Н.Ашкрофт, Н.Мермин

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

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 345

рассеянии вблизи энергии Ферми
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

Том 2

Глава 19. Классификация твердых тел 5
Классификация диэлектриков 7
Ионные кристаллы 11
Щелочно-галоидные соединения (ионные кристаллы химических соединений типа A^IB^{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 Эйнштейна 85
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

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 T 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 AIIBVI II 18, 19
кристаллов соединений типа AIIIBV 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^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 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 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 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

Посвящается Элизабет, Джонатану, Роберту и Яну

ПРЕДИСЛОВИЕ

Мы начали работать над книгой в 1968 г., стремясь восполнить пробел, который мы оба остро чувствовали после нескольких лет преподавания вводных курсов физики твердого тела для изучающих физику, химию, инженерные науки и технологию материалов в Корнеллском университете. Давая студентам младших и старших курсов рекомендации по самостоятельному чтению, нам приходилось отсылать их к пестрой мешанине, составленной примерно из полдюжины учебников и монографий. Лишь отчасти это связано с многоплановостью предмета, основная же проблема заключается в его двоякой природе. С одной стороны, во введении в физику твердого тела необходимо достаточно подробно рассказать о широком круге реальных твердых тел, уделяя особое внимание типичным экспериментальным данным и иллюстративным примерам. С другой стороны, сегодня существует хорошо обоснованная общая теория твердого тела, с которой должен ознакомиться любой серьезно интересующийся студент.

К нашему удивлению, лишь через семь лет нам удалось создать то, что нам было нужно: единый вводный учебник, сочетающий оба аспекта предмета — как описательный, так и аналитический. Мы стремились дать подробное рассмотрение всего круга явлений, связанных с главными формами кристаллического вещества, и при этом заложить основы для «рабочего» понимания твердого тела путем ясного, детального и элементарного изложения фундаментальных понятий теории.

Книга предназначена для чтения вводных циклов лекций студентам младших и старших курсов [1]). В основе физики твердого тела лежит статистическая механика и квантовая теория. Пользуясь ими по мере необходимости, мы попытались учесть, особенно в более простых главах, что многие наши читатели, в частности студенты младших курсов, еще не достаточно хорошо освоили данные предметы. Там, где это представляется естественным, мы отделили вопросы, полностью основанные на чисто классических методах, от вопросов, требующих квантового рассмотрения. В последнем случае, так же как и при применении статистической механики, мы старались исходить из четко сформулированных «первых принципов». Поэтому книга может служить вводным курсом, изучаемым одновременно с начальными курсами квантовой и статистической механики. Только более трудные главы и приложения рассчитаны на достаточно подготовленного читателя.

После каждой главы приводятся задачи, которые довольно тесно связаны с текстом главы и делятся на три основные группы. а) Иногда мы относим в задачи стандартные выкладки при выводе формул. Отчасти это делается для того, чтобы избежать перегрузки текста формулами, не имеющими самостоя-

[1]) О возможных путях использования учебника при чтении курсов различной продолжительности и рассчитанных на разный уровень подготовки мы рассказываем на стр. 14—16.

тельного интереса, но главным образом потому, что такие вычисления гораздо лучше усваиваются, если их проводит сам читатель, пользуясь имеющимися намеками и прямыми указаниями. б) Когда такой стиль изложения возможен, мы (напуганные призраком появления двухтомного труда) [1]) даем в задачах дальнейшее развитие материала главы. в) Другие примеры, требующие численных и аналитических расчетов, приведены в качестве задач, чтобы либо сообщить дополнительную информацию, либо дать читателю возможность поупражняться во вновь приобретенных навыках. Поэтому читатель должен изучить задачи, даже если он не намерен их решать.

Мы согласны, что один рисунок ценнее тысячи слов, но не забываем и о том, что ненужная иллюстрация, украшая страницу, занимает в то же время место, где можно было бы с пользой разместить сотни слов. Поэтому читателю встретятся как большие промежутки сплошного текста, так и разделы, для ознакомления с которыми достаточно просмотреть рисунки и прочитать подписи к ним.

Мы предполагаем, что книга будет использоваться для преподавания студентам с различным уровнем подготовки и с различными интересами. В конкретном курсе вряд ли будет сохранен приведенный порядок глав (и даже избранных глав), поэтому они написаны так, что их можно выбирать и переставлять произвольным образом [2]). В книге мы придерживаемся такого порядка изложения, когда последовательно и с минимальными отклонениями рассматриваются основные направления физики твердого тела, причем в каждом случае мы сначала проводим элементарное обсуждение и заканчиваем более сложными вопросами.

Мы начинаем книгу [3]) с элементарных классических (1) и квантовых (2) вопросов теории свободных электронов в металлах, поскольку это требует минимальной подготовки и на примерах быстро вводит читателя почти во весь круг явлений, с которыми имеет дело теория диэлектриков, полупроводников и металлов. Благодаря этому у читателя не создается впечатления, что ничего нельзя понять, пока не освоено множество таинственных определений (относящихся к периодическим структурам) и искусно разработанных квантовых подходов (к периодическим системам).

Периодические структуры вводятся только после обзора металлических свойств (3) и выяснения вопроса о том, в каких случаях для объяснения этих свойств нужно (или, наоборот, не нужно) привлекать представление о периодичности и вытекающие отсюда следствия. Мы попытались облегчить первое знакомство с периодическими системами и для этого а) отделили очень важные свойства, связанные с трансляционной симметрией (4, 5), от менее существенных свойств, связанных с поворотами (7); б) отделили описание в обычном пространстве (4) от рассмотрения менее привычного обратного пространства (5); в) отделили абстрактное и описательное изложение периодичности от рассмотрения его элементарного применения к теории дифракции рентгеновских лучей (6).

Овладев терминологией, используемой для описания периодических систем, читатель может либо приступить к изучению того, каким образом ликвидируются различные трудности модели свободных электронов, либо непосредственно заняться рассмотрением колебаний решетки. В книге мы придерживаемся первого направления. Излагается теорема Блоха и ее общие применения (8)

---

[1]) См. примечание на стр. 6. — *Прим. ред.*

[2]) В таблице на стр. 15—16 перечисляются разделы, необходимые для понимания каждой главы. Это сделано, чтобы помочь читателям, интересующимся лишь узкой областью предмета, а также тем, кто предпочитает иной порядок изложения.

[3]) В скобках указаны номера глав.

и подчеркивается, что следствия из нее лежат в основе описания очень наглядных и практически важных случаев почти свободных электронов (9) и сильной связи (10). Значительная часть этих двух глав относится к курсу повышенной трудности, так же как и обзор методов расчета реальных зонных структур (11). Изложение полуклассической теории и ее элементарных применений (12) дается перед более сложной полуклассической теорией эффектов переноса (13). Описание экспериментальных методов определения поверхности Ферми (14) рассчитано, возможно, на более подготовленного читателя, однако значительная часть обзора зонной структуры реальных металлов (15) легко включается в элементарный курс.

За исключением явления экранировки, в элементарном курсе можно не упоминать об эффектах, не учитываемых в приближении времени релаксации (16) и при пренебрежении взаимодействием между электронами (17).

К чтению главы о работе выхода и других характеристиках поверхности (18) можно приступить в любой момент после обсуждения трансляционной симметрии в реальном пространстве. Описание обычной классификации твердых тел (19) [1]) отделено от анализа энергий связи (20). Обе эти главы помещены после главы, содержащей введение в теорию зонной структуры, поскольку именно знакомство с электронной структурой помогает разобраться в указанных двух вопросах.

Чтобы обосновать необходимость изучения колебаний решетки (читатель может заняться им в любой момент после гл. 5), мы перечисляем (21) те свойства твердых тел, которые не могут быть поняты без такого рассмотрения. Дано элементарное введение в динамику кристаллической решетки, причем классические (22) и квантовые (23) свойства гармонического кристалла рассматриваются раздельно. Способы измерения фононного спектра (24), следствия ангармоничности (25) и особые задачи, связанные с фононами в металлах (26) и ионными кристаллами (27), обсуждаются на элементарном уровне, хотя отдельные части последних четырех перечисленных глав вполне могут быть отнесены к более серьезному курсу. В главах, посвященных колебаниям решетки, нигде не использованы операторы рождения и уничтожения нормальных мод; они описаны лишь в нескольких приложениях, предназначенных для читателей, желающих глубже ознакомиться с предметом.

К изучению однородных (28) и неоднородных (29) полупроводников можно приступить в любой момент после изложения теоремы Блоха и обсуждения полуклассической теории. Знакомство с дефектами в кристаллах (30) можно начать сразу же после того, как дано определение самих кристаллов, хотя иногда мы и ссылаемся на материал других глав.

После описания атомного магнетизма мы рассматриваем, как он видоизменяется в условиях твердого тела (31), изучаем обменные и другие магнитные взаимодействия (32) и применяем получающиеся модели к явлению магнитного упорядочения (33). Это краткое введение в магнетизм и заключительная глава, посвященная сверхпроводимости (34), являются в значительной мере самостоятельными. Они помещены в конце книги, чтобы рассматривать соответствующие явления не в терминах абстрактных моделей, а как удивительные свойства реальных твердых тел.

С сожалением мы обнаружили, что после семи лет работы над книгой, проходившей не только в Корнелле, но также и во время продолжительных поездок в Кембридж, Лондон, Рим, Веллингтон и Юлих, мы не можем вспом-

[1]) Гл. 19—34 и приложения М — Р составляют в русском издании второй том. — *Прим. ред.*

нить все случаи, когда студенты, аспиранты, стажеры и коллеги делали ценные критические замечания, давали полезные советы и помогали нам разобраться в некоторых вопросах. Среди прочих благодарности заслуживают Амбегаокар, Баттерман, Биглхоул, Бауэрс, Брингер, ди Кастро, Чамберс, Честер, Коттс, Коули, Эйленбергер, Фитчен, Фридли, Хейне, Хендерсон, Холкомб, Джонс, Джозефсон, Крумхансл, Кукконен, Лангрет, МакЛин, Мар, Максфилд, Моннье, Парра, Пенроуз, Пол, Куинн, Рер, Ромерио, Руофф, Русаков, Сак, Шайх, Шриффер, Сирин, Сиверс, Силкокс, Силсби, Стрейли, Штраус, Страуд, Штурм и Уилкинс.

