, 349
верхнее (H_{c2}) II 346—348
в сверхпроводниках 1-го рода II 346
в сверхпроводниках 2-го рода II 346—348
нижнее (H_{c1}) II 346, 347
связь со скачком теплоемкости II 368
связь со скрытой теплотой перехода II 368
См. также Сверхпроводимость; Эффект Мейснера
Кубическая кристаллическая система I 123
обозначения точечных групп I 132
связь с тригональной системой I 126.
См. также Гранецентрированная кубическая решетка Бравэ; Объемноцентрированная кубическая решетка Бравэ; Простая кубическая решетка Бравэ
Кулоновский потенциал
и ионная плазма II 139
и когезионная энергия ионных кристаллов II 33—37
и ограничения на концентрацию дефектов II 237
и оптические моды в ионных кристаллах II 170
и поверхностные эффекты I 353
и решеточные суммы II 34, 35
как «клей» для твердых тел II 10
постоянные Маделунга II 35, 36
фурье-образ I 333, 351, 352
экранированный I 341.

Кулоновский потенциал
См. также Дальнодействующее взаимодействие; Экранирование
Куперовские пары II 354—356
грубый расчет II 369
и бозоны II 355 (с)
размер II 355 (с), 356

Лазеры и определение фононного спектра II 108
Ларморовский диамагнетизм II 263—265
Легирование полупроводников II 210
Лед II 24
Линейная цепочка
двухатомная II 76, 77
и постоянная Грюнайзена II 136
моноатомная II 58—62
с базисом II 62—66
со взаимодействием между m ближайшими соседями II 76
Линейная комбинация атомных орбиталей (ЛКАО) *см.* Метод сильной связи
Линейные дефекты II 233. *См. также* Дефекты в кристаллах; Дислокации
Локализованные моменты II 300—304
и минимум электросопротивления II 302—304
критерий локализации II 301 (с)
Лондоновская глубина проникновения II 353

Магнетоакустический эффект II 275—277
Магнетон Бора II 261
эффективное число магнетонов Бора II 272—274
Магнетосопротивление I 28
благородных металлов I 71, 292
в двухзонной модели I 243, 244
в компенсированных металлах I 240, 243, 244
и открытые орбиты I 240—242
насыщение I 240
полуклассическая теория I 237—242
поперечное I 28 (с)
проблемы, связанные с теорией свободных электронов I 71
продольное I 28 (с)
теория Друде I 27—31
Магнитная анизотропия
и направления «легкого» и «трудного» намагничивания I 335 (с)
и образование доменов II 335
и спиновые волны II 322 (с), 338
и спиновый гамильтониан II 295
энергия I 335
Магнитная восприимчивость *см.* Восприимчивость
Магнитное взаимодействие II 286—307
в газе свободных электронов II 297—299
в двухэлектронной системе II 289—296, 304—306
дипольное *см.* Дипольное магнитное взаимодействие
и адиабатическое размагничивание II 276, 277
и зонная теория II 299 (с)
и локальные моменты II 300—304
и минимум электросопротивления II 302—304
и модель Хаббарда II 300
и правило Хунда II 265
и принцип Паули II 289
и спин-орбитальная связь II 288
электростатическая природа II 287—290.
См. также Дипольное магнитное взаимодействие; Магнитное упорядочение; Модель Гейзенберга; Спиновый гамильтониан
Магнитное охлаждение II 276, 277
Магнитное упорядочение II 287, 308—339
в модели Гейзенберга II 316—326
в модели Изинга II 327
и рассеяние нейтронов II 312, 313, 338
и теория молекулярного поля II 329—333
и ядерный магнитный резонанс II 314
критическая температура II 308
отсутствие в одно-и двумерной изотропной модели Гейзенберга II 322
поведение вблизи критической точки II 326—329 типы II 287, 309—311.
См. также Антиферромагнетизм; Восприимчивость; Критическая точка; Магнитное взаимодействие; Модель Гейзенберга; Теория молекулярного поля; Ферримагнетизм; Ферромагнетизм
Магнитные пики при рассеянии нейтронов II 312, 313
Магнитные примеси в нормальных металлах II 300—304
— — в сверхпроводниках II 341 (с)
Магнитные свойства сверхпроводников *см.* Критическое поле; Сверхпроводимость; Эффект Мейснера
Магнитные сплавы (разбавленные) II 300—302
Магнитный момент
ионов группы железа II 274
классическое определение II 283
локализованный II 300—302
редкоземельных ионов II 273
электронов II 261, 262
эффективное число магнетонов Бора II 272
эффективный II 270
ядерный II 281
См. также Восприимчивость
Магнитный пробой *см.* Пробой магнитный
Магнитострикция I 265
Магноны *см.* Спиновые волны
Макроскопические уравнения Максвелла в электростатическом случае II 158
Макроскопическое электрическое поле II 158
— — — однородно поляризованной сферы II 164, 182
Малоугловая граница зерен II 255
Мартенситное превращение I 94 283
Масса эффективная *см.* Эффективная масса

Междоузельные атомы II 233, 236. *См. также* Дефекты в кристаллах
Международные обозначения кристаллографических точечных групп I 131, 132
Межзонные переходы I 221
и диэлектрическая проницаемость I 393
и рекомбинация в полупроводниках II 223
и электропроводность I 254
непрямые I 294 (с)
порог II 294
прямые I 294 (с)
условие отсутствия в полуклассической модели I 222, 223, 387—389
Металлическая связь II 11, 20
Металлы, отличие от диэлектриков I 72, 226, 227, II 184
Металлы с «почти свободными электронами» («простые») I 157, 306, 307
Метод Борна — Оппенгеймера *см.* Адиабатическое приближение
Метод вращающегося кристалла I 110, 111
— — — построение Эвальда I 112
Метод Дебая — Шеррера (порошковый метод) I 111—113
— — — построение Эвальда I 112
Метод дифракции медленных электронов I 364—366
Метод Кельвина I 361, 362
Метод Корринги — Кона — Ростокера (ККР) (метод гриновских функций) I 207—209
— — — — сравнение с методом присоединенных плоских волн (ППВ) I 208
Метод Лауэ I 110
— — построение Эвальда I 111
Метод ортогонализованных плоских волн I (ОПВ) 209—211
в применении к некоторым металлам I 283—306
и приближение почти свободных электронов I 211
и псевдопотенциал I 211
Метод присоединенных плоских волн (ППВ) I 204—207
Метод псевдопотенциала I 211—213
сопоставление с методом ортогонализованных плоских волн I 211, 212
— с приближением почти свободных электронов I 211—213
Метод сильной связи I 180—194
аналогия с теорией колебаний решетки II 65 (с)
в решетках с базисом I 190
зоны *p*-типа I 193, 194
зоны *s*-типа I 186—188
и переход Мотта I 191
и переходные металлы I 306
и приближение почти свободных электронов I 184 (с)
несостоятельность 191, 309
учет спин-орбитальной связи I 190, 191
Метод Томаса — Ферми I 339—342
волновой вектор I 341—342
диэлектрическая проницаемость I 341
и метод Линдхарда I 339, 342, 343
нелинейный I 341
См. также Диэлектрическая проницаемость; Экранирование
Метод ячеек I 199—204
— — трудности I 202
Методы гриновских функций (в квантовой теории поля) I 331
и сверхпроводимость II 342
и теория ферми-жидкости I 349
и фононы в металлах II 145 (с)
и экранированное обменное взаимодействие I 344
Механический эквивалент теплоты II 56 (с)
Минимум электросопротивления II 302—304
Многогранник Вороного I 85 (с)
Многофононный фон II 104
Многофононные процессы и ангармонические члены II 387
Модель Андерсона II 302
Модель Гейзенберга II 294—296
анизотропная II 337, 338
высокотемпературная восприимчивость II 323—326
гамильтониан II 296
основное состояние антиферромагнетика II 317, 318, 337
— — ферромагнетика II 316, 317
отсутствие упорядочения в изотропных одномерном и двумерном случаях II 322
спиновые волны в антиферромагнетике II 322
— — в ферромагнетике II 318—323
См. также Магнитное взаимодействие; Спиновый гамильтониан
Модель Дебая фононного спектра II 85—89, 92—94
интерполяционная формула для теплоемкости II 86—89
параметр Грюнайзена II 120
плотность уровней II 92—94
сравнение с моделью Эйнштейна II 89—91
См. также Теплоемкость решеточная
Модель деформируемых ионов (в ионных кристаллах) II 54 (с), 169, 173
Модель Друде I 17—42
недостатки, обусловленные классической статистикой I 34, 40, 44, 70
основные предположения I 18—22
Модель Изинга II 327
— — и фазовый переход порядок — беспорядок I 310 (с)
Модель Кронига — Пенни I 155
Модель Хаббарда II 300
— — для молекулы водорода II 305, 306
Модель Эйнштейна для фононного спектра II 89—91
плотность уровней II 93
формула для теплоемкости II 90
Модуль всестороннего сжатия I 52, 53
для некоторых металлов I 53
для свободных электронов I 53
для твердых инертных газов II 32, 33
щелочно-галоидных соединений II 38
Молекула водорода II 289—296
— — в модели Хаббарда II 305, 306

Молекулярные кристаллы II 9
межмолекулярное взаимодействие II 21, 22, 28—30
химическая связь в них II 28—33.
См. также Инертные газы твердые
Моноатомная решетка Бравэ I 87
Моноклинная кристаллическая система I 125, 126
МТ-потенциал I 203
Мультиплет II 267
Мультиплетность II 267
Мультипольное разложение I 354
Мягкие моды II 83 (с)
— — в сегнетоэлектриках II 181
Мягкое рентгеновское излучение и измерение ширины зоны I 335
— — — и приближение независимых электронов I 345 (с)