Но один человек повлиял на содержание почти каждой главы. Майкл Е. Фишер, профессор химии, физики и математики, наш друг и сосед, педант и трубадур, начал читать рукопись шесть лет назад. Он следовал непосредственно за нами и читал написанные (а иногда переписанные и переперписанные) главы, придираясь к неясностям, разоблачая нечестности, отмечая пропуски, обозначая оси, исправляя орфографические ошибки, переделывая рисунки, и часто сильно усложнял нам жизнь, безжалостно требуя от нас большей грамотности, точности, вразумительности и полноты. Надеемся, он будет доволен, увидев, сколь много его неразборчивых красных помет нашло отражение в в тексте, и думаем, что скоро услышим от него относительно тех, которые туда не попали.

Один из нас (Н. Д. М.) весьма благодарен фонду Альфреда П. Слоана и фонду Джона Саймона Гугенхейма за щедрую поддержку на критической стадии работы, а также друзьям из Имперского колледжа в Лондоне и Института физики имени Г. Маркони, где были написаны отдельные разделы книги. Он также очень многим обязан Р. Э. Пайерлсу, лекции которого убедили его, что физика твердого тела — это прекрасная, ясная и цельная наука. Другого автора (Н. У. А.), изучавшего предмет у Дж. М. Займана и А. Б. Пиппарда, никогда не приходилось убеждать в этом. Он хочет также с благодарностью отметить поддержку и гостеприимство Института ядерных исследований в Юлихе, университета Виктории в Веллингтоне, Кавендишской лаборатории и Клэрхолла в Кембридже.

Итака *Н. У. Ашкрофт*
Июнь 1975 *Н. Д. Мермин*

КАК ПОЛЬЗОВАТЬСЯ КНИГОЙ

По самой природе книг их главы должны быть линейно упорядочены. Мы попытались выбрать последовательность изложения, в которой яснее всего видны несколько переплетающихся линий развития предмета. Приводимая таблица (стр. 15—16) должна помочь читателям, которых интересуют отдельные вопросы физики твердого тела (например, колебания решетки, полупроводники или металлы), а также преподавателям, которые должны учитывать либо ограниченность времени, отводимого на их курс, либо специфику подготовки слушателей.

Перечисляя разделы, необходимые для проработки каждой главы, мы придерживались в таблице следующих правил: а) Если в таблице против гл. N стоит «M», то содержание гл. M (и, конечно, необходимые для ее изучения главы) важно для понимания большей части или всей гл. N. б) Если против гл. N стоит «(M)», то гл. M не обязательна для проработки гл. N, т. е. либо малая часть гл. N основана на гл. M, либо некоторые части гл. M могут оказать помощь при чтении гл. N. в) Если в таблице против гл. N не стоит ни «M», ни «(M)», то это еще не означает, что мы нигде в N не ссылаемся на гл. M, однако когда такие ссылки имеются, они связаны в основном с тем, что гл. N проясняет содержание гл. M, а не с тем, что гл. M используется при изложении материала в гл. N[1]).

Остальная часть таблицы показывает, каким образом книга может быть использована в односеместровом (40—50 лекций) и двухсеместровом (80—100 лекций) вводных курсах для студентов младших и старших курсов. Главы (или выдержки из глав) рекомендуются для самостоятельного чтения [2]), когда они имеют чисто описательный характер или же когда мы чувствовали, что во вводном курсе следует хотя бы кратко ознакомить студентов с каким-либо вопросом, на подробное рассмотрение которого нет времени. Конечно, порядок изложения достаточно гибок. Например, хотя двухсеместровый курс может соответствовать предлагаемой в книге последовательности, вполне допустима и иная его структура, когда в первом семестре излагается содержание односеместрового курса, а второй отводится для более трудных вопросов.

В вводном курсе для подготовленных слушателей, читаемом после односеместрового обзора для студентов младших курсов, целесообразно, вероятно, использовать разделы, опущенные в двухсеместровом курсе для студентов младших курсов, а также все шестнадцать приложений.

---

[1]) Таким образом, чтобы дойти с минимумом отклонений до гл. 12, необходимо прочитать гл. 8, 5, 4, 2 и 1.

[2]) Вероятно, студентам следует рекомендовать читать также и главы, излагаемые в лекциях.

Глава	Материал, который необходимо предварительно изучить	Односеместровый вводный курс		Двухсеместровый вводный курс	
		лекции	чтение	лекции	чтение
1. Теория Друде	—	Все		Все	
2. Теория Зоммерфельда	1	Все		Все	
3. Недостатки модели свободных электронов	2		Все		Все
4. Кристаллические решетки	Ничего	Вкратце	Все	Все	
5. Обратная решетка	4	Все		Все	
6. Дифракция рентгеновских лучей	5	104—113		Все	
7. Симметрия кристаллов	4				Все
8. Теорема Блоха	5	139—149		Все	
9. Почти свободные электроны	8 (6)	158—172		Все	
10. Сильная связь	8		180	180—188	188—193
11. Расчет зонной структуры	8 (9)		195—196		Все
12. Полуклассическая динамика	2,8	216—236		216—236	
13. Полуклассическая теория переноса	12				245—247
14. Определение поверхности Ферми	12	265—275		265—275	
15. Зонная структура металлов	8 (2, 9, 10, 11, 12)		Все	Все	
16. За пределами приближения времени релаксации	2 (13)				Все
17. За пределами приближения независимых электронов	2		337—342.	329—343	344—350
18. Поверхностные эффекты	2, 4 (6, 8)		353—364	353—364	

Продолжение

Глава	Материал, который необходимо предварительно изучить	Односеместровый вводный курс		Двухсеместровый вводный курс	
		лекции	чтение	лекции	чтение
19. Классификация твердых тел	2, 4 (9, 10)		Все		Все
20. Когезионная энергия	19 (17)	т. 2, 26—40		Все	
21. Недостатки модели статической решетки	(2, 4)		Все		Все
22. Классический гармонический кристалл	5	т. 2, 50—66		Все	
23. Квантовый гармонический кристалл	22	т. 2, 79—91		Все	
24. Измерение закона дисперсии фононов	2, 23		т. 2, 97—108	Все	
25. Ангармонические эффекты	23		т. 2, 127—133	Все	
26. Фононы в металлах	17, 23 (16)	т. 2, 149—152		т. 2, 138—145 т. 2, 149—152	
27. Диэлектрические свойства	19, 22		т. 2, 157—166	Все	
28. Однородные полупроводники	2, 8 (12)	т. 2, 184—203		Все	
29. Неоднородные полупроводники	28	т. 2, 210—220		Все	
30. Дефекты	4 (8, 12, 19, 22, 28, 29)		т. 2, 247—253		Все
31. Диамагнетизм, парамагнетизм	(2, 4, 14)	т. 2, 277—281		Все	
32. Магнитные взаимодействия	31 (2, 8, 10, 16, 17)	т. 2, 286—297		т. 2, 286—297	
33. Магнитное упорядочение	4, 5, 32		т. 2, 308—316	Все	
34. Сверхпроводимость	1, 2 (26)		т. 2, 340—351	Все	

ГЛАВА 1

ТЕОРИЯ МЕТАЛЛОВ ДРУДЕ

ОСНОВНЫЕ ПРЕДПОЛОЖЕНИЯ МОДЕЛИ
СТОЛКНОВЕНИЯ И ВРЕМЕНА РЕЛАКСАЦИИ
СТАТИЧЕСКАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ
ЭФФЕКТ ХОЛЛА И МАГНЕТОСОПРОТИВЛЕНИЕ
ВЫСОКОЧАСТОТНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ФУНКЦИЯ И ПЛАЗМЕННЫЙ РЕЗОНАНС
ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ

Металлы занимают особое положение в физике твердого тела, обнаруживая ряд поразительных свойств, отсутствующих у других твердых тел (таких, как кварц, сера или обычная соль). Все они — прекрасные проводники тепла и электричества, обладают ковкостью и пластичностью, блестят на свежем срезе. Необходимость объяснения подобных свойств металлов стимулировала создание современной теории твердого тела.

Хотя большинство обычно встречающихся нам твердых тел не являются металлами, с конца XIX столетия до настоящего времени металлы играют важную роль в теории твердого тела. Оказалось, что металлическое состояние представляет собой одно из важнейших состояний вещества. Например, химические элементы явно предпочитают металлическое состояние: более двух третей из них — металлы. Даже для объяснения свойств неметаллов необходимо понять свойства металлов: лишь объяснив, почему медь есть такой хороший проводник, мы узнаем, почему им не является обычная соль.

Последние сто лет физики пытаются построить простые модели металлического состояния, которые позволили бы качественно и даже количественно объяснить характерные металлические свойства. В ходе этих поисков блестящим успехам неоднократно сопутствовали также, казалось бы, безнадежные неудачи. Даже самые ранние модели, хотя они и совершенно неверны во многих отношениях, при правильном их использовании и теперь представляют огромный интерес для физиков, занятых исследованиями твердого тела.

В настоящей главе мы рассмотрим теорию проводимости металлов, предложенную Друде [1] на заре нашего столетия. Успехи модели Друде были значительными; она и по настоящий день часто используется, поскольку позволяет быстро построить наглядную картину и получить грубые оценки характеристик, более точное определение которых могло бы потребовать сложного анализа. Однако модель Друде не могла объяснить некоторые эксперименты и, кроме того, приводила к ряду концептуальных трудностей, что и определило круг вопросов, с которыми теории металлов пришлось иметь дело в следующую четверть века. Они нашли свое разрешение лишь после создания сложной и тонкой квантовой теории твердого тела.

ОСНОВНЫЕ ПРЕДПОЛОЖЕНИЯ МОДЕЛИ ДРУДЕ

В 1897 г. Томсон открыл электрон. Это открытие оказало громадное и непосредственное воздействие на теорию материи и позволило также объяснить проводимость металлов. Через три года после открытия Томсона Друде разработал свою теорию электро- и теплопроводности. При этом он рассматривал электроны в металле как электронный газ и применил к нему кинетическую теорию газов, оказавшуюся весьма плодотворной.

В кинетической теории, в ее самой простой форме, считают, что молекулы газа представляют собой одинаковые твердые сферы, которые движутся по прямым линиям до тех пор, пока не столкнутся друг с другом [1]). Предполагается, что продолжительность отдельного столкновения пренебрежимо мала и что между молекулами не действует никаких иных сил, кроме возникающих в момент столкновения.

В простейших газах имеются лишь частицы одного сорта, в металлах же их должно быть по меньшей мере два: электроны заряжены отрицательно, а металл в целом электрически нейтрален. Друде предположил, что компенсирующий положительный заряд принадлежит гораздо более тяжелым частицам, которые он считал неподвижными. В то время, однако, еще не понимали точно, почему в металле имеются подобные легкие подвижные электроны и более тяжелые неподвижные положительно заряженные ионы. Решение этой проблемы стало одним из фундаментальных достижений современной квантовой теории твердого тела. При обсуждении модели Друде, однако, нам будет достаточно просто предположить (для многих металлов это предположение оправдано), что когда атомы металлического элемента объединяются, образуя металл, валентные электроны освобождаются и получают возможность свободно передвигаться по металлу, тогда как металлические ионы остаются неизменными и играют роль неподвижных положительных частиц теории Друде. Эта модель схематически изображена на фиг. 1.1. Каждый отдельный атом металлического элемента имеет ядро с зарядом eZ_a, где Z_a — атомный номер и e — величина заряда электрона [2]): $e = 4{,}80 \cdot 10^{-10}$ ед. СГСЭ $= 1{,}60 \cdot 10^{-19}$ Кл. Вокруг ядра расположено Z_a электронов с полным зарядом $-eZ_a$. Некоторое число Z из них — это слабо связанные валентные электроны. Остающиеся $Z_a - Z$ электронов довольно сильно связаны с ядром; они играют меньшую роль в химических реакциях и носят название электронов атомного остова. Когда изолированные атомы объединяются, образуя металл, электроны атомного остова остаются связанными с ядрами, т. е. возникают металлические ионы. Валентные же электроны, наоборот, приобретают возможность далеко уходить от «родительских» атомов. В металлах эти электроны называют электронами проводимости [3]).

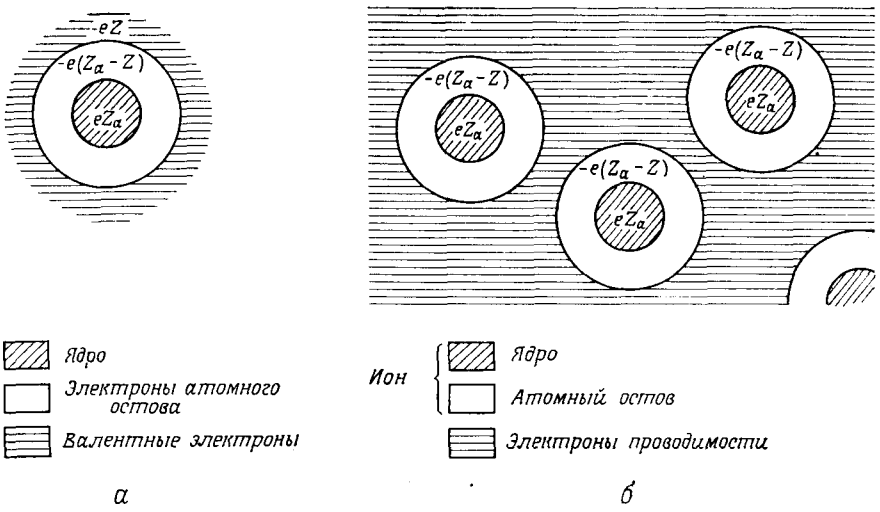
К такому «газу», состоящему из электронов с массой m, которые (в отличие от молекул обычного газа) движутся на фоне тяжелых неподвижных ионов, Друде применил кинетическую теорию. Плотность электронного газа можно рассчитать следующим образом.

---

[1]) Или же со стенками сосуда, в котором они содержатся. Возможностью этого обычно пренебрегают при рассмотрении металлов, исключая случаи, когда нас интересуют эффекты в тонких проволочках, тонких пластинах или поверхностные эффекты.

[2]) Мы всегда будем считать e положительным.

[3]) В тех случаях, когда электроны атомного остова, как и в модели Друде, играют пассивную роль, а ионы выступают в качестве неделимых инертных объектов, электроны проводимости часто называют просто «электронами», сохраняя полное их наименование для случаев, когда необходимо подчеркнуть различие между электронами проводимости и электронами атомного остова.



Фиг. 1.1. *а* — схематическое изображение изолированного атома (масштабы не соблюдены); *б* — в металле ядро и ионный остов сохраняют ту же конфигурацию, что и в изолированном атоме, а валентные электроны покидают атом и образуют электронный газ.

Металлический элемент содержит $0{,}6022 \cdot 10^{24}$ атомов на 1 моль (число Авогадро) и ρ_m/A молей на 1 см^3, где ρ_m — массовая плотность (в граммах на 1 см^3), а A — относительная атомная масса. Поскольку вклад каждого атома равен Z электронов, число электронов на 1 см^3, $n = N/V$, есть

$$n = 0{,}6022 \cdot 10^{24} \frac{Z\rho_m}{A}. \tag{1.1}$$

В табл. 1.1 приведены плотности электронов проводимости для некоторых металлов. Обычно они имеют порядок 10^{22} электронов проводимости в 1 см^3 и изменяются от $0{,}91 \cdot 10^{22}$ для цезия до $24{,}7 \cdot 10^{22}$ для бериллия [1]). В табл. 1.1 приведены также значения величины r_s, широко применяемой как мера плотности электронов, r_s — радиус сферы, объем которой равен объему, приходящемуся на один электрон проводимости. Таким образом,

$$\frac{V}{N} = \frac{1}{n} = \frac{4\pi r_s^3}{3}, \quad r_s = \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{1/3}. \tag{1.2}$$

В табл. 1.1 значения r_s даны как в ангстремах (10^{-8} см), так и в единицах боровского радиуса $a_0 = \hbar^2/me^2 = 0{,}529 \cdot 10^{-8}$ см; последнюю длину, которая характеризует радиус атома водорода в основном состоянии, часто используют в качестве масштаба при измерении атомных расстояний. Заметим, что в большинстве случаев отношение r_s/a_0 заключено между 2 и 3, хотя в щелочных металлах оно лежит между 3 и 6 (а в некоторых металлических соединениях может достигать 10).

Плотность газа электронов проводимости примерно в 1000 раз больше плотности классического газа при нормальных температуре и давлении. Несмотря на это и несмотря на наличие сильного электрон-электронного и электрон-

[1]) Таков интервал значений электронной плотности для металлических элементов при нормальных условиях. Более высоких плотностей можно достигнуть, подвергая вещество давлению (которое благоприятствует возникновению металлического состояния). Меньшие плотности наблюдаются у химических соединений.

Таблица 1.1

Электронные плотности некоторых металлических элементов согласно модели свободных электронов [a])

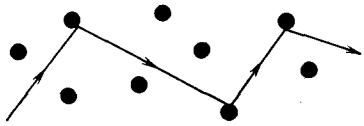
Элемент	Z	n, 10^{22} см$^{-3}$	r_s, Å	r_s/a_0
Li (78K)	1	4,70	1,72	3,25
Na (5K)	1	2,65	2,08	3,93
K (5K)	1	1,40	2,57	4,86
Rb (5K)	1	1,15	2,75	5,20
Cs (5K)	1	0,91	2,98	5,62
Cu	1	8,47	1,41	2,67
Ag	1	5,86	1,60	3,02
Au	1	5,90	1,59	3,01
Be	2	24,7	0,99	1,87
Mg	2	8,61	1,41	2,66
Ca	2	4,61	1,73	3,27
Sr	2	3,55	1,89	3,57
Ba	2	3,15	1,96	3,71
Nb	1	5,56	1,63	3,07
Fe	2	17,0	1,12	2,12
Mn (α)	2	16,5	1,13	2,14
Zn	2	13,2	1,22	2,30
Cd	2	9,27	1,37	2,59
Hg (78K)	2	8,65	1,40	2,65
Al	3	18,1	1,10	2,07
Ga	3	15,4	1,16	2,19
In	3	11,5	1,27	2,41
Tl	3	10,5	1,31	2,48
Sn	4	14,8	1,17	2,22
Pb	4	13,2	1,22	2,30
Bi	5	14,1	1,19	2,25
Sb	5	16,5	1,13	2,14

[a]) При комнатной температуре (около 300 К) и атмосферном давлении, если не оговорено иное. Радиус r_s сферы свободных электронов определяется формулой (1.2). Мы произвольно выбрали величину Z для тех элементов, которые обладают более чем одной химической валентностью. Модель Друде не дает теоретического обоснования для такого выбора. Значения n основаны на данных, взятых из таблиц Уикоффа [2].

ионного взаимодействия в модели Друде для рассмотрения электронного газа в металлах почти без изменений применяются методы кинетической теории нейтральных разреженных газов. Приведем основные предположения теории Друде.

1. В интервале между столкновениями не учитывается взаимодействие электрона с другими электронами и ионами. Иными словами, принимается, что в отсутствие внешних электромагнитных полей каждый электрон движется с постоянной скоростью по прямой линии. Далее, считают, что в присутствии внешних полей электрон движется в соответствии с законами Ньютона; при этом учитывают влияние только этих полей, пренебрегая сложными дополни-

тельными полями, порождаемыми другими электронами и ионами [1]). Приближение, в котором пренебрегают электрон-электронным взаимодействием в промежутках между столкновениями, известно под названием *приближения независимых электронов.* Соответственно приближение, в котором пренебрегают электрон-ионным взаимодействием, называется *приближением свободных электронов.* В последующих главах мы обнаружим, что приближение независимых электронов оказывается неожиданно удачным во многих отношениях, тогда как от приближения свободных электронов приходится отказаться, даже если мы хотим достичь лишь качественного понимания поведения металлов.



Фиг. 1.2. Траектория электрона проводимости, рассеивающегося на ионах, в соответствии с наивными представлениями Друде.

2. В модели Друде, как и в кинетической теории, столкновения — это мгновенные события, внезапно меняющие скорость электрона. Друде связывал их с тем, что электроны отскакивают от непроницаемых сердцевин ионов (а не считал их электрон-электронными столкновениями по аналогии с доминирующим механизмом столкновений в обычном газе). Позднее мы увидим, что при обычных условиях рассеяние электронов на электронах действительно является одним из наименее существенных механизмов рассеяния в металле. Однако простая механическая модель (фиг. 1.2), согласно которой электрон отскакивает от иона к иону, весьма далека от действительности [2]). К счастью, во многих задачах это не важно: для качественного (и даже количественного) понимания проводимости металлов достаточно просто предположить существование *какого-то* механизма рассеяния, не вдаваясь в подробности относительно того, каков именно этот механизм. Используя в своем анализе лишь несколько общих свойств процесса столкновения, мы можем не связывать себя конкретной картиной столкновений. Эти общие характерные черты описываются следующими двумя предположениями.