Наклонная граница II 255
Намагниченность (плотность магнитного момента) II 259—260
Намагниченность насыщения II 318
в парамагнетике II 271
в ферромагнетике II 318
Направления кристаллографические, правила их обозначения I 102, 103
Напряжение Холла I 27
Невырожденные полупроводники II 195. *См. также* Полупроводники
Незатухающие токи II 344
возможность разрушения II 365 (с)
теория II 364, 365
См. также Сверхпроводимость
Нейтроны холодные (тепловые) II 106
взаимодействие с электронами II 98 (с)
соотношение между энергией и импульсом II 97, 98
— — — — — сравнение с фотонами II 98
Нелокальные эффекты *см.* Предположение о локальности
Неоднородные полупроводники *см.* Полупроводники
Неосновные носители II 215 (с), 219
координатная зависимость концентрации II 229
токи II 228, 229
См. также p — n-переход; Полупроводники
Непрямые оптические переходы II 190
Несимморфные пространственные группы I 134
Несобственные операции I 132
Несобственные полупроводники II 186
— — концентрация носителей II 198, 199
Неупорядоченные сплавы I 207 (с), 310, 311
Неупругое рассеяние и закон Видемана — Франца I 322, 323
Нижнее критическое поле II 346
Номер зоны I 145 (с), 146
— — для почти свободных электронов I 153
Нормальная ферми-система I 349
Нормальные моды гармонического кристалла II 58
См. также Гармоническое приближение; Колебания решетки; Фононы
Нормальные процессы II 129
и процессы переброса II 119
и термодинамическое равновесие II 130
Нулевые колебания ионов II 45, 47
вклад в плотность тепловой энергии II 82
и неадекватность классической теории колебаний решетки II 51 (с)
и параметр де Бура II 42, 43
проявление в наиболее легких из твердых инертных газов II 31, 32

Обедненный слой (область пространственного заряда) II 211
См. также p — n-переход
Обмен между делокализованными электронами II 296
Обменная энергия I 333—337
— — и когезия в металлах II 41
Обменное взаимодействие II 294
константы II 296
прямое, косвенное, между делокализованными электронами и сверхобмен II 296
Обменный член в уравнении Хартри — Фока I 333
в приближении, использующем одноэлектронный потенциал I 336
его экранирование I 343, 344, II 144
— — и магнетизм электронов проводимости II 299
Обозначения Шенфлиса для кристаллографических точечных групп I 129—131
Обратная решетка I 95—103
для гранецентрированной кубической решетки Бравэ I 97
для объемноцентрированной кубической решетки Бравэ I 98
для простой кубической решетки Бравэ I 97, 103
для решеток с базисом I 96 (с)
для ромбоэдрической (тригональной) решетки Бравэ I 103
доказательство того, что она является решеткой Бравэ I 95
и индексы Миллера I 101, 102
и решетка, обратная к ней I 97
объем примитивной ячейки I 98, 103
построение основных векторов I 96
См. также Атомные плоскости; Зоны Бриллюэна; Решетки Бравэ
Объемноцентрированная кубическая решетка Бравэ I 79—81
зоны Бриллюэна выше первой I 169, 170
как простая кубическая решетка со структурным фактором I 114
координационное число I 83
основные векторы I 81
первая зона Бриллюэна I 99
решетка, обратная к ней I 98

решеточные суммы по обратным степеням II 31
связь с центрированной тетрагональной решеткой Бравэ I 124
упаковочный множитель I 94
условная ячейка I 85
химические элементы I 82
ячейка Вигнера — Зейтца I 86
Объемноцентрированная ромбическая решетка Бравэ I 125
«Одетые» ионы II 142
и диэлектрическая проницаемость металлов II 142—144
ион-ионное взаимодействие II 139
Одноэлектронный потенциал I 139, 195, 329, 330
влияние поверхности на него I 354—357
учет обмена с помощью одноэлектронного потенциала I 336
См. также Уравнения Хартри; Уравнения Хартри — Фока
Олово, белое и серое I 304 (с), II 188
Оператор трансляции I 140
— — выраженный через оператор импульса II 377
Операторы рождения и уничтожения в случае осциллятора II 371
— — — — фононов II 372
Операции группы симметрии для решетки Бравэ I 120, 121
Определение фононного спектра из оптических данных II 108—111
Оптические моды II 64, 70, 71
в ионных кристаллах II 170—176
в моделях Дебая и Эйнштейна II 89
и акустические моды II 65
и рамановское рассеяние II 109
См. также Колебания решетки; Фононы
Оптические свойства I 293, 390—393
алюминия I 302—303
благородных металлов II 295—297
бриллюэновское рассеяние II 109
ионных кристаллов II 173—176
и приближение независимых электронов I 345 (с)
металлов I 31—34, 293—296
полупроводников II 189, 190
рамановское рассеяние II 109
щелочных металлов I 294—296
Орбитальный момент, замораживание II 273
Орбиты блоховских электронов в магнитном поле I 232—237
дырочные I 233
квантование I 271—273
открытые I 235
— в благородных металлах I 291, 292
— и магнетосопротивление I 240—242
период I 234—236
соотношение между ними в k- и r-пространстве I 234
См. также Полуклассическая модель; Экстремальные орбиты
Основные векторы решетки I 77
— — — алгоритм построения I 94
Основные носители тока II 219
Особенности ван Хова I 152, 156
в фононной плотности уровней II 92, 93
в электронной плотности уровней I 156
— — — — в модели почти свободных электронов I 176, 177
Особенности Кона II 141
Остаточное сопротивление II 302
Остаточные лучи II 176
Осцилляции Рудермана — Киттеля I 343
Осцилляции Фриделя I 343
Ось (поворота) I 128, 129
Ось c в гексагональных системах I 88
— — в тетрагональных системах I 124
Отжиг II 238
Отношение c/a для гексагональной плотноупакованной кристаллической структуры I 89
для решетки, обратной к гексагональной I 98
«идеальное» I 90
Отражение брэгговское I 109
зеркальное I 105 (с), 106 (с)
относительно плоскости I 120 (с), 129
порядок I 106
Отталкивание между сердцевинами атомов или ионов II 11, 27
в ионных кристаллах II 33
в случае потенциала Леннарда-Джонса II 28, 29
и поляризуемость ионных кристаллов II 168
и фононы в металлах II 154
потенциал Борна — Майера II 39

Парамагнетизм II 268—275
Ван Флека II 269
в легированных полупроводниках II 282
закон Кюри II 270—275
Паули II 277—280
— влияние электрон-фононного взаимодействия II 280 (с)
— — электрон-электронного взаимодействия II 285
— восприимчивость II 279
— температурные поправки II 285
сравнение с диамагнетизмом в металлах и ларморовским диамагнетизмом II 284
См. также Восприимчивость; Закон Кюри; Правила Хунда
Параметр Грюнайзена II 120—122, 136
в модели Дебая II 121
для щелочно-галоидных кристаллов II 122
См. также Тепловое расширение
Параметр де Бура II 42, 43
Параметр порядка (в теории сверхпроводимости) II 362
аналогия с теорией ферромагнетизма II 362 (с)
См. также Теория Гинзбурга — Ландау
Перекрытие зон I 152, 227

Переход диэлектрик — металл (переход Мотта) I 191
— — — в модели Хаббарда II 300
Переход порядок — беспорядок I 310 (с)
p — *n*-переход II 210—232
вольт-амперная характеристика II 220
выпрямляющее действие II 217—220, 225—230
дрейфовый ток II 221
диффузионная область II 225—228
— — поля в ней II 232
диффузионный ток II 221
изгиб зон II 214
изготовление II 210, 211
концентрация неосновных носителей II 217, 229
— носителей равновесная II 212—217
— — неравновесная II 227
обедненный слой (область пространственного заряда) II 210—217, 225—231
— — в равновесном случае II 212—217
— — размеры в неравновесном случае II 218
— — — в равновесном случае II 216, 217
— — токи в нем II 225—227, 232
обратное смещающее напряжение II 225
однородная область II 226—229
падение потенциала в неравновесном случае II 218
— — в равновесном случае II 213—217
плотность заряда в неравновесном случае II 218
— — в равновесном случае II 217
ток генерации II 219, 225, 230
ток насыщения II 220, 225
ток неосновных носителей II 228, 220
ток рекомбинации II 219
— — связь с током генерации II 219
См. также Полупроводники
Переходные металлы
магнитный момент ионов II 276
теплоемкость I 72]
Перезкранировка II 145
Периодические граничные условия *см.* Граничные условия
Периодические функции, разложение по плоским волнам I 376—378
— — теорема Грина I 386
Периодический потенциал I 139, 140, 195, 196, 329, 330. *См. также* Уравнения Хартри; Уравнения Хартри — Фока
Пироэлектрические кристаллы II 162 (с), 177—179
— — симметрия II 179
Плавление II 47
Плавный переход II 212
Плазменная частота I 33
ионная II 139
и оптические свойства металлов I 33—35, 293
численные формулы I 372
Плазменное колебание (плазмон) I 34
поверхностное I 42
способы наблюдения I 35
Пластическая деформация II 248
Плоские волны I 47
решеточная сумма I 380, 381
сумма по первой зоне Бриллюэна I 380
Плоскость скольжения I 121 (с), 134
Плотная упаковка сфер I 88—91
и гексагональная плотноупакованная структура I 89—90
и гранецентрированная кубическая структура I 92
и другие структуры I 90, 91
упаковочный множитель I 94
Плотность заряда в щелочно-галоидных кристаллах II 13
— — вблизи поверхности кристалла I 358
Плотность нормальных мод *см.* Плотность уровней (фононных)
Плотность поляризации II 158
Плотность потока тепла I 255
Плотность уровней (в *k*-пространстве) I 48, 143
Плотность уровней (фононных) II 92—94
в модели Дебая II 93
— — Эйнштейна II 93
Плотность уровней (электронных)
в двумерном случае I 67
в двухзонной модели для почти свободных электронов I 176
в переходных металлах I 307, 308
в полупроводниках II 196, 198, 202, 208
в редкоземельных металлах I 308, 309
для блоховских электронов I 149—152, 155
для свободных электронов I 57, 58
и парамагнетизм Паули II 277, 278
и спин электрона I 149 (с)
и теплоемкость I 60
особенности ван Хова I 152, 156
особенности в сильном магнитном поле II 273, 274
поправка за счет фононов II 146
Плотность электрического тока I 22
Поверхностные плазмоны I 42
Поверхностные поправки к одноэлектронному потенциалу для бесконечного образца I 353
Поверхностные уровни I 366—370
и теорема Блоха I 368
теория почти свободных электронов I 369, 370
Поверхность Ферми I 148, 149
алюминия I 301
бериллия I 300
благородных металлов I 289—292
вблизи брэгговских плоскостей I 168
в приближении свободных электронов *см.* Сфера Ферми
в схеме повторяющихся зон I 149
— — приведенных зон I 149
— — расширенных зон I 166
значение I 264
определение I 264—281
построение в приближении почти свободных электронов I 168—172, 174, 178, 179
Поверхность свинца I 304
щелочных металлов I 285