3. Будем предполагать, что за единицу времени электрон испытывает столкновение (т. е. внезапное изменение скорости) с вероятностью, равной $1/\tau$. Имеется в виду, что для электрона вероятность испытать столкновение в течение бесконечно малого промежутка времени dt равна просто dt/τ. Время τ называют временем релаксации, или временем свободного пробега; оно играет фундаментальную роль в теории проводимости металлов. Из этого предположения следует, что электрон, выбранный наугад в настоящий момент времени, будет двигаться в среднем в течение времени τ до его следующего столкновения и уже двигался в среднем в течение времени τ с момента предыдущего столкновения [3]). В простейших приложениях модели Друде считают, что время релаксации τ не зависит от пространственного положения электрона

---

[1]) Строго говоря, мы не можем утверждать, что электрон-ионное взаимодействие совершенно не учитывается, поскольку в модели Друде неявно предполагается, что движение электронов ограничено объемом металла. Очевидно, такое ограничение обусловлено притяжением электронов к положительно заряженным ионам. Чтобы грубо учесть эффекты электрон-ионного и электрон-электронного взаимодействия, подобные этому, к внешним полям часто добавляют соответственно подобранное внутреннее поле, описывающее усредненный эффект, обязанный этому взаимодействию.

[2]) В течение некоторого времени физики были заняты решением трудных, но несущественных задач связанных с точным попаданием электрона в ион в каждом отдельном столкновении. Следует решительно избегать буквального понимания фиг. 1.2.

[3]) См. задачу 1.

и его скорости. Позднее мы увидим, что во многих, но не во всех задачах такое предположение оказывается удивительно хорошим.

4. Предполагается, что электроны приходят в состояние теплового равновесия со своим окружением исключительно благодаря столкновениям [1]). Считается, что столкновения поддерживают локальное термодинамическое равновесие чрезвычайно простым способом: скорость электрона сразу же после столкновения не связана с его скоростью до столкновения, а направлена случайным образом, причем ее величина соответствует той температуре, которая превалирует в области, где происходило столкновение. Поэтому чем более горячей является область, где происходит столкновение, тем большей скоростью обладает электрон после столкновения.

В оставшейся части главы мы проиллюстрируем эти положения, рассмотрев наиболее важные приложения теории и обращая внимание на то, насколько хорошо теория описывает наблюдаемые явления.

СТАТИЧЕСКАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ МЕТАЛЛА

В соответствии с *законом Ома* ток I через проводник пропорционален падению напряжения V вдоль проводника: $V = IR$. Сопротивление проводника R зависит от его размеров, но не зависит от величины тока или падения напряжения. Модель Друде позволяет объяснить такую зависимость и оценить величину сопротивления.

Обычно зависимость R от формы проводника устраняют, вводя новую величину, характеризующую уже только сам металл, из которого сделан проводник. Удельное сопротивление ρ определяется как коэффициент пропорциональности между напряженностью электрического поля $\mathbf{E}$ в некоторой точке металла и вызываемой им плотностью тока $\mathbf{j}$ [2]):

$$\mathbf{E} = \rho \mathbf{j}. \tag{1.3}$$

Плотность тока $\mathbf{j}$ представляет собой вектор, параллельный потоку заряда; его величина равна количеству заряда, проходящему за единицу времени через единичную площадку, перпендикулярную потоку. Поэтому, если через проводник длиной L и площадью поперечного сечения A идет постоянный ток I, то плотность тока равна $j = I/A$. Так как падение напряжения на проводнике равно $V = EL$, из формулы (1.3) следует, что $V = I\rho L/A$ и, следовательно, $R = \rho L/A$.

Если все n электронов в единице объема движутся с одинаковой скоростью $\mathbf{v}$, то плотность тока параллельна $\mathbf{v}$. Далее, за время dt электроны сместятся на расстояние $v\,dt$ в направлении $\mathbf{v}$, поэтому за это время площадь A, перпендикулярную направлению тока, пересекут $n\,(v\,dt)\,A$ электронов. Так как каждый электрон несет заряд $-e$, полный заряд, пересекающий A за время dt, равен $-nevA\,dt$, и, следовательно, плотность тока равна

$$\mathbf{j} = -ne\mathbf{v}. \tag{1.4}$$

В любой точке металла электроны всегда движутся в самых различных направлениях и обладают разными тепловыми скоростями. Суммарная плотность тока дается выражением (1.4), где $\mathbf{v}$ — средняя скорость электронов.

---

[1]) В приближении свободных и независимых электронов такой механизм является единственно возможным.

[2]) В общем случае $\mathbf{E}$ и $\mathbf{j}$ не обязательно параллельны друг другу. Тогда вводят *тензор* удельного сопротивления. См. гл. 12 и 13.

В отсутствие электрического поля все направления движения электронов равновероятны и среднее значение $\mathbf{v}$ обращается в нуль, а соответственно суммарная плотность тока также равна нулю. В присутствии поля $\mathbf{E}$ средняя скорость электронов отлична от нуля и направлена противоположно полю (так как заряд электрона отрицателен). Эту скорость можно рассчитать следующим образом.

Рассмотрим какой-либо электрон в нулевой момент времени. Пусть t — время, прошедшее после его последнего столкновения. Скорость этого электрона в нулевой момент времени будет равна его скорости $\mathbf{v}_0$ непосредственно после столкновения плюс дополнительная скорость $-e\mathbf{E}t/m$, которую электрон приобрел после столкновения. Так как мы предполагаем, что после столкновения скорость электрона может иметь любое направление, вклад от $\mathbf{v}_0$ в среднюю скорость электронов равен нулю, и поэтому она равна среднему значению величины $-e\mathbf{E}t/m$. Однако среднее значение t равно времени релаксации τ. Поэтому имеем

$$\mathbf{v}_{\text{ср}} = -\frac{e\mathbf{E}\tau}{m}, \quad \mathbf{j} = \left(\frac{ne^2\tau}{m}\right)\mathbf{E}. \tag{1.5}$$

Этот результат обычно формулируют, используя характеристику, обратную удельному сопротивлению,— проводимость $\sigma = 1/\rho$:

$$\boxed{\mathbf{j} = \sigma\mathbf{E}; \quad \sigma = \frac{ne^2\tau}{m}.} \tag{1.6}$$

Таким образом, мы получили линейную зависимость $\mathbf{j}$ от $\mathbf{E}$ и нашли для проводимости σ выражение, в которое входят только известные величины и время релаксации τ. Следовательно, используя (1.6) и наблюдаемые значения удельного сопротивления, можно определить величину времени релаксации:

$$\tau = \frac{m}{\rho ne^2}. \tag{1.7}$$

В табл. 1.2 приведены удельные сопротивления некоторых типичных металлов при различных температурах. Обратите внимание на его сильную температурную зависимость. При комнатной температуре удельное сопротивление зависит от T примерно линейным образом, но при достижении низких температур оно резко уменьшается. При комнатной температуре удельные сопротивления обычно имеют порядок одного микроом-сантиметра (мкОм·см) или, в принятых в атомной физике единицах, — порядок 10^{-18} ед.СГСЭ [1]). Если ρ_μ — удельное сопротивление, выраженное в мкОм·см, соотношение (1.7) для времени релаксации удобно записать в виде

$$\tau = \left(\frac{0{,}22}{\rho_\mu}\right)\left(\frac{r_s}{a_0}\right)^3 \cdot 10^{-14} \text{ с}. \tag{1.8}$$

---

[1]) Чтобы перевести удельные сопротивления, выраженные в мкОм·см, в единицы СГСЭ, заметим, что при удельном сопротивлении проводника 1 мкОм·см и плотности тока 1 А/см^2 создается электрическое поле, равное 10^{-6} В/см. Поскольку 1 А равен $3\cdot10^9$ ед. СГСЭ, а 1 В равен 1/300 ед. СГСЭ, при удельном сопротивлении 1 мкОм·см возникает поле 1 ед. СГСЭ, когда плотность тока равна $300\cdot10^6\cdot3\cdot10^9$ ед. СГСЭ. В единицах СГСЭ при удельном сопротивлении величиной в 1 ед. СГСЭ напряженность поля, равная 1 ед. СГСЭ, создается током с плотностью 1 ед. СГСЭ. Таким образом, 1 мкОм·см эквивалентен $^1/_9\cdot10^{-17}$ ед. СГСЭ. Чтобы не пользоваться единицами удельного сопротивления СГСЭ, можно при расчете по формуле (1.7) выражать ρ в Ом·м, m в килограммах, e в кулонах, а n считать числом электронов на 1 м^3. (*Замечание.* Наиболее важные формулы, константы и переводные коэффициенты, используемые в гл. 1 и 2, приведены в приложении А.)

(Размерность σ есть (секунда)$^{-1}$, а размерность ρ — секунда. Действительно, легко убедиться, что $[ne^2/m] = \text{с}^{-2}$ [см. формулу (1.6)]. — *Прим. ред.*)

Таблица 1.2

Удельные электрические сопротивления некоторых элементов[a])

Элемент	77 К	273 К	373 К	$\frac{(\rho/T)_{373\ К}}{(\rho/T)_{273\ К}}$
Li	1,04	8,55	12,4	1,06
Na	0,8	4,2	Плавится	
K	1,38	6,1	»	
Rb	2,2	11,0	»	
Cs	4,5	18,8	»	
Cu	0,2	1,56	2,24	1,05
Ag	0,3	1,51	2,13	1,03
Au	0,5	2,04	2,84	1,02
Be		2,8	5,3	1,39
Mg	0,62	3,9	5,6	1,05
Ca		3,43	5,0	1,07
Sr	7	23		
Ba	17	60		
Nb	3,0	15,2	19,2	0,92
Fe	0,66	8,9	14,7	1,21
Zn	1,1	5,5	7,8	1,04
Cd	1,6	6,8		
Hg	5,8	Плавится	Плавится	
Al	0,3	2,45	3,55	1,06
Ga	2,75	13,6	Плавится	
In	1,8	8,0	12,1	1,11
Tl	3,7	15	22,8	1,11
Sn	2,1	10,6	15,8	1,09
Pb	4,7	19,0	27,0	1,04
Bi	35	107	156	1,07
Sb	8	39	59	1,11

[a]) Удельные сопротивления, выраженные в мкОм·см, указаны для температур 77 К (точка кипения жидкого азота при атмосферном давлении), 273 и 373 К. Для того чтобы продемонстрировать примерно линейную температурную зависимость сопротивления при температурах, близких к комнатной, в последнем столбце приведено отношение величин ρ/T при 373 и 273 К. (Из справочника Кэя и Лэби [3].)

Времена релаксации, рассчитанные по формуле (1.8) с использованием удельных сопротивлений, приведенных в табл. 1.2, даны в табл. 1.3. Мы видим, что при комнатных температурах τ оказывается порядка 10^{-14}—10^{-15} с. Чтобы понять, является ли это разумным значением, полезнее рассмотреть среднюю длину свободного пробега $\ell = v_0\tau$, где v_0 — средняя скорость электронов. Длина ℓ характеризует среднее расстояние, проходимое электроном между столкновениями. Во времена Друде было естественным оценивать v_0 исходя из классического закона равнораспределения энергии по степеням свободы: $^1/_2 m v_0^2 = {}^3/_2 k_B T$. Подставляя сюда известную массу электрона, находим, что v_0 имеет порядок 10^7 см/с при комнатной температуре и, следовательно, длина свободного пробега составляет от 1 до 10 Å. Так как это расстояние сравнимо с межатомным, результат вполне согласуется с предположением Друде о том, что столкновения объясняются соударениями электрона с большими тяжелыми ионами.

Таблица 1.3

Времена релаксации (10^{-14} с), рассчитанные по теории Друде [a]

Элемент	77 К	273 К	373 К
Li	7,3	0,88	0,61
Na	17	3,2	
K	18	4,1	
Rb	14	2,8	
Cs	8,6	2,1	
Cu	21	2,7	1,9
Ag	20	4,0	2,8
Au	12	3,0	2,1
Be		0,51	0,27
Mg	6,7	1,1	0,74
Ca		2,2	1,5
Sr	1,4	0,44	
Ba	0,66	0,19	
Nb	2,1	0,42	0,33
Fe	3,2	0,24	0,14
Zn	2,4	0,49	0,34
Cd	2,4	0,56	
Hg	0,71		
Al	6,5	0,80	0,55
Ga	0,84	0,17	
In	1,7	0,38	0,25
Tl	0,91	0,22	0,15
Sn	1,1	0,23	0,15
Pb	0,57	0,14	0,099
Bi	0,072	0,023	0,016
Sb	0,27	0,055	0,036

[a] Времена релаксации рассчитаны по формуле (1.8), исходя из данных, приведенных в табл. 1.1 и 1.2. Слабой зависимостью n от температуры пренебрегаем.

Однако в гл. 2 мы увидим, что классическая оценка при комнатной температуре дает значение v_0 на порядок величины меньше действительного. Кроме того, из табл. 1.3 следует, что при наиболее низких температурах τ на порядок величины больше, чем при комнатной температуре. Поскольку v_0 в действительности не зависит от температуры (мы увидим это в гл. 2), то оказывается, что при низких температурах длина свободного пробега может возрасти до 10^3 и более ангстрем, т. е. в тысячу раз превышать межионное расстояние. В настоящее время, работая при достаточно низких температурах с тщательно приготовленными образцами, можно достичь средних длин свободного пробега порядка 1 см (т. е. около 10^8 межатомных расстояний). Это явно указывает на то, что электроны не просто соударяются с ионами, как предполагал Друде.

К счастью, однако, мы можем продолжать использовать для расчетов модель Друде, хотя и не совсем точно понимаем природу столкновений. Не имея теории времени свободного пробега, важно найти такие предсказания модели Друде, которые не зависят от величины времени релаксации τ. Оказывается, существует несколько подобных не зависящих от τ величин, которые и сегодня

по-прежнему представляют фундаментальный интерес, поскольку во многих отношениях точное количественное рассмотрение времени релаксации остается наиболее слабым звеном в современных теориях проводимости металлов. В результате не зависящие от τ величины представляют особую ценность, потому что часто они дают наиболее надежную информацию.

Особенно важны два случая: расчет электропроводности при наличии пространственно-однородного постоянного магнитного поля и при наличии пространственно-однородного, но зависящего от времени электрического поля. В обоих этих случаях удобно воспользоваться следующим замечанием.

В каждый момент времени t средняя скорость электронов $\mathbf{v}$ равна $\mathbf{p}(t)/m$, где $\mathbf{p}$ — средний импульс, т. е. полный импульс, приходящийся на один электрон. Следовательно, плотность тока

$$\mathbf{j} = -\frac{ne\mathbf{p}(t)}{m}. \tag{1.9}$$

Пусть в момент времени t средний импульс электрона есть $\mathbf{p}(t)$. Вычислим тогда $\mathbf{p}(t+dt)$ — средний импульс одного электрона по истечении бесконечно малого промежутка времени dt. Вероятность того, что взятый наугад в момент t электрон испытал столкновение до момента $t+dt$, равна dt/τ, поэтому вероятность того, что он «доживет» до момента времени $t+dt$ без столкновений, есть $1-dt/\tau$. Однако, когда электрон не испытывает столкновений, он просто движется под действием силы $\mathbf{f}(t)$ [обусловленной пространственно-однородными электрическим и (или) магнитным полями] и приобретет поэтому дополнительный импульс [1]) $\mathbf{f}(t)\,dt + O(dt)^2$. Электроны, не испытавшие столкновений в интервале между моментами времени t и $t+dt$, вносят в импульс, приходящийся на один электрон в момент $t+dt$, вклад, равный произведению величины $(1-dt/\tau)$ (т. е. отношения числа таких электронов к полному их числу) на средний импульс одного такого электрона $\mathbf{p}(t) + \mathbf{f}(t)\,dt + O(dt)^2$.

Поэтому, пренебрегая пока вкладом в $\mathbf{p}(t+dt)$ от тех электронов, которые *испытали* столкновение за время между t и $t+dt$, получаем [2])

$$\mathbf{p}(t+dt) = \left(1-\frac{dt}{\tau}\right)[\mathbf{p}(t)+\mathbf{f}(t)\,dt+O(dt)^2] =$$

$$= \mathbf{p}(t) - \left(\frac{dt}{\tau}\right)\mathbf{p}(t) + \mathbf{f}(t)\,dt + O(dt)^2. \tag{1.10}$$

Поправка к (1.10) за счет электронов, испытавших столкновение в интервале от t до $t+dt$, оказывается лишь порядка $(dt)^2$. Чтобы показать это, вначале заметим, что отношение числа таких электронов к полному числу электронов равно dt/τ. Кроме того, поскольку непосредственно после столкновения скорость (и импульс) электрона направлены случайным образом, каждый такой электрон будет давать вклад в средний импульс $\mathbf{p}(t+dt)$ лишь благодаря тому, что за время после последнего столкновения он приобрел за счет силы $\mathbf{f}$ некоторый импульс. Этот импульс приобретается за промежуток времени, не превышающий dt, и поэтому имеет порядок $\mathbf{f}(t)\,dt$. Следовательно, поправка к (1.10) оказывается порядка $(dt/\tau)\,\mathbf{f}(t)\,dt$ и не влияет на члены, линейные по dt. Таким образом, можно записать

$$\mathbf{p}(t+dt) - \mathbf{p}(t) = -\left(\frac{dt}{\tau}\right)\mathbf{p}(t) + \mathbf{f}(t)\,dt + O(dt)^2, \tag{1.11}$$

---

[1]) Через $O(dt)^2$ обозначен член порядка $(dt)^2$.

[2]) Если сила, действующая на электрон, не одинакова для всех электронов, формула (1.10) остается справедливой при условии, что мы понимаем под $\mathbf{f}$ *среднюю* силу в расчете на один электрон.

где учтен вклад в $\mathbf{p}(t+dt)$ *всех* электронов. Поделив на dt и взяв предел $dt \to 0$, находим

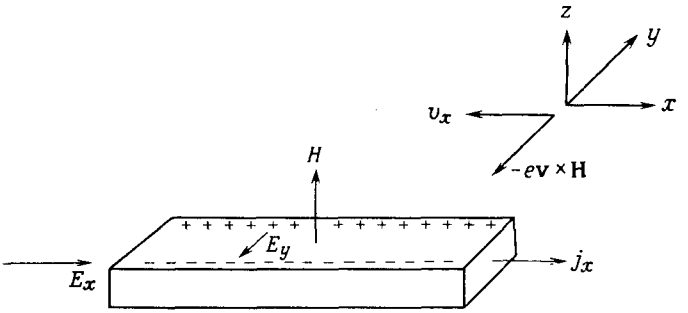
$$\frac{d\mathbf{p}(t)}{dt} = -\frac{\mathbf{p}(t)}{\tau} + \mathbf{f}(t). \tag{1.12}$$

Это уравнение означает, что эффект столкновений отдельных электронов сводится к введению в уравнение движения для импульса, приходящегося на один электрон, дополнительного члена, описывающего затухание за счет трения.

Применим теперь формулу (1.12) к нескольким интересующим нас случаям.

ЭФФЕКТ ХОЛЛА И МАГНЕТОСОПРОТИВЛЕНИЕ

В 1879 г. Холл попытался определить, действует ли сила, испытываемая проводником с током в магнитном поле, на весь проводник или же только (как мы бы сейчас сказали) на электроны, движущиеся в проводнике. Сам он подозревал последнее, и его эксперимент основывался на том, что, «если электрический



Фиг. 1.3. Схема эксперимента Холла.

ток в закрепленном проводнике сам притягивается к магниту, то этот ток должен подходить ближе к одной из сторон проводника и поэтому испытываемое им сопротивление должно нарастать» [4]. Его попытки обнаружить такое добавочное сопротивление оказались безуспешными [1]), но Холл не считал, что это позволяет делать окончательные выводы: «Магнит может *стремиться* отклонить ток, не будучи способным сделать это. Очевидно, в таком случае в проводнике существовало бы состояние напряжения, как бы электрическое давление, действующее в направлении одной из сторон проводника». Подобное состояние напряжения должно проявляться в существовании поперечной разности потенциалов (или э. д. с. Холла, как мы ее сегодня называем), которую Холлу удалось наблюдать.

Схема эксперимента Холла изображена на фиг. 1.3. К проводнику, расположенному вдоль оси x, приложено электрическое поле E_x, вызывающее электрический ток j_x. Помимо того, имеется магнитное поле $\mathbf{H}$, параллельное оси z. В результате появляется сила Лоренца [2])

$$-\frac{e}{c}\mathbf{v}\times\mathbf{H}, \tag{1.13}$$

[1]) В гл. 12 и 13 мы увидим, что сопротивление действительно возрастает (сопротивление в магнитном поле называют магнетосопротивлением). Модель Друде, однако, предсказывает равенство нулю магнетосопротивления в согласии с результатом Холла.

[2]) Имея дело с немагнитными (или слабо магнитными) материалами, мы всегда будем считать полем величину $\mathbf{H}$, поскольку разница между $\mathbf{B}$ и $\mathbf{H}$ в этом случае чрезвычайно мала.

отклоняющая электроны в отрицательном направлении оси y (дрейфовая скорость электрона направлена *против* тока). Однако электроны не могут долго двигаться в направлении оси y, поскольку они достигают границы проводника. По мере того как они там скапливаются, нарастает электрическое поле, направленное вдоль оси y и противодействующее движению и дальнейшему накоплению электронов. В состоянии равновесия это поперечное поле (или поле Холла) E_y компенсирует силу Лоренца, и ток идет лишь в направлении оси x.