экстремальные площади сечений I 267
Повороты и упругая энергия II 73
Подвижность II 185 (с), 221, 222
Подрешетки магнитные II 309. *См. также* Антиферромагнетизм
Показатель преломления II 157
— — соотношения Крамерса — Кронига I 392
См. также Диэлектрическая проницаемость
Поле Холла I 28
Поливалентные металлы I 298—310
зонная структура переходных металлов I 306—308
— — простых металлов I 298—306
— — редкоземельных металлов I 308—310
Поликристаллическое состояние I 76 (с)
— — и дифракция рентгеновских лучей I 111
Полуклассическая модель I 216—244
в случае постоянного магнитного поля I 232, 233
— — — электрического поля I 227, 228, 244
высокочастотная электропроводность I 252—254
гамильтониан I 385
и движение во взаимно перпендикулярных электрическом и магнитном полях I 236, 237
и дырки I 228—232
и заполненные зоны I 224—227
и квантование орбит I 270—273
и магнетосопротивление I 237—244
и модель свободных электронов I 216, 217
и неоднородные полупроводники II 212
— — — возможная неприменимость II 212
и примесные уровни в полупроводниках II 201, 202
и теплопроводность I 254—257
и термоэлектрические эффекты I 257—260
и типы носителей I 221, 222
и экситоны II 245, 247
и эффект Холла I 237—241
пределы применимости I 222, 223, 253, 387—389, 393
статическая электропроводность I 151, 152
— — в постоянном магнитном поле I 260, 262, 263
теорема Лиувиля I 225, 385
теория явлений переноса I 245—263
уравнения движения I 221
фазовое пространство I 225
См. также Блоховские электроны; Орбиты
Полуметаллы I 304, 305
и полупроводники I 304 (с)
теплоемкость I 307 (с)
эффективная масса носителей тока I 206 (с)
Полупроводники II 184—232
валентные зоны II 185
время рекомбинации II 223 (с)
вырожденные II 195
генерация носителей II 222
диамагнетизм (в легированных полупроводниках) II 282
дифференциальная термо-э. д. с. II 186
диффузионная длина II 224
закон действующих масс II 197
запрещенная зона (энергетическая щель) II 184—186
— — измерение ширины II 189, 190
— — температурная зависимость II 189
зонная структура II 190—193
— — антимонида индия II 192, 193
— — германия II 192, 193
— — кремния II 191, 192
зоны проводимости II 184
и диэлектрики II 185
и полуметаллы I 304 (с)
концентрация носителей II 194—199, 205—207, 209
коэффициент диффузии II 221
легирование II 210, 211
невырожденные II 195
— явления переноса II 207
несобственные II 186
— концентрация носителей II 198, 199
носители тока неосновные II 215 (с), 219
— — основные II 219
оптические свойства II 189, 190
парамагнетизм (в легированных полупроводниках) II 282
p — *n*-переход II 211
плотность уровней II 184, 196, 208
— — при наличии примесей II 202
подвижность носителей тока II 185 (с), 221, 222
полуклассическая модель II 212
полярные II 189
примеси *см.* Примеси в полупроводниках
проводимость II 185—187
рекомбинация носителей II 222
собственные II 186
— концентрация носителей II 197, 198
сопротивление II 185—188
n-типа II 199
p-типа II 199
уровень Ферми II 195 (с)
фотопроводимость II 186
химический потенциал II 195, 197—199
— — и энергия Ферми I 149 (с), II 195 (с)
циклотронный резонанс II 193, 194, 208
электрохимический потенциал II 213, 214
Поляризация колебаний решетки II 67
в решетке с базисом II 372—374
и рассеяние нейтронов II 104 (с), 385
и симметрия решетки II 77
продольная и поперечная II 70
Поляризуемость II 166—176
атома водорода II 182
атомная II 166—168
атомов инертных газов II 168
и диэлектрическая проницаемость (соотношение Клаузиуса — Моссотти) II 166
ионов галогенов II 168
ионов щелочных металлов II 168
ковалентных кристаллов II 177—179
модель деформируемых ионов II 169, 173
связи II 177

смещения II 166, 168—170
См. также Диэлектрическая проницаемость
Поляризуемость
Поляритон II 174
Полярные кристаллы II 179 (с)
Полярные полупроводники II 189
Поляроны II 243, 244
Порошковый метод (метод Дебая — Шеррера) I 111—113
— — построение Эвальда для него I 112
Постоянная Больцмана I 38
— — точное численное значение I 371
Постоянная Маделунга II 35, 36
Постоянная решетки I 85
гексагональной плотноупакованной структуры I 89
о. ц. к. и г. ц. к. *моноатомной* решетки Бравэ I 82
ромбических кристаллов I 135
ромбоэдрических (тригональных) кристаллов I 135
структуры алмаза I 88
хлорида натрия I 92
хлорида цезия I 92
цинковой обманки I 93
тетрагональных кристаллов I 135
Построение Эвальда I 109
в методе вращающегося кристалла I 112
в методе Лауэ I 111
в *порошковом методе* I 112
Потенциал Борна — Майера II 39
Потенциал «6—12» Леннарда-Джонса II 28—30
— — — параметры для инертных газов II 29
Потенциал решетки *см.* Периодический потенциал
Потенциал Юкавы I 341
Правила Хунда II 265—268
в применении к ионам переходных металлов II 274
— — к редкоземельным ионам II 273
формула II 283
Правило Колера I 263
Правило Матиссена I 323, 324
Предел Казимира II 133 (с)
Предположение о локальности I 32, 278, 390
Приближение времени релаксации (τ-приближение) I 21, 246, 247
для общей неравновесной функции распределения I 247—251
и законы сохранения I 327
и локальное сохранение заряда I 261
и правило Матиссена I 323, 324
критика I 313—328
применимость для изотропного упругого рассеяния на примесях и закон Видемана—Франца I 322, 323
сравнение с более общей формулировкой I 318
См. также Столкновения; Уравнение Больцмана
Приближение Гайтлера — Лондона II 293, 304, 305
в модели Хаббарда для молекулы водорода II 305, 306
пределы применимости II 293
формула для величины обменного расщепления в молекуле водорода II 294
Приближение жестких ионов II 168
— — — недостатки II 169, 173
Приближение малой амплитуды колебаний II 50, 115
Приближение независимых электронов I 21, 73, 139, 195
недостаточность в магнитных задачах II 287, 288, 290—294
— в редкоземельных металлах I 309
— в сверхпроводниках II 340
— в *электронном газе низкой плотности* II 299
— для частично заполненных зон в рамках метода сильной связи I 191
и приближение свободных электронов I 21, 73
обоснование I 344
учет электрон-электронного взаимодействия I 329—337.
См. также Теория ферми-жидкости; Уравнения Хартри — Фока; Электрон-электронное взаимодействие
Приближение почти свободных электронов I 157—179
аналогия в теории колебаний решетки I 77 (с)
в одномерном случае I 161
геометрический структурный фактор I 173—178
значения энергии вблизи одной брэгговской плоскости I 162—165, 175—178
— — вдали от брэгговских плоскостей I 160
зоны *p*-типа и *s*-типа I 161
иллюстрация на примере некоторых металлов, I 283—306
и порог межзонных оптических переходов в алюминии II 302—304
— — — — — в щелочных металлах I 294, 295
и спин-орбитальное взаимодействие I 175
номер зоны I 158
соотношение с методом псевдопотенциала I 211—213
сравнение с обычной теорией возмущений I 159 (с)
теория поверхностных уровней I 366—369
уровни в гранецентрированной кубической решетке I 167
уровни в схемах расширенных, приведенных и повторяющихся зон I 164, 165
Приближение самосогласованного поля (приближение Хартри) *см.* Периодический потенциал
Приближение свободных электронов I 21, 72, 73
в двумерном случае I 67
вигнеровский кристалл II 299

волна спиновой плотности II 299
диамагнетизм II 280, 281
диэлектрическая проницаемость I 33, 338—343
и взаимодействие между электронами I 329—352
и когезия в металлах II 40—44
и приближение независимых электронов I 21, 73
и щелочные металлы I 284—287
и экранирование I 337—344
квантование уровней в магнитном поле I 270, 271, 281
корреляционная энергия I 336
модель Друде I 17—42
модель Зоммерфельда I 43—69
модуль всестороннего сжатия I 52, 53
недостатки I 70—72
обменная энергия I 334
парамагнетизм I 277—280
— в невырожденном случае I 284
основное состояние, свойства I 45—53
основные формулы I 371, 372
плотность электронов проводимости I 19, 20, 72
— — — выраженная через k_F I 49
плотность энергии основного состояния в отсутствие взаимодействия I 334
— — — — при наличии взаимодействия I 52
— — тепловой I 60
предел высокой плотности I 334
приближение Хартри — Фока I 333—337
теория ферми-жидкости I 344—350
теплоемкость I 60—63
термодинамические свойства I 53—63
уравнение состояния I 52, 68
уровни в г. ц. к. решетке I 167
химический потенциал I 60
Приближение Слэтера для обменного члена I 336
Приближение Хунда — Мулликена II 293 (с)
Примеси
и бесщелевая сверхпроводимость II 341 (с)
и проводимость I 218, 314
и эффект Кондо II 302—304
магнитные II 300—304
упругое рассеяние на них I 320—322
См. также Дефекты в кристаллах
Примеси в полупроводниках
боровский радиус II 201
доноры и акцепторы II 199
и концентрация носителей тока II 195, 196, 198, 199, 205—207, 209
и удельное сопротивление II 187
легирование II 210, 211
населенность уровней при термодинамическом равновесии II 203—206
проводимость за счет примесной зоны II 207
энергия связи II 203
См. также Полупроводники
Примитивная ячейка I 83, 84
объем I 83
— в обратной решетке I 98, 103
Принцип детального равновесия I 321
Принцип Паули I 45, 332 (с)
и инертность заполненных зон I 225 (с)
и классическая динамика электрона I 65
и куперовские пары II 369
и магнитное взаимодействие II 289, 290
и непроницаемость ионов II 11
и основное состояние в приближении свободных электронов I 48
и рассеяние на примесях I 321, 322
и частота рассеяния электрона I 313
и электрон-электронное рассеяние I 345—348
Принцип соответствия I 272
Пробой Зинера *см.* Пробой электрический
Пробой магнитный I 223
в гексагональных двухвалентных металлах I 300
и спин-орбитальное взаимодействие I 223
и функции Ваннье I 193
условия его отсутствия в полуклассической модели I 222, 223, 387—389
Пробой электрический I 223
в неоднородных полупроводниках II 212
и функции Ваннье I 193
условия его отсутствия в полуклассической модели I 222, 223, 387—389
Промежуточное состояние в сверхпроводниках II 346 (с)
Простая гексагональная решетка Бравэ I 88
решетка, обратная к ней I 98
связь с ромбической решеткой I 127 (с)
— с ромбоэдрической (тригональной) решеткой I 133 (с)
См. также Гексагональная плотноупакованная структура
Простая кубическая решетка Бравэ I 78
координационное число I 83
примеры химических элементов I 82
решетка, обратная к ней I 97
решеточная сумма I 301
упаковочный множитель I 94
Простая моноклинная решетка Бравэ I 125, 126
Простая тетрагональная решетка Бравэ I 123, 124
Пространственные группы I 120
количество I 127, 133
симморфные и несимморфные I 134
соотношение с точечными группами и решетками Бравэ I 133, 134
эквивалентность I 122 (с)
Пространственные размеры атомных волновых функций I 182
«Простые» металлы (металлы с почти свободными электронами) I 157, 306, 307
Процесс намагничивания II 335, 336
Процессы переброса II 129, 130
вымерзание II 129
и выбор элементарной ячейки II 130
и нормальные процессы II 129
и сохранение квазиимпульса II 129
и теплопроводность II 131—133
и увлечение фононов II 153, 154
и электросопротивление II 152—154

Прочность кристаллов идеальных II 248
— — реальных II 252, 253
См. также Дислокации
Прямая решетка I 95
Прямой обмен II 296, 297
Прямой оптический переход II 190
Пьезоэлектричество II 179 (с)

Работа выхода I 354—359
для неэквивалентных поверхностей I 359
и контактная разность потенциалов I 359—361
и термоэлектронная эмиссия I 362—364
Радиус ионный *см.* Ионные радиусы
Радиус ковалентный II 19 (с)
Разложение Зоммерфельда I 59, 67
— — вывод I 374, 375
Размагничивающий фактор II 337
Размерные эффекты I 280, 281
Рамановское (комбинационное) рассеяние II 49, 109—113
классический подход II 111—113
стоксовы и антистоксовы компоненты II 109
Распределение Бозе — Эйнштейна II 81 (с)
Распределение Больцмана *см.* Распределение Максвелла — Больцмана
Распределение Максвелла — Больцмана I 41, 43, 44
и невырожденные полупроводники II 207, 208
сравнение с распределением Ферми — Дирака I 43—44
Распределение Пуассона I 40, 41
Распределение Ферми — Дирака I 43, 44, 53—55
в пространстве скоростей I 43, 63, 64
вывод I 43, 44, 53—55
классический предел I 68
при термоэлектронной эмиссии I 362, 363
сравнение с распределением Максвелла — Больцмана I 43, 44
Рассеяние
вперед (на малые углы) и температурная зависимость удельного электросопротивления II 152
и незатухающие токи II 364, 365
на магнитных примесях II 302—304
неупругое и неприменимость закона Видемана — Франца I 322, 323
упругое изотропное на примесях I 320—322
электронов, механизмы I 314, 315
электрон-фононное II 149—154
электрон-электронное I 21, 22, 345—348
См. также Ангармонические члены; Бриллюэновское рассеяние; Время релаксации; Дифракция рентгеновских лучей; Приближение времени релаксации; Рамановское рассеяние; Рассеяние нейтронов; Столкновения
Рассеяние нейтронов II 49, 98—107, 381—385
бесфононное II 100, 384
двухфононное II 103, 104
длина рассеяния II 381
законы сохранения в однофононных процессах II 106, 107
и время жизни фононов II 103, 104
и квазиимпульс II 99, 100, 379, 380
и магнитное упорядочение II 98 (с), 312—314
и определение структуры кристаллов II 100
и поляризация фононов II 104 (с), 385
и спиновые волны II 322, 323
и фактор Дебая — Валлера II 114, 385
когерентное II 97 (с), 381 (с)
магнитные пики II 312, 313
общая теория II 381—385
однофононное II 103, 104
рассматриваемое как волновой процесс II 111—113
Рассеяние света *см.* Бриллюэновское рассеяние; Рамановское (комбинационное) рассеяние
Расширенная зона I 175
Расщепление в кристаллическом поле II 273
Расщепление между триплетным и синглетным состояниями II 290—294
Редкоземельные ионы, эффективное число магнетонов Бора II 273
Редкоземельные металлы, зонная структура I 308—310
— — косвенный обмен II 301
Ренормализационная группа II 316 (с)
Рентгеновские лучи, энергия I 104
— — — — сравнение с энергией фононов II 108
Решетка I 74, 87 (с)
Решетки Бравэ I 76—87
группа их симметрии I 119, 121, 123
и конечные кристаллы I 78
количество I 127, 128
нетрансляционная симметрия I 119—137
операции симметрии I 212, 128—131
— — разрешенные углы поворота I 129, 137
определения I 77, 78, 82 (с)
происхождение названия I 122
симметрия относительно инверсии I 136
средних положений в динамической системе II 52
типы I 122—127.
См. также Кристаллические системы; Типы решеток Бравэ
Решетка обратная *см.* Обратная решетка
Решетка прямая I 95
Решетка с базисом I 86, 87
— — — обратная к ней I 96 (с)
Решеточная теплоемкость *см.* Теплоемкость решеточная
Решеточная теплопроводность *см.* Теплопроводность диэлектриков
Решеточные суммы II 31
— — для кулоновского потенциала II 34—37
Ридберг I 50, 371
Род фазового перехода II 180. *См. также* Критическая температура; Критическая точка

Ромбическая кристаллическая система I 124, 125, 135
Ромбоэдрическая (тригональная) решетка Бравэ I 126, 135
решетка, обратная к ней I 103
связь с кубическими решетками Бравэ I 126 (с), 136
Рост кристаллов II 253—254