Две величины представляют здесь интерес. Одна из них — это отношение поля вдоль проводника E_x к плотности тока j_x:

$$\rho(H) = \frac{E_x}{j_x}. \tag{1.14}$$

Холл обнаружил, что эта величина (магнетосопротивление) не зависит от поля [1]). Другой характеристикой является величина поперечного поля E_y. Поскольку такое поле уравновешивает силу Лоренца, можно полагать, что оно должно быть пропорциональным как приложенному полю H, так и току j_x в проводнике. Поэтому величину, называемую коэффициентом Холла, определяют как

$$R_H = \frac{E_y}{j_x H}. \tag{1.15}$$

Следует обратить внимание на то, что, поскольку поле Холла направлено против оси y (фиг. 1.3), коэффициент R_H должен быть отрицательным. С другой стороны, если бы заряд носителей был положительным, знак их x-компоненты скорости был бы обратным и сила Лоренца осталась бы неизменной. В результате поле Холла имело бы направление, противоположное тому, которое оно имеет при отрицательно заряженных носителях. Этот вывод очень важен, поскольку он означает, что измерения поля Холла позволяют определить знак носителей заряда. Экспериментальные данные, впервые полученные Холлом, находились в согласии со знаком заряда электрона, определенным позднее Томсоном. Одна из замечательных особенностей эффекта Холла заключается, однако, в том, что в некоторых металлах коэффициент Холла положителен, и поэтому носители в них должны, видимо, иметь заряд, противоположный заряду электрона. Это еще одна загадка, решение которой должна дать полная квантовомеханическая теория твердого тела. В настоящей главе дан лишь простой анализ в рамках модели Друде; хотя он и не способен объяснить существование положительных коэффициентов Холла, он часто находится в довольно хорошем согласии с экспериментом.

Чтобы рассчитать коэффициент Холла и магнетосопротивление, определим вначале плотности тока j_x и j_y в случае, когда имеется электрическое поле с произвольными компонентами E_x и E_y, а также магнитное поле $\mathbf{H}$, направленное вдоль оси z. На каждый электрон действует (не зависящая от пространственных координат) сила $\mathbf{f} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{H}/c)$, поэтому уравнение (1.12) для импульса в расчете на один электрон приобретает вид [2])

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = -e\left(\mathbf{E} + \frac{\mathbf{p}}{mc} \times \mathbf{H}\right) - \frac{\mathbf{p}}{\tau}. \tag{1.16}$$

[1]) Точнее, эта величина представляет собой поперечное магнетосопротивление. Существует также и продольное магнетосопротивление, измеряемое в магнитном поле, параллельном току.

[2]) Следует иметь в виду, что сила Лоренца не одинакова для всех электронов, поскольку она зависит от скорости электрона $\mathbf{v}$. Поэтому силу $\mathbf{f}$ в уравнении (1.12) нужно считать средней силой в расчете на один электрон (см. примечание 2 на стр. 26). Поскольку, однако, зависимость этой силы от того, на какой электрон она действует, содержится лишь в члене, *линейном* по скорости электрона, среднее значение силы получается просто путем замены этой скорости на среднюю скорость $\mathbf{p}/m$.

В стационарном состоянии ток не зависит от времени, поэтому p_x и p_y удовлетворяют уравнениям

$$\begin{aligned} 0 &= -eE_x - \omega_c p_y - \frac{p_x}{\tau}, \\ 0 &= -eE_y + \omega_c p_x - \frac{p_y}{\tau}, \end{aligned} \tag{1.17}$$

где

$$\omega_c = \frac{eH}{mc}. \tag{1.18}$$

Умножая эти уравнения на $-ne\tau/m$ и вводя компоненты плотности тока (1.4), находим

$$\begin{aligned} \sigma_0 E_x &= \omega_c \tau j_y + j_x, \\ \sigma_0 E_y &= -\omega_c \tau j_x + j_y, \end{aligned} \tag{1.19}$$

где σ_0 — статическая электропроводность для модели Друде в отсутствие магнитного поля, описываемая выражением (1.6).

Поле Холла E_y определяется из требования обращения в нуль поперечного тока j_y. Полагая j_y равным нулю во втором уравнении (1.19), получаем

$$E_y = -\left(\frac{\omega_c \tau}{\sigma_0}\right) j_x = -\left(\frac{H}{nec}\right) j_x. \tag{1.20}$$

Следовательно, для коэффициента Холла (1.15) имеем

$$R_H = -\frac{1}{nec}. \tag{1.21}$$

Это поразительный результат: согласно ему, коэффициент Холла не зависит ни от каких параметров металла, кроме плотности носителей. Выше мы уже вычисляли n, предполагая, что валентные электроны атома в металле превращаются в электроны проводимости. Измерение коэффициента Холла дает прямой способ проверки справедливости такого предположения.

При попытках определить плотность электронов n, используя результаты измерений коэффициентов Холла, возникает трудность, связанная с тем, что в действительности в противоречие с формулой (1.21) эти коэффициенты обычно зависят от магнитного поля. Кроме того, они зависят от температуры и от того, насколько тщательно приготовлен образец. Это кажется довольно странным, поскольку время релаксации, которое может сильно зависеть от температуры и состояния образца, в (1.21) не фигурирует. Тем не менее при самых низких температурах для очень чистых, тщательно приготовленных образцов в чрезвычайно сильных полях измеряемые значения постоянной Холла, по-видимому, действительно стремятся к некоторому пределу. Согласно более сложной теории, излагаемой в гл. 12 и 13, для многих (но не всех) металлов такие предельные значения точно определяются простым выражением (1.21), получаемым в модели Друде.

Коэффициенты Холла для некоторых металлов в сильных и промежуточных полях приведены в табл. 1.4. Обратите внимание на наличие положительных значений R_H, что, очевидно, соответствует положительно заряженным носителям. Поразительный пример наблюдаемой зависимости от поля, которая совершенно не объясняется теорией Друде, изображен на фиг. 1.4.

Теоретический результат Друде подтверждает экспериментальное наблюдение Холла, не обнаружившего зависимости сопротивления от поля. Действи-

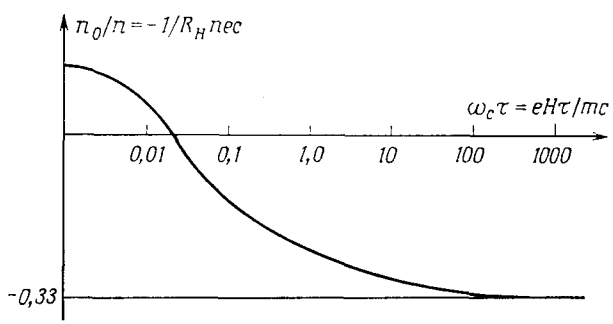
Таблица 1.4

Коэффициенты Холла некоторых металлов для полей от промежуточного до сильного [а])

Металл	Валентность	$-1/R_H nec$
Li	1	0,8
Na	1	1,2
K	1	1,1
Rb	1	1,0
Cs	1	0,9
Cu	1	1,5
Ag	1	1,3
Au	1	1,5
Be	2	—0,2
Mg	2	—0,4
In	3	—0,3
Al	3	—0,3

[а]) Грубо говоря, в таблице приведены значения, к которым стремится R_H для тщательно приготовленных образцов в пределе, когда поле становится очень большим (порядка 10^4 Гс), а температура — очень низкой. Приведенные данные представляют собой отношение n_0/n, где n_0 — плотность носителей, для которой значение R_H, рассчитанное по формуле Друде (1.21), совпадает с измеренным: $n_0 = -1/R_H ec$. Видно, что для щелочных металлов результат Друде выполняется достаточно хорошо, для благородных металлов (Cu, Ag, Au) — хуже, а для остальных, указанных в таблице, не выполняется совсем.

тельно, при $j_y = 0$ (как это имеет место в стационарном состоянии, когда поле Холла уже установилось) первое из уравнений (1.19) сводится к уравнению $j_x = \sigma_0 E_x$, т. е. проводимость имеет такую же величину, как и в нулевом магнитном поле. Однако, как показали более точные эксперименты на многих



Фиг. 1.4. Зависимость величины $n_0/n = -1/R_H nec$ от $\omega_c\tau$ для алюминия. (Из работы [5].)

Значение плотности n в модели свободных электронов найдено по номинальной химической валентности, равной в данном случае трем. Значение n_0/n в сильных полях показывает, однако, что на элементарную ячейку приходится лишь один носитель, причем положительно заряженный.

металлах, в действительности сопротивление обнаруживает зависимость от магнитного поля, в ряде случаев очень сильную. Объяснение того, почему теория Друде оказывается применимой для одних металлов, а для других возникают такие разительные расхождения, тоже должна дать квантовая теория твердого тела.

Прежде чем завершить обсуждение статических явлений в однородном магнитном поле, отметим для последующего, что для характеристики напряженности магнитного поля удобно использовать безразмерную величину $\omega_c\tau$, играющую в теории важную роль. Когда величина $\omega_c\tau$ мала, из уравнений (1.19) следует, что ток $\mathbf{j}$ почти параллелен $\mathbf{E}$, как это было бы в отсутствие магнитного поля. В общем случае ток $\mathbf{j}$ направлен к $\mathbf{E}$ под углом φ (называемым углом Холла). Из уравнений (1.19) следует, что $\operatorname{tg}\varphi = \omega_c\tau$. Величина ω_c, называемая циклотронной частотой, представляет собой просто круговую частоту [1]) вращения свободного электрона в магнитном поле H. Произведение $\omega_c\tau$ мало, если электроны между столкновениями могут проделать лишь малую часть оборота, и велико, если они могут совершить много оборотов. Иначе говоря, когда $\omega_c\tau \ll 1$, магнитное поле лишь слегка деформирует орбиты электронов, а когда величина $\omega_c\tau$ сравнима с единицей и больше, то влияние магнитного поля на орбиты электронов становится преобладающим. Для численной оценки циклотронной частоты удобна формула

$$\nu_c\,(10^9\ \text{Гц}) = 2{,}80 \cdot H\,(\text{кГс}), \quad \omega_c = 2\pi\nu_c. \tag{1.22}$$

ВЫСОКОЧАСТОТНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ МЕТАЛЛА

Чтобы рассчитать ток, вызываемый в металле зависящим от времени электрическим полем, запишем это поле в виде

$$\mathbf{E}(t) = \operatorname{Re}\left(\mathbf{E}(\omega)\, e^{-i\omega t}\right). \tag{1.23}$$

Тогда уравнение движения (1.12) для импульса, приходящегося на один электрон, приобретает вид

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = -\frac{\mathbf{p}}{\tau} - e\mathbf{E}. \tag{1.24}$$

Будем искать стационарное решение в форме

$$\mathbf{p}(t) = \operatorname{Re}\left(\mathbf{p}(\omega)\, e^{-i\omega t}\right). \tag{1.25}$$

Подставляя комплексные величины $\mathbf{p}$ и $\mathbf{E}$ в уравнение (1.24), которое должно выполняться по отдельности для действительной и мнимой частей, получаем, что $\mathbf{p}(\omega)$ удовлетворяет уравнению

$$-i\omega\mathbf{p}(\omega) = -\frac{\mathbf{p}(\omega)}{\tau} - e\mathbf{E}(\omega). \tag{1.26}$$

Так как $\mathbf{j} = -ne\mathbf{p}/m$, плотность тока равна

$$\begin{aligned} \mathbf{j}(t) &= \operatorname{Re}\left(\mathbf{j}(\omega)\, e^{-i\omega t}\right), \\ \mathbf{j}(\omega) &= -\frac{ne\mathbf{p}(\omega)}{m} = \frac{(ne^2/m)\,\mathbf{E}(\omega)}{(1/\tau) - i\omega}. \end{aligned} \tag{1.27}$$

Обычно этот результат записывают в виде

$$\mathbf{j}(\omega) = \sigma(\omega)\,\mathbf{E}(\omega), \tag{1.28}$$

---

[1]) В постоянном магнитном поле электрон движется по спирали, ось которой параллельна полю. Проекция этой спирали на плоскость, перпендикулярную полю, представляет собой окружность. Круговую частоту ω_c определяют, исходя из того, что центростремительное ускорение $\omega_c^2 r$ вызывается силой Лоренца $(e/c)\,(\omega_c r)\,H$.