Сверхобмен II 296, 297
Сверхпроводимость II 340—369
бесщелевая II 341 (с)
вихревые линии II 347—348
длина когерентности II 352
«жесткие» сверхпроводники II 348
идеальный диамагнетизм II 341
изотопический эффект II 359 (с)
и затухание ультразвука II 350, 351
и идеальная проводимость II 345, 352
и инфракрасное поглощение II 350
и поглощение высокочастотного излучения II 349, 350
и триплетное спаривание II 356 (с)
квантование потока II 348 (с), 363, 364
концентрация сверхпроводящих электронов II 351
критическая температура II 342, 343
критический ток II 344
— — в цилиндрической проволоке II 369
намагниченность II 347
основное состояние II 355
параметр порядка II 362
первого и второго рода II 346—348
промежуточное состояние II 346 (с)
разрушение во внешнем поле II 344. *См. также* Критическое поле
сверхпроводящие элементы II 341
сильная связь II 358, 360
скрытая теплота перехода в магнитном поле II 368
смешанное состояние II 346
теплоемкость низкотемпературная электронная II 368
— связь с величиной критического поля II 360
— скачок II 360—361
теплопроводность II 344, 345
термодинамика II 368
термоэлектрические свойства I 257, II 344, 345, 365 (с)
фазовая диаграмма II 346
эффект Мейснера II 345, 346, 353, 361, 362
эффекты Джозефсона II 365—367
См. также Критическое поле; Куперовские пары; Незатухающие токи; Теория Бардина — Купера — Шриффера; Теория Гинзбурга — Ландау; Туннелирование; Уравнение Лондонов; Энергетическая щель
Сверхтонкое (контактное, фермиевское) взаимодействие II 281 (с)
Свободная энергия (Гельмгольца) I 53, II 117
— — магнитная II 260
Свободный заряд и связанный заряд II 158 (с), I 391
Связывающие состояния II 293 (с)
Связь Рассела — Саундерса II 265
Связь химическая II 10, 11, 21
Сдвиг Найта II 282
Сдвиг (трансляция) решетки Бравэ I 82
Сдвиговая деформация II 240
Сдвиговое напряжение II 249
Сегнетоэлектричество II 179, 180
Сжимаемость адиабатическая и изотермическая II 119. *См. также* Модуль всестороннего сжатия
Сила Лоренца I 27
Силовые постоянные II 54
Сильная связь электронов *см.* Метод сильной связи
Симметрия относительно инверсии и фурье-компоненты периодического потенциала I 144
Симморфные пространственные группы I 134
Синглетные состояния II 289
Скейлинг II 327—329. *См. также* Критическая точка
Скин-слой, глубина I 278, 282
Скольжение II 249
Скорость блоховских электронов I 147, 380
— — — согласно методу сильной связи I 189
Слэтеровский детерминант I 332
Смешанное состояние в сверхпроводниках II 346—348
— — — — сравнение с промежуточным состоянием II 346
s — *d*-смешивание (гибридизация) I 185
Смещающее напряжение в *p* — *n*-переходе II 219
Собственные полупроводники II 186. *См. также* Полупроводники
Скорость Ферми I 50, 51
Соотношение Бома — Ставера II 141
Соотношение Клаузиса — Моссотти II 166
Соотношение Лиддана — Сакса — Теллера II 171
в сегнетоэлектриках II 181
и мягкие моды II 181
обобщенное II 183
Соотношение Лоренца II 165
Соотношение Моллво II 257, 258
Соотношение Эйнштейна II 222
в вырожденном случае II 231
вывод на основе кинетической теории II 231
Соотношения Крамерса — Кронига I 392
Соотношения Онсагера I 263
Состояние и уровень I 45 (с)
Сохранение импульса, сравнение с сохранением квазиимпульса II 375, 376. *См. также* Квазиимпульс
Спаривание *см.* Куперовские пары; Теория Бардина — Купера — Шриффера
Спиновая корреляционная функция II 320
вид вблизи критической точки II 329 (с)
— при высоких температурах II 324, 325

Спиновая энтропия II 275—277
Спиновые волны
в анизотропной модели Гейзенберга II 322 (с), 337, 338
в антиферромагнетиках II 322
в ферромагнетиках 318—323
— — и спонтанная намагниченность при низких температурах II 321, 322
наблюдение их II 322, 323
суперпозиция II 320, 321
Спиновые матрицы Паули, алгебраические свойства II 283
Спиновый гамильтониан II 294—296
изотропия II 295
и энергия дипольного взаимодействия II 295
См. также Магнитное взаимодействие; Модель Гейзенберга
Спин-орбитальная связь *см.* Спин-орбитальное взаимодействие
Спин-орбитальное взаимодействие
в двухвалентных гексагональных металлах I 299, 300
в металлах с гексагональной плотноупакованной структурой I 175, 299, 300
в методе сильной связи I 190, 191
в расчетах для почти свободных электронов I 175
и магнитная анизотропия II 295, 335
и магнитное взаимодействие II 288
и магнитный пробой I 223
Спин электрона I 48
— — и плотность уровней I 149 (с)
Сплавы I 310, 311
— разбавленные магнитные I 301, 302
Спонтанная намагниченность II 286, 309
вид при низких температурах в рамках модели Гейзенберга II 321, 322
— — — — в теории молекулярного поля II 330, 331 особенность в критической точке II 315 *См. также* Ферримагнетизм, Ферромагнетизм
Статическая модель решетки I 74, II 45—49
Стекла, их теплоемкость и теплопроводность I 133 (с)
«Стержни» I 365
Стехиометрические сплавы I 310
Стоксова компонента II 109
Столкновения
блоховских электронов I 218
вероятность I 316—318
влияние неравновесной функции распределения I 316—318
в модели Друде I 21—22
и термодинамическое равновесие I 22, 246
между фононами II 127. *См. также* Ангармонические члены; Второй звук
механизмы I 219, 314, 315
с магнитными примесями II 302—304
с немагнитными примесями (упругое) I 320—322
электрон-фононные II 149, 154
См. также Время релаксации; Приближение времени релаксации; Рассеяние
Столкновительный член I 319
Структура алмаза I 87, 88
и преобразование инверсии I 136
структурный фактор I 115
угол между связями I 94
упаковочный множитель I 94
Структура белого олова I 135
— вурцита II 18
— графита I 305
— перовскита II 181
Структура типа пчелиных сот I 78
и гексагональная плотноупакованная структура I 90
как решетка с базисом I 87
Структура хлорида натрия I 91, 92
структурный фактор I 118
у щелочно-галоидных кристаллов II 12
Структура хлорида цезия I 91, 93
— — — у щелочногалоидных соединений II 12
Структура цинковой обманки I 88, 93
ионных кристаллов типа $A_{II}B_{VI}$ II 18, 19
кристаллов соединений типа $A_{III}B_{V}$ II 19, 20
связь со структурой вурцита II 19
структурный фактор I 118
Структурный фактор I 113—116
в двухвалентных металлах I 299
гексагональной плотноупакованной структуры I 117, 118
динамический II 283
объемноцентрированной решетки Бравэ, рассматриваемой как простая кубическая решетка с базисом I 114
структуры типа алмаза I 115
Сфера Ферми I 49
в г. ц. к. моновалентном металле I 283, 288, 311
в г. ц. к. трехвалентном металле I 301, 302, 311
в г. ц. к. четырехвалентном металле I 172
в о. ц. к. моновалентном металле I 283
в щелочных металлах I 284—287
Сфера Эвальда I 109
Схема повторяющихся зон I 149, 166
— приведенных зон I 149, 166
— расширенных зон I 165, 166

Температура Дебая *см.* Дебаевская температура
Температура Кюри *см.* Критическая температура магнитного перехода; Критическая температура сегнетоэлектрического перехода
Температура Нееля II 314
Температура Ферми I 51, 52
Температура Эйнштейна II 91
Тензор деформации II 72
Тензор проводимости I 243
в гексагональных системах I 260
в кубических системах I 251

Теорема Блоха I 140
доказательства первое и второе I 140, 143
и поверхностные уровни I 366—370
Теорема Бора — ван Левен I 267, II 261 (с)
Теорема Вигнера — Эккарта II 269, 284
Теорема Грина (для периодических функций) I 386
Теорема Лиувилля I 225, 385
— — и вывод уравнения Больцмана I 319 (с)
Теорема Флоке I 140 (с)
Теорема Яна — Теллера II 275
Теория Бардина — Купера — Шриффера (БКШ) II 353—362
возбужденные состояния II 357
и куперовские пары II 354—357
и незатухающие токи II 364
и эффект Мейснера II 361, 362
критическая температура II 358
критическое поле II 359, 360
основное состояние II 355
скачок теплоемкости II 360, 361
теплоемкость (электронная) при низких температурах II 360
энергетическая щель II 357
эффективное заимодействие II 357.
См. также Куперовские пары; Сверхпроводимость
Теория возмущений и приближение почти свободных электронов I 159 (с), 161 (с)
— — и электронные уровни в магнитном поле II 262
Теория Гинзбурга — Ландау II 362, 363
вихри II 363 (с)
и уравнение Лондонов II 363
квантование потока II 363, 364
ток II 362
Теория Дебая — Хюккеля I 341 (с)
— — — *для обедненного слоя* II 231
Теория жидкостей, сравнение с теорией твердых тел I 74
Теория Кондо II 302—304
Теория локального поля II 163—166
Теория металлов Зоммерфельда I 45—69.
См. также Приближение свободных электронов
Теория металлов Лоренца I 66, II 208 (с)
Теория молекулярного поля II 329—333
вблизи критической точки II 338
восприимчивость II 332, 338
закон Кюри — Вейсса
критика ее II 329
низкотемпературная спонтанная намагниченность II 332
определение спонтанной намагниченности II 330, 331
применимость в случае сверхпроводящего перехода II 359 (с), 360 (с)
сравнение критической температуры, полученной в ее рамках, с точным значением II 331
Теория упругости II 71—75
связь с теорией колебаний решетки II 71—75
упругие постоянные 73—75
— — и ангармонические члены II 116
— — число независимых постоянных для семи кристаллических систем II 74.
См. также Модуль всестороннего сжатия
Теория ферми-жидкости I 344—350
квазичастицы I 348—350
краткий обзор I 350
f-функция I 349, 350
электрон-электронное рассеяние I 345—348
Тепловое расширение II 117—123
и зависимость частот нормальных колебаний от объема II 118, 119
и запрещенная зона в полупроводниках II 189
и параметр Грюнайзена II 120—123
коэффициент теплового расширения II 119, 122, 123
металлов II 122, 123
температурная зависимость II 121, 122
См. также Параметр Грюнайзена
Теплоемкость магнитная
особенность в критической точке II 315, 316
сравнение с решеточной теплоемкостью II 285
Теплоемкость решеточная II 46, 47, 54—58, 81—91
вид при высоких температурах II 82, 83, 95
— при низких температурах II 79, 83—85
в случае d измерений II 95, 96
для нелинейного (при малых k) закона дисперсии II 96
модель Дебая II 85—89
модель Эйнштейна II 89—91
— — сравнение с моделью Дебая II 89—91
недостаточность классической теории II 57, 58
общий вид в гармоническом приближении II 81
при постоянном объеме и при постоянном давлении II 56 (с), 119
сравнение с магнитной теплоемкостью II 285
сравнение с электронной теплоемкостью II 91, 155
Теплоемкость электронная
в сверхпроводниках II 348, 349
— — низкотемпературная II 360, 361
— — при сверхпроводящем переходе II 360, 361
— — *связь с критическим полем* II 368
и плотность уровней I 61
кубический член I 68, 72, II 155
линейный член I 60—63, 72
— — фононная поправка II 147 (с)
несостоятельность классической теории I 39
при постоянном объеме и при постоянном давлении I 62 (с)
сравнение с решеточной II 91, 155

Теплоемкость электронная
теория в приближении свободных электронов I 56, 59—63
Теплопроводность диэлектриков II 123—133
бесконечная в гармоническом приближении II 124
бесконечная в отсутствие процессов переброса II 131
и колебания решетки II 48
и процессы переброса II 129—133
предел Казимира II 133 (с)
при высоких температурах II 128, 129
при низких температурах II 129—133
сравнение с теплопроводностью металлов I 35, II 124 (с)
Теплопроводность металлов I 36, 45—40
в модели Зоммерфельда I 66
в полуклассической модели I 254—257
в сверхпроводниках II 344, 345
сравнение с теплопроводностью диэлектриков I 35, II 124
формула Друде I 38
См. также Закон Видемана — Франца
Термодинамический потенциал Гиббса I 373
— — — для сверхпроводника II 368
Термодинамическое (тепловое) равновесие и столкновения I 22, 246
— — — локальное I 22, 246
Термомагнитные эффекты I 259 (с), 261
Термоэлектрические эффекты I 39—41, 66, 257—260, 262
— — в сверхпроводниках I 257, II 344, 345, 365 (с)
Термоэлектрическое поле I 39
Термоэлектродвижущаяся сила (термо-э. д. с.) дифференциальная I 40, 257—259
в полуклассической модели I 257—259
в сверхпроводниках I 257, II 344, 345, 365 (с)
в теории свободных электронов I 66
и колебания решетки I 259
и эффект Пельтье I 259, 260
и эффект Томсона I 262
недостаточность классической теории I 40
Термоэлектронная эмиссия I 362—364
Тетрагональная кристаллическая система I 123, 124, 135
Типы носителей I 221, 222
Типы решеток Бравэ
базоцентрированная ромбическая I 125
гранецентрированная кубическая I 81, 82
гранецентрированная ромбическая I 125
объемноцентрированная кубическая I 79—81
объемноцентрированная ромбическая I 125
простая гексагональная I 88, 126
простая кубическая I 78
простая моноклинная I 125
простая ромбическая I 125
простая тетрагональная I 123, 124
ромбоэдрическая (тригональная) I 126
триклинная I 126
центрированная моноклинная I 126
центрированная тетрагональная I 124
Ток генерации II 219
— — формулы II 225—230.
См. также p — n-переход
Ток насыщения в p — n-переходе II 219—225
— — при термоэлектронной эмиссии I 363
Ток рекомбинации II 219
— — связь с током генерации II 219.
См. также p — n-переход
Точечные группы *см.* Кристаллографические точечные группы
Точечные дефекты II 234. *См. также* Дефекты в кристаллах
Трехвалентные металлы I 300—304
Тригональная кристаллическая система I 126, 135
связь с гексагональной системой I 133 (с)
— с кубической системой I 126
Тригональная решетка Бравэ см. Ромбоэдрическая решетка Бравэ
Триклинная кристаллическая система I 126
Триклинная решетка Бравэ I 126
Триплетное спаривание в жидком He^3 II 356 (с)
Триплетные состояния II 289
Трубка Ландау I 273, 274
Туннелирование
из нормального металла в сверхпроводник II 349
— — — — и энергетическая щель II 349
между сверхпроводниками нормальное II 366
эффекты Джозефсона II 365—368
электрона в решетке I 190

Увлечение фононов II 153, 154
Угловой момент, способ обозначения II 262
Угол Холла I 31
— — в веществах с открытыми орбитами I 241
Упаковочный множитель I 94
Упругое рассеяние и закон Видемана — Франца II 322, 323
Уравнение Больцмана I 318—328
вариационный принцип I 327, 328
и законы сохранения I 327
обоснование приближения времени релаксации для изотропного упругого рассеяния на примесях I 324—326
решение в приближении времени релаксации I 319, 320
См. также Приближение времени релаксации
Уравнение Лондонов II 351—353
для пластины II 368
и теория Гинзбурга — Ландау II 363
Уравнение Ричардсона — Дашмена I 363
Уравнение состояния диэлектриков II 117—122
— — — и зависимость частоты нормальных колебаний от объема II 117—121
Уравнения Максвелла в свободном пространстве I 32
— — макроскопические в электростатическом случае II 157—162

Уравнения Хартри I 330
— — вывод из вариационного принципа II 331—351.
См. также Периодический потенциал
Уравнения Хартри — Фока I 343, 344
для свободных электронов I 333—337
и волны зарядовой плотности II 299
и восприимчивость Паули II 285
и «глубина зоны» в приближении свободных электронов I 335
и магнетизм свободных электронов I 334, 335
и теплоемкость I 336
и эффективная масса I 352
одноэлектронные уровни I 349, 350
приближение, использующее одноэлектронный потенциал I 336
Уровень Ферми в полупроводниках II 195 (с).
См. также Химический потенциал
Уровни Ландау для свободных электронов II 270, 271
Условие дифракции рентгеновских лучей формулировка Брэгга I 105, 106
— Лауэ I 106—108
— — и обратная решетка I 107
— — эквивалентность формулировке Брэгга I 108, 109
Условная элементарная ячейка I 84, 85
— — — для гранецентрированной и объемноцентрированной решеток Бравэ I 87
«Усы» II 254

Фазовое пространство I 225
Фазовый сдвиг I 154
Фактор Дебая — Валлера II 114, 384
g-фактор Ланде II 270, 388
— электронный I 275, II 262
Ферми-газ *см.* Приближение свободных электронов
Фермиевское (контактное, сверхтонкое) взаимодействие II 281
Ферримагнетизм II 310, 311
восприимчивость II 326 (с)
критическая температура (температура Кюри) II 311, 314
отличие от ферромагнетизма II 310, 311, 326 (с)
теория молекулярного поля II 338
Ферромагнетизм II 286, 309—311
восприимчивость II 315, 325, 326, 332, 333
в газе свободных электронов II 297—299
в зонных теориях II 299 (с)
в модели Гейзенберга II 316—323
гистерезис II 335
домены II 333—336
и дипольное взаимодействие II 288, 333—337
коэрцитивная сила II 335, 336
критическая температура (температура Кюри) II 286 (с), 311, 314
критические показатели степени II 316 (с)
направления легкого и трудного намагничивания II 335 (с)
отличие от ферримагнетизма II 310, 311, 326 (с)
процесс намагничивания II 335, 336
спиновые волны II 318—323
спонтанная намагниченность при низких температурах II 320—322
теория молекулярного поля II 329—332
энергия анизотропии I 335, 336
См. также Магнитное взаимодействие; Магнитное упорядочение; Спонтанная намагниченность
Флуктуационно-дипольные (вандерваальсовские) силы II 21, 22
в ионных кристаллах II 33
и потенциал Леннарда-Джонса II 28, 29
происхождение II 24, 25
Флюксон II 364
Фононы
акустические II 64, 66, 70
взаимодействие с электронами II 145—154
в ионных кристаллах II 157, 170—173
в металлах II 138—156
волновые пакеты II 124
второй звук II 133—135
времена жизни II 104
дебаевская модель спектра II 85—89, 92, 93
и восприимчивость Паули II 280 (с)
и диэлектрическая проницаемость металлов II 141—144
и запрещенная зона в полупроводниках II 189
и концентрация вакансий II 235, 236, 256
и межзонные переходы I 294
и оптические свойства полупроводников II 189, 190
и плотность тепловой энергии II 81
и рассеяние нейтронов II 104 (с)
и сверхпроводимость II 353, 354
и тепловое расширение II 117—122
и теплоемкость II 81—91
и теплопроводность II 123—133
и ширина линий центров окраски II 242
и электросопротивление II 149—154
и эффективная масса электрона II 145—147, 155, 156
как квантованные нормальные моды II 80
квазиимпульс II 99, 100, 375—380
квантовомеханическое описание II 371—374
краткий обзор основных физических эффектов II 46—49
нормальные процессы II 129
операторы рождения и уничтожения
— — — — для решетки Бравэ II 372
— — — — для решетки с базисом II 373
определение спектра с помощью рассеяния нейтронов II 98—104, 383, 384
— — — — рентгеновских лучей II 385, 386
— — — — — света II 108—111
оптические II 64, 65, 70—80
особенности ван Хова II 92, 93
особенности Кона II 14
плотность уровней II 92—94

Фононы
поляризация II 68—71
процессы бесфононные II 100, 384
— 1-фононные II 101, 102
— 2-фононные II 103, 104
— n-фононные II 387
процессы переброса II 129—133
рождение, уничтожение и рассеяние II 125, 126
смещения и импульсы ионов, выраженные через операторы рождения и уничтожения II 372, 373
сравнение с классическим газом II 128 (с), 131 (с), 134, 135
сравнение с фотонами II 80, 94, 95
среднее число в термодинамическом равновесии II 81
столкновения II 126
числа заполнения II 99 (с)
эйнштейновская модель спектра II 89—91, 93
энергия, сравнение с энергией рентгеновских лучей II 108
См. также Ангармонические члены; Гармоническое приближение; Колебания решетки; Модель Дебая; Поляризация; Процессы переброса; Электрон-фононное взаимодействие
Формула Лоренца — Лоренца II 166 (с)
Форм-фактор атомный I 116, 117
Фотоны
соотношение между энергией и импульсом II 97, 98
сравнение нейтронами II 98
— с фононами II 80, 94, 95
Фотопроводимость II 186
Фотоэлектрический эффект
и измерение работы выхода I 362
и поверхности твердых тел I 354
и приближение независимых электронов I 345 (с)
Функции Ваннье I 192, 193
область применения I 193
соотношения ортогональности I 194
Функция Бриллюэна II 271
Функция Ланжевена II 183
Функция распределения
Бозе — Эйнштейна II 82
Максвелла — Больцмана I 43 — 45
неравновесная электронов I 245
— — вычисление в приближении времени релаксации I 247 — 251
— — линеаризация I 250
равновесная электронов I 43 — 46
скорость изменения за счет столкновений I 317, 318
— — — — в приближении времени релаксации I 317, 318
Ферми — Дирака I 43, 45, 54 — 56
фононов II 81
См. также Приближение времени релаксации; Распределение Ферми — Дирака; Уравнение Больцмана
Функция Ферми I 56. *См. также* Распределение Ферми — Дирака

f-функция I 349
Фурье-образ
кулоновского взаимодействия I 333, 351, 352
формулы обращения I 376—378
экранированного кулоновского взаимодействия I 341, 351, 352