где величина $\sigma(\omega)$, называемая высокочастотной проводимостью, дается выражением

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau}, \quad \sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m}. \tag{1.29}$$

Обратите внимание, что при частоте, равной нулю, это выражение переходит в результат Друде (1.6) для статической проводимости.

Наиболее важная область применения найденного результата — исследование распространения электромагнитного излучения в металле. Может показаться, что из-за предположений, сделанных нами при выводе выражения (1.29), его нельзя применять в этом случае, так как а) в электромагнитной волне наряду с полем $\mathbf{E}$ имеется перпендикулярное ему поле $\mathbf{H}$ той же величины [1]), которое не было учтено нами в уравнении (1.24); б) напряженность поля в электромагнитной волне меняется не только со временем, но и в пространстве, тогда как уравнение (1.12) выведено в предположении, что действующая сила является пространственно-однородной.

Первым из этих двух усложняющих обстоятельств можно всегда пренебречь. Оно приводит к появлению в уравнении (1.24) добавочного члена $-e\mathbf{p}/mc \times \mathbf{H}$, который в c/v раз меньше члена с электрическим полем $\mathbf{E}$, где v — средняя скорость электронов. Даже при плотности тока 1 А/мм^2 скорость $v = j/ne$ — величина порядка 0,1 см/с. Таким образом, член, зависящий от магнитного поля, примерно в 10^{10} раз меньше члена, содержащего электрическое поле, и им с полным основанием можно пренебрегать.

Второе обстоятельство вызывает более серьезные сомнения. Действительно, уравнение (1.12) было выведено в предположении, что на все электроны действует одна и та же сила, но это не так, если электрическое поле изменяется в пространстве. Заметим, однако, что для определения плотности тока в точке $\mathbf{r}$ достаточно учесть действие электрического поля на электрон за время, прошедшее с момента его последнего столкновения. Последнее столкновение в подавляющем большинстве случаев происходило на расстоянии не более нескольких длин свободного пробега от точки $\mathbf{r}$. Поэтому, если поле не изменяется существенным образом на расстояниях, сравнимых с длиной свободного пробега электрона, мы имеем право при вычислении плотности тока $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ в точке $\mathbf{r}$ считать, что поле во всем пространстве имеет такую же величину $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$, как и в точке $\mathbf{r}$. Следовательно, получаемый результат

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, \omega) = \sigma(\omega)\,\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) \tag{1.30}$$

справедлив, если длина волны поля λ велика по сравнению с длиной свободного пробега электрона ℓ. В металлах это условие обычно выполняется для видимого света (длина волны 10^3—10^4 Å). Когда оно нарушается, приходится прибегать к более сложным, так называемым нелокальным, теориям [2]).

Считая, что длина волны велика по сравнению с длиной свободного пробега, можно поступить таким образом. При наличии некоторой плотности тока $\mathbf{j}$ уравнения Максвелла запишутся в виде [3])

$$\begin{gathered} \nabla \cdot \mathbf{E} = 0, \quad \nabla \cdot \mathbf{H} = 0, \quad \nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t}, \\ \nabla \times \mathbf{H} = \frac{4\pi}{c}\mathbf{j} + \frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}. \end{gathered} \tag{1.31}$$

[1]) Это одно из наиболее привлекательных свойств системы единиц СГСЭ.

[2]) Подчеркнем: нужно сравнивать длину свободного пробега ℓ с длиной волны в металле, а не в вакууме.— *Прим. ред.*

[3]) Здесь рассматривается такой случай, когда плотность индуцированного заряда ρ равна нулю. Возможность колебаний плотности заряда исследуется ниже.

Будем искать решение, зависящее от времени как $e^{-i\omega t}$. Замечая, что в металле можно выразить $\mathbf{j}$ через $\mathbf{E}$ с помощью (1.28), находим

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) = -\nabla^2 \mathbf{E} = \frac{i\omega}{c} \nabla \times \mathbf{H} = \frac{i\omega}{c} \left(\frac{4\pi\sigma}{c} \mathbf{E} - \frac{i\omega}{c} \mathbf{E} \right), \tag{1.32}$$

или

$$-\nabla^2 \mathbf{E} = \frac{\omega^2}{c^2} \left(1 + \frac{4\pi i \sigma}{\omega} \right) \mathbf{E}. \tag{1.33}$$

Уравнение (1.33) имеет вид обычного волнового уравнения

$$-\nabla^2 \mathbf{E} = \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(\omega) \mathbf{E}, \tag{1.34}$$

с комплексной диэлектрической проницаемостью

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi i \sigma}{\omega}. \tag{1.35}$$

Если частота достаточно велика, так что выполняется условие

$$\omega\tau \gg 1, \tag{1.36}$$

то в первом приближении, исходя из (1.35) и (1.29), получаем

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \tag{1.37}$$

где величина ω_p, называемая плазменной частотой, определяется выражением

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi n e^2}{m}. \tag{1.38}$$

Если ε — действительная отрицательная величина ($\omega < \omega_p$), то уравнение (1.34) имеет лишь такие решения, которые экспоненциально убывают в пространстве, т. е. в этом случае излучение не может распространяться. Если же ε — положительная величина ($\omega > \omega_p$), то решения уравнения (1.34) являются осциллирующими, излучение может распространяться и металл должен быть прозрачным. Этот вывод, разумеется, справедлив только в том случае, если вблизи частоты $\omega = \omega_p$ выполняется сделанное нами предположение (1.36). Выражая τ через удельное сопротивление с помощью формулы (1.8), определение плазменной частоты (1.38) можно использовать для расчета величины $\omega_p\tau$:

$$\omega_p \tau = 1{,}6 \cdot 10^2 \left(\frac{r_s}{a_0} \right)^{3/2} \left(\frac{1}{\rho_\mu} \right). \tag{1.39}$$

Поскольку удельное сопротивление ρ_μ, измеренное в мкОм·см, имеет порядок единицы или менее, а величина r_s/a_0 лежит в пределах от 2 до 6, условие (1.36) хорошо выполняется при плазменной частоте.

Было обнаружено, что щелочные металлы действительно становятся прозрачными в ультрафиолетовом диапазоне. Подставляя в (1.38) численные значения постоянных, получаем, что прозрачность должна возникать при частоте, равной

$$\nu_p = \frac{\omega_p}{2\pi} = 11{,}4 \cdot \left(\frac{r_s}{a_0} \right)^{-3/2} \cdot 10^{15} \text{ Гц}, \tag{1.40}$$

или

$$\lambda_p = \frac{c}{\nu_p} = 0{,}26 \cdot \left(\frac{r_s}{a_0} \right)^{3/2} \cdot 10^3 \text{ Å}. \tag{1.41}$$

В табл. 1.5 пороговые значения длины волны, рассчитанные по формуле (1.41), сопоставляются с экспериментальными результатами. Как мы видим, теория

Таблица 1.5

Наблюдаемые и рассчитанные теоретически длины волн, ниже которых щелочные металлы становятся прозрачными [а])

Элемент	λ, 10^3 Å	
	теория [б])	эксперимент
Li	1,5	2,0
Na	2,0	2,1
K	2,8	3,1
Rb	3,1	3,6
Cs	3,5	4,4

[а]) Из книги Борна и Вольфа [6].
[б]) Рассчитано по формуле (1.41).

неплохо согласуется с экспериментом. Ниже будет показано, что в действительности диэлектрическая проницаемость не описывается выражением (1.37), а имеет гораздо более сложный вид. Таким образом, нам в какой-то степени «повезло» в том, что поведение щелочных металлов так хорошо описывается теорией Друде. В других металлах помимо члена Друде (1.37) существенны и другие вклады в диэлектрическую проницаемость.

Из формулы (1.37) вытекает еще одно важное следствие, заключающееся в том, что в электронном газе возможны колебания плотности заряда. Мы имеем в виду такое возбуждение, при котором плотность заряда [1]) обнаруживает осцилляторную зависимость от времени вида $e^{-i\omega t}$. Из уравнения непрерывности

$$\nabla \cdot \mathbf{j} = -\frac{\partial \rho}{\partial t}, \quad \nabla \cdot \mathbf{j}(\omega) = i\omega\rho(\omega) \tag{1.42}$$

и закона Гаусса

$$\nabla \cdot \mathbf{E}(\omega) = 4\pi\rho(\omega) \tag{1.43}$$

находим, учитывая (1.30), что

$$i\omega\rho(\omega) = 4\pi\sigma(\omega)\rho(\omega). \tag{1.44}$$

Это уравнение имеет решение при условии

$$1 + \frac{4\pi i\sigma(\omega)}{\omega} = 0, \tag{1.45}$$

которое в точности совпадает с условием, выведенным выше для порога распространения излучения в металле. В данном случае оно получается как условие, которому должна удовлетворять частота, чтобы волна плотности заряда могла распространяться.