Химический потенциал
в собственных полупроводниках II 197, 198
и энергия Ферми I 56, 60, II 195 (с)
квазихимический потенциал II 232
локальный I 246 (с)
— в переменном электрическом поле I 261
температурная зависимость в металлах II 232
термодинамическое рассмотрение I 373
электронного газа при нулевой температуре I 56
электрохимический потенциал I 258 (с), II 213—215
Химический сдвиг II 281

Центрированная моноклинная решетка Бравэ I 125
Центрированная тетрагональная решетка Бравэ I 123, 124
Центры окраски II 239—243
F-центр II 241
— простая модель II 257, 258
F_A-центр II 243
H-центр II 241
M-центр II 241
R-центр II 241
V_K-центр II 242
ширина линии оптического поглощения II 242
Циклотронная масса I 236, 243
в металлах I 278
в полупроводниках II 193
См. также Эффективная масса
Циклотронная частота I 31
в полупроводниках II 193
численные формулы I 31, 372
Циклотронный резонанс
в металлах I 278—280
в полупроводниках I 278 (с), II 193, 194

Четырехвалентные металлы I 304
Число Авогадро I 19, 63
Число Лоренца I 35, 36
— — теоретическое значение I 66
См. также Закон Видемана — Франца

Ширина зоны
в методе сильной связи I 187
в одномерном случае I 155

для свободных электронов в приближении Хартри — Фока I 335
сравнение *d*- и *s*-зон I 306

Щелочно-галоидные соединения II 12—17
дебаевская температура II 86
дефекты II 237, 238
диамагнитная восприимчивость II 264
диэлектрическая проницаемость II 176
зонная структура II 14
ионные радиусы II 15—17
когезионная энергия II 33, 34, 36
модуль всестороннего сжатия II 38
оптические моды II 170—174
параметры Грюнайзена I 122
поляризуемость II 168
постоянные решетки I 92, 93
проводимость II 238
распределение плотности заряда II 13
расстояние между ближайшими соседями II 38
центры окраски II 239—242
частоты оптических фононов II 176
Щелочноземельные металлы I 299
Щелочные металлы
атомные конфигурации I 283
зонная структура и поверхность Ферми I 284—287
когезия II 40—44
концентрация электронов проводимости в модели свободных электронов I 20
коэффициенты Холла I 30, 287
модуль всестороннего сжатия I 53
оптические свойства I 33, 293—295
парамагнетизм Паули II 280
параметры, отвечающие модели свободных электронов I 51
плотность и размер иона I 42—44
постоянные решетки I 82
потенциалы ионизации II 73
прозрачность в ультрафиолетовой области I 33
сопротивление I 24
теплоемкость I 62
теплопроводность I 36

Экранирование I 337—344, II 142—145
в *p* — *n*-переходе II 231
в приближении Хартри — Фока I 343, 344, II 145—147
ион-ионного взаимодействия II 139
и ферромагнетизм электронного газа II 299
Линдхарда I 342, 343
переэкранировка II 146
— и сверхпроводимость II 353, 354
Томаса — Ферми I 340—342
экранированный кулоновский потенциал I 341
— — — осцилляции I 343
Экситоны II 244—247
Ваннье — Мотта II 247
Френкеля II 244
Экстремальные орбиты
в циклотронном резонансе I 279
в эффекте де Гааза — ван Альфена I 267—270, 273
и магнетоакустический эффект I 277
и плотность уровней I 273
и эффект Гантмахера I 280, 281
Электрическая индукция II 158, 165
Электрический пробой см. Пробой электрический
Электрическое поле локальное II 163—166
Электрон блоховский *см.* Блоховские электроны
Электрон-ионное взаимодействие (статическое)
в модели Друде I 19, 20
и отрицательные энергии Ферми I 356 (с)
См. также Периодический потенциал
Электронная плотность I 19
в ионных кристаллах II 13
в ковалентных кристаллах II 8
в металлах I 20
и классификация твердых тел II 5—11
Электрон-нейтронное взаимодействие (магнитное) II 98 (с)
Электронное сродство II 13 (с)
Электронные уровни атомов, размывшиеся в зоны I 187
Электронный газ I 17—22, 315 (с). *См. также* Приближение свободных электронов
Электронный *g*-фактор II 261, 262
Электрон-фононное взаимодействие II 145—154
и магнитная восприимчивость II 280 (с)
и одноэлектронная энергия II 145, 146
и сверхпроводимость II 353, 354
и электросопротивление II 149—154
и эффективная масса электрона II 146, 147
константа связи II 148, 149
Электрон-электронное взаимодействие I 329 352
в модели Друде I 19—21
в приближении Хартри I 330
в приближении Хартри — Фока I 332—337
и время жизни электрона I 346, 347
и магнитная структура II 286—307
и метод сильной связи I 191
и модель Хаббарда II 300
и парамагнетизм Паули II 284, 285
и периодический потенциал I 138, 195, 330, 331
и принцип Паули I 346—348
и рассеяние I 20, 21, 315, 345—348
и сверхпроводимость II 353—355
и теория ферми-жидкости I 344—351
и энергия основного состояния газа свободных электронов I 334
через фононы II 144, 145
См. также Приближение независимых электронов; Теория ферми-жидкости; Уравнения Хартри — Фока, Экранирование

Электроны атомного (ионного) остова I 18, 115
волновые функции I 197, 198
сравнение с валентными электронами I 197, 198
Электроны валентные *см.* Валентные электроны
Электроны проводимости I 18. *См. также* Блоховские электроны; Приближение независимых электронов; Приближение свободных электронов
Электропроводность высокочастотная
в модели Друде I 30, 71
в полуклассической модели I 253
и диэлектрическая проницаемость I 390—393
Электропроводность высокочастотная
и межзонные переходы I 254
квантовомеханический расчет I 253
нелокальная теория I 32
Электропроводность статическая
анизотропия I 71, 251
в неупорядоченных сплавах I 310
в однородном магнитном поле I 260—262
в полуклассической модели I 253
в полупроводниках II 185, 190
и дырки I 252
закон Блоха T^5 II 192
идеальная, отличие от сверхпроводимости II 345, 352
идеальных кристаллов I 218
ионных кристаллов II 238, 239
и запрещенная зона в собственных полупроводниках II 190
и колебания решетки II 47, 48, 119—154
и площадь поверхности Ферми I 261
и примеси в полупроводниках II 186, 187
температурная зависимость I 71, II 48, 152, 185
Электросопротивление I 22, 23. *См. также* Электропроводность
Электростатическое поле однородно поляризованной сферы II 182, 183
— — решетки диполей II 1
Электростатическое приближение II 171 (с), 172 (с), 175 (с)
Электрохимический потенциал I 258
— — в полупроводниках II 213, 214
Элементарная ячейка *см.* Примитивная ячейка; Условная элементарная ячейка
Энергетическая зона I 147. *См. также* Запрещенная зона; Плотность уровней; Ширина зоны
Энергетическая щель (в нормальных материалах) *см.* Запрещенная зона
Энергетическая щель (в сверхпроводящих материалах) II 341
и затухание звука II 350, 351
измеренные значения II 359
и магнитные примеси II 341 (с)
и поглощение электромагнитной энергии II 349, 350
и туннелирование II 349
соотношение с T_c в теории БКШ II 358 359
Энергия анизотропии II 335, 336
Энергия ионизации атомов щелочных металлов и водорода II 23
— — меди, сравнение с калием I 290 (с)
Энергия основного состояния газа свободных электронов I 334
Энергия связи *см.* Когезионная энергия
Энергия Ферми
блоховских электронов I 148
в полупроводниках I 149 (с)
в приближении свободных электронов I 49, 51
и химический потенциал I 56, 60, 195 (с)
отрицательные значения I 356
сравнение с дебаевской частотой II 155
См. также Химический потенциал
Энтропия
газа свободных электронов I 67
и незатухающие токи в сверхпроводниках II 345
льда II 24
поток I 254
производство II 254
спиновой системы II 276, 277
Эффект де Гааза — ван Альфена I 265—275
в благородных металлах I 290, 291
в переходных металлах I 308
в щелочных металлах I 284, 285
измерение I 265, 266
и неоднородность магнитного поля I 282
и плотность уровней I 273, 274
и рассеяние I 274, 275
квантование площади орбиты I 271—273
минимальный размер образца I 271 (с)
тепловое уширение I 274
Эффект Гантмахера I 280, 281
Эффект Зеебека I 39, 40, 257 (с)
— — отсутствие в сверхпроводниках I 251
Эффект Мейснера II 345, 346
и теория БКШ II 361, 362
и уравнение Лондонов II 353
См. также Критическое поле; Сверхпроводимость
Эффект Нернста I 259 (с)
Эффект Пельтье I 259
— — отсутствие в сверхпроводниках II 345, 365 (с)
Эффект Риги — Ледюка I 259 (с)
Эффект Силсби II 344
Эффект Томсона I 41, 259, 262
Эффект Холла I 27, 28
в алюминии I 30, 302
в двухзонной модели I 243
в компенсированных материалах I 244
в модели Друде I 27—31
в полупроводниках II 186
в сильных полях в рамках полуклассической модели I 237—241
и знак заряда носителей тока I 28, 29, 239
и концентрация носителей тока I 29, 239, 240
и трудности модели свободных электронов I 70

Эффект Шубникова — де Гааза I 265
Эффект Этингсгаузена I 259 (с)
Эффективная масса
в полуметаллах I 306 (с)
— приближении Хартри — Фока I 352
дырок I 231
и статическая электропроводность I 252
найденная по теплоемкости I 243
тензор I 232, 380, II 191 (с)
теорема I 380
фононный вклад II 145—147, 155, 156
циклотронная (в металлах) I 236, 243
— измерение I 278
Эффективное число магнетонов Бора II 272—274
Эффекты Джозефсона II 365—367
Эффекты пространственного заряда в термоэлектронной эмиссии I 363, 364
Ядерный магнитный резонанс II 281, 282
и антиферромагнетизм II 313, 314
и парамагнетизм Паули II 281, 282
Ячеечная волновая функция, сравнение с атомной I 200, 201
Ячейка *см.* Условная элементарная ячейка; Примитивная ячейка
Ячейка Вигнера — Зейтца I 85, 86
алгоритм построения I 86
в обратном пространстве *см.* Зона Бриллюэна первая
для г. ц. к. и о. ц. к. решеток Бравэ I 86, 94

ОГЛАВЛЕНИЕ

Глава 19. Классификация твердых тел 5

7 Классификация диэлектриков
11 Ионные кристаллы
12 Щелочно-галоидные соединения (ионные кристаллы химических соединений типа A_IB_{VII})
19 Кристаллы соединений типа $A_{III}B_V$ (промежуточные между ионными и ковалентными)
21 Ковалентные кристаллы
21 Молекулярные кристаллы
22 Металлы
23 Кристаллы с водородной связью
24 Задачи
25 Литература

Глава 20. Когезионная энергия 26

28 Молекулярные кристаллы. Инертные газы
33 Ионные кристаллы
39 Когезия в ковалентных кристаллах и металлах
42 Задачи
44 Литература

Глава 21. Недостатки модели статической решетки 45

46 Равновесные свойства
47 Кинетические свойства
48 Взаимодействие с излучением

Глава 22. Классическая теория гармонического кристалла 50

52 Гармоническое приближение
53 Адиабатическое приближение
54 Удельная теплоемкость классического кристалла. Закон Дюлонга и Пти
58 Нормальные моды одномерной моноатомной решетки Бравэ
62 Нормальные моды одномерной решетки с базисом
66 Нормальные моды моноатомной трехмерной решетки Бравэ
70 Нормальные моды трехмерной решетки с базисом
71 Связь с теорией упругости
76 Задачи
78 Литература

Глава 23. Квантовая теория гармонического кристалла 79

80 Нормальные моды и фононы
81 Общее выражение для теплоемкости решетки

82 Теплоемкость при высоких температурах
83 Теплоемкость при низких температурах
85 Теплоемкость при промежуточных температурах. Модели Дебая и Эйнштейна
91 Сравнение решеточной и электронной удельных теплоемкостей
92 Плотность нормальных мод (плотность фононных уровней)
94 Аналогия с теорией излучения черного тела
95 Задачи
96 Литература

Глава 24. Экспериментальные методы определения фононного спектра 97

98 Рассеяние нейтронов кристаллом
107 Рассеяние электромагнитного излучения кристаллом
111 Волновая картина взаимодействия излучения с колебаниями решетки
113 Задачи
114 Литература

Глава 25. Ангармонические эффекты в кристаллах 115

116 Общие черты ангармонических теорий
117 Уравнение состояния и тепловое расширение кристалла
120 Тепловое расширение. Параметр Грюнайзена
122 Тепловое расширение металлов
123 Теплопроводность решетки. Общий подход
127 Теплопроводность решетки. Элементарная кинетическая теория
133 Второй звук
136 Задачи
137 Литература

Глава 26. Фононы в металлах 138

138 Элементарная теория закона дисперсии фононов
141 Особенности Кона
141 Диэлектрическая проницаемость металла
144 Эффективное электрон-электронное взаимодействие
145 Фононный вклад в закон дисперсии электронов
147 Электрон-фононное взаимодействие
149 Зависящее от температуры электросопротивление металлов
152 Модификация закона T^5 при учете процессов переброса
153 Увлечение фононов
154 Задачи
156 Литература

Глава 27. Диэлектрические свойства изоляторов 157

157 Электростатика диэлектриков
163 Теория локального поля
166 Теория поляризуемости

177 Ковалентные диэлектрики
177 Пироэлектричество
179 Сегнетоэлектрики
182 Задачи
183 Литература

Глава 28. Однородные полупроводники 184

188 Примеры полупроводников
190 Типичные примеры зонной структуры полупроводников
193 Циклотронный резонанс
194 Число носителей тока при термодинамическом равновесии
199 Примесные уровни
203 Населенность примесных уровней при термодинамическом равновесии
205 Равновесная концентрация носителей в примесном полупроводнике
207 Проводимость за счет примесной зоны
207 Теория явлений переноса в невырожденных полупроводниках
208 Задачи
209 Литература

Глава 29. Неоднородные полупроводники 210

212 Полуклассическая модель
212 Равновесный p — n-переход
217 Элементарное рассмотрение выпрямляющего действия p — n-перехода
220 Основные физические черты неравновесного случая
225 Более детальная теория неравновесного p — n-перехода
230 Задачи
232 Литература

Глава 30. Дефекты в кристаллах 233

234 Точечные дефекты. Основные термодинамические характеристики
237 Дефекты и термодинамическое равновесие
238 Точечные дефекты и электропроводность ионных кристаллов
239 Центры окраски
243 Поляроны
244 Экситоны
247 Линейные дефекты (дислокации)
252 Прочность кристаллов
253 Деформационное упрочнение
253 Дислокации и рост кристаллов
254 Усы
254 Наблюдение дислокаций и других дефектов
254 Дефекты упаковки как пример двумерных дефектов
255 Малоугловые границы зерен
256 Задачи
258 Литература

Глава 31. Диамагнетизм и парамагнетизм 259

259 Намагниченность и восприимчивость
261 Расчет атомных восприимчивостей. Общая формулировка

263 Восприимчивость диэлектриков с полностью заполненными атомными оболочками. Ларморовский диамагнетизм
265 Основное состояние ионов с частично заполненными оболочками. Правила Хунда
268 Восприимчивость диэлектриков, содержащих ионы с частично заполненной оболочкой. Парамагнетизм
275 Термодинамические свойства парамагнитных диэлектриков. Адиабатическое размагничивание
277 Восприимчивость металлов. Парамагнетизм Паули
280 Диамагнетизм электронов проводимости
281 Измерение парамагнитной восприимчивости Паули методом ядерного магнитного резонанса
282 Диамагнетизм электронов в легированных полупроводниках
283 Задачи
285 Литература

Глава 32. Взаимодействие электронов и магнитная структура 286

288 Оценка энергии магнитного дипольного взаимодействия
289 Магнитные свойства двухэлектронной системы. Синглетные и триплетные состояния
290 Вычисление расщепления между синглетным и триплетным состояниями. Несостоятельность приближения независимых электронов
294 Спиновый гамильтониан и модель Гейзенберга
296 Прямой обмен, сверхобмен, косвенный обмен и обмен между делокализованными электронами
297 Магнитное взаимодействие в газе свободных электронов
300 Модель Хаббарда
300 Локализованные моменты в сплавах
302 Минимум электросопротивления и теория Кондо
304 Задачи
306 Литература

Глава 33. Магнитное упорядочение 308

309 Типы магнитных структур
312 Наблюдение магнитных структур
314 Термодинамические свойства вблизи точки возникновения магнитного порядка
316 Свойства при нулевой температуре. Основное состояние гейзенберговского ферромагнетика
317 Свойства при нулевой температуре. Основное состояние гейзенберговского антиферромагнетика
318 Поведение гейзенберговского ферромагнетика при низких температурах. Спиновые волны
323 Высокотемпературная восприимчивость
326 Рассмотрение поведения системы вблизи критической точки

329 Теория молекулярного поля
333 Следствия дипольного взаимодействия в ферромагнетиках. Домены
337 Следствия дипольного взаимодействия. Размагничивающие факторы
337 Задачи
338 Литература

Глава 34. Сверхпроводимость 340

342 Критическая температура
344 Незатухающие токи
344 Термоэлектрические свойства
345 Магнитные свойства. Идеальный диамагнетизм
346 Магнитные свойства. Критическое поле
348 Теплоемкость
349 Другие проявления существования энергетической щели
351 Уравнение Лондонов
353 Микроскопическая теория. Качественные черты
357 Количественные результаты элементарной микроскопической теории
361 Микроскопическая теория и эффект Мейснера
362 Теория Гинзбурга — Ландау
363 Квантование потока
364 Микроскопическая теория и незатухающие токи
365 Сверхпроводящее туннелирование. Эффекты Джозефсона
368 Задачи
369 Литература

Приложения 371

М. Квантовая теория гармонического кристалла 371
374 Литература

Н. Сохранение квазиимпульса 375
376 Вывод закона сохранения
378 Применения
380 Литература

О. Теория рассеяния нейтронов в кристалле 381
385 Рассмотрение рассеяния рентгеновских лучей
386 Литература

П. Ангармонические члены и n-фононные процессы 387

Р. Вычисление g-фактора Ланде 388

Важнейшие таблицы 389

Предметный указатель 392