Природу волны плотности заряда (ее называют плазменным колебанием или плазмоном) можно понять, используя очень простую модель [2]). Представим

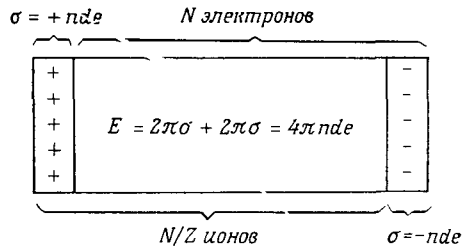
[1]) Не следует путать плотность заряда ρ с удельным сопротивлением, которое обычно обозначают той же буквой ρ. По смыслу всегда легко понять, о какой величине в каждом конкретном случае идет речь.

[2]) Поскольку поле однородно заряженной плоскости не зависит от расстояния от нее, наши рассуждения, в которых принимается, что вся плотность заряда сосредоточена на двух *противоположных поверхностях*, не являются столь грубыми, какими они представляются на первый взгляд.

себе, что мы сместили весь электронный газ как целое на расстояние d относительно положительного фона неподвижных ионов (фиг. 1.5) [1]. В результате возникает поверхностный заряд, который создает электрическое поле величиной $4\pi\sigma$, где σ — заряд, приходящийся на единицу площади [2]) на каждом из концов столба электронного газа. Тогда для электронного газа в целом справедливо следующее уравнение движения:

$$N m \ddot{d} = -Ne\,|\,4\pi\sigma\,|\, = \\ = -Ne\,(4\pi n d e) = -4\pi n e^2 N d, \quad (1.46)$$

которое описывает колебания с плазменной частотой.



Фиг. 1.5. Простая модель плазменных колебаний.

Число прямых экспериментальных наблюдений плазмонов невелико. Возможно, из них наиболее важную роль играет эксперимент, показывающий, что при прохождении электронов через тонкую металлическую пленку теряемая ими энергия равна целому кратному величины $\hbar\omega_p$ [7]. Тем не менее, не следует забывать о возможности возбуждения плазмонов и в ходе других электронных процессов.

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ МЕТАЛЛА

Наиболее впечатляющим успехом модели Друде в то время, когда она была предложена, явилось объяснение эмпирического закона Видемана и Франца (1853 г.). Закон Видемана — Франца утверждает, что отношение $\varkappa/\sigma$ теплопроводности к электропроводности для большинства металлов прямо пропорционально температуре, причем коэффициент пропорциональности с достаточной точностью одинаков для всех металлов. Эта удивительная закономерность видна из табл. 1.6, где приведены измеренные значения теплопроводности и отношение $\varkappa/\sigma T$ (называемое числом Лоренца) для некоторых металлов при двух температурах, 273 и 373 К.

Для объяснения этой закономерности в рамках модели Друде предполагают, что основная часть теплового потока в металле переносится электронами проводимости. Это предположение основано на том эмпирическом наблюдении, что металлы проводят тепло гораздо лучше, чем диэлектрики. Поэтому теплопроводность, обусловленная ионами [3]) (которые имеются и в металлах, и в диэлектриках), гораздо менее важна по сравнению с теплопроводностью, обусловленной электронами проводимости (присутствующими только в металлах).

---

[1]) Как было отмечено ранее, в действительности в модели Друде учитывается взаимодействие между ионами и электронами, так как в ней предполагается, что электроны удерживаются внутри металла благодаря взаимодействию с положительно заряженными ионами. В нашей простой модели плазменных колебаний именно это взаимодействие приводит к появлению возвращающей силы.

[2]) Не следует путать поверхностную плотность заряда σ с проводимостью, которую обычно также обозначают буквой σ.

[3]) Хотя ионы в металле и не могут перемещаться по нему, они могут переносить тепловую энергию (но не электрический заряд): ионы могут колебаться относительно среднего положения, что приводит к передаче тепловой энергии в форме упругих волн, распространяющихся по ионной решетке. См. гл. 25.

Таблица 1.6

Экспериментальные значения коэффициента теплопроводности и числа Лоренца некоторых металлов [a])

Элемент	273K		373K	
	$\varkappa$, Вт/см·К	$\varkappa/\sigma T$, 10^{-8} Вт·Ом/К^2	$\varkappa$, Вт/см·К	$\varkappa/\sigma T$, 10^{-8} Вт·Ом/К^2
Li	0,71	2,22	0,73	2,43
Na	1,38	2,12		
K	1,0	2,23		
Rb	0,6	2,42		
Cu	3,85	2,20	3,82	2,29
Ag	4,18	2,31	4,17	2,38
Au	3,1	2,32	3,1	2,36
Be	2,3	2,36	1,7	2,42
Mg	1,5	2,14	1,5	2,25
Nb	0,52	2,90	0,54	2,78
Fe	0,80	2,61	0,73	2,88
Zn	1,13	2,28	1,1	2,30
Cd	1,0	2,49	1,0	
Al	2,38	2,14	2,30	2,19
In	0,88	2,58	0,80	2,60
Tl	0,5	2,75	0,45	2,75
Sn	0,64	2,48	0,60	2,54
Pb	0,38	2,64	0,35	2,53
Bi	0,09	3,53	0,08	3,35
Sb	0,18	2,57	0,17	2,69

[a]) Из справочника Кэя и Лэби [3].

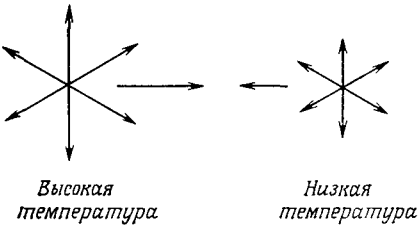
Чтобы дать определение коэффициента теплопроводности и рассчитать его, рассмотрим металлический стержень, вдоль которого температура медленно меняется. Если бы на концах стержня не было источников и стоков тепла, поддерживающих градиент температуры, то его горячий конец охлаждался бы, а холодный — нагревался, т. е. тепловая энергия текла бы в направлении, противоположном градиенту температуры. Подводя тепло к горячему концу с той же скоростью, с которой оно отсюда уходит, можно добиться установления стационарного состояния с градиентом температуры и постоянным потоком тепловой энергии. Мы определяем плотность потока тепла $\mathbf{j}^q$ как вектор, параллельный направлению потока тепла и равный по абсолютной величине количеству тепловой энергии, пересекающей за единицу времени единичную площадь, перпендикулярную потоку [1]). Для малых градиентов температуры поток тепла оказывается пропорциональным ∇T (закон Фурье):

$$\mathbf{j}^q = -\varkappa \nabla T. \tag{1.47}$$

Коэффициент пропорциональности $\varkappa$ называют коэффициентом теплопроводности. Он положителен, поскольку направление потока тепла противоположно направлению градиента температуры.

[1]) Обратите внимание на аналогию с определением плотности электрического тока $\mathbf{j}$, а также и на аналогию между законами Ома и Фурье.

В качестве конкретного примера рассмотрим случай, когда имеется постоянный перепад температур в положительном направлении оси x. Тогда в стационарном состоянии поток тепла течет также в направлении x и имеет абсолютную величину $j^q = -\varkappa\, dT/dx$. Чтобы рассчитать этот тепловой поток, заметим (предположение 4, стр. 22), что скорость электрона после каждого столкновения соответствует локальной температуре; чем выше температура в месте столкновения, тем большей энергией обладает испытавший столкновение электрон. Следовательно, даже если среднее значение скорости электронов в какой-либо точке окажется равным нулю, то и при таких условиях будет существовать суммарный тепловой поток (в отличие от электрического тока), направленный в сторону области с более низкой температурой (фиг. 1.6). Это объясняется тем, что электроны, приходящие в данную точку из области с высокой температурой, имеют более высокие энергии, чем электроны, приходящие из области с низкой температурой.



Фиг. 1.6. Схематическое изображение соотношения между градиентом температуры и потоком тепла.

Электроны, приходящие в центр стержня слева, испытали предыдущее столкновение в области с высокой температурой. Электроны, приходящие в центр справа, испытали последнее столкновение в области с низкой температурой. Следовательно, электроны, движущиеся в центре слева направо, обладают в среднем более высокой энергией по сравнению с движущимися в обратном направлении; в результате возникает суммарный поток тепла, направленный вправо.

Чтобы получить на основе этой картины количественную оценку теплопроводности, вначале рассмотрим чрезмерно упрощенную «одномерную» модель, в которой электроны способны двигаться лишь вдоль оси x, так что в точку x половина электронов приходит с той стороны, где температура выше, а половина — со стороны, где она ниже. Если $\mathscr{E}(T)$ — тепловая энергия в расчете на один электрон в металле, который находится в равновесии при температуре T, то электрон, последнее столкновение которого произошло в точке x', в среднем имеет тепловую энергию $\mathscr{E}(T\,[x'])$. Электроны, приходящие в точку x с той стороны, где температура выше, испытали последнее предшествующее столкновение в среднем в точке $x - v\tau$ и поэтому несут в расчете на один электрон тепловую энергию $\mathscr{E}(T\,[x - v\tau])$. Их вклад в плотность теплового потока равен поэтому произведению числа таких электронов в единице объема $n/2$ на их скорость v и на их энергию, т. е. $(n/2)\, v\, \mathscr{E}(T\,[x - v\tau])$. Электроны, приходящие в точку x с той стороны, где температура ниже, дают вклад $(n/2)\,(-v)\,[\mathscr{E}(T\,[x + v\tau])]$, поскольку движутся от бо́льших значений x в направлении меньших. Сложение двух этих членов дает

$$j^q = \frac{1}{2}\, nv\, [\mathscr{E}(T\,[x - v\tau]) - \mathscr{E}(T\,[x + v\tau])]. \tag{1.48}$$

Если изменение температуры на расстоянии длины свободного пробега $\ell = v\tau$ очень мало [1]), то можно разложить полученное выражение в ряд вблизи точки x, тогда в линейном приближении получим

$$j^q = nv^2\tau \frac{d\mathscr{E}}{dT}\left(-\frac{dT}{dx}\right). \tag{1.49}$$

Чтобы перейти в этой формуле к трехмерному случаю, необходимо только заменить v на v_x — проекцию скорости электрона $\mathbf{v}$ в направлении оси x —

[1]) Изменение температуры на расстоянии ℓ равно ее изменению на длине образца L, умноженному на (ℓ/L).

и произвести усреднение по всем возможным направлениям скорости. Поскольку [1] $\langle v_x^2\rangle = \langle v_y^2\rangle = \langle v_z^2\rangle = {}^1/_3 v^2$ и $n d\mathscr{E}/dT = (N/V)\, d\mathscr{E}/dT = (dE/dT)/V = c_v$, где c_v — электронная удельная теплоемкость, имеем

$$\mathbf{j}^q = \frac{1}{3} v^2 \tau c_v (-\nabla T), \tag{1.50}$$

или

$$\varkappa = \frac{1}{3} v^2 \tau c_v = \frac{1}{3} \ell v c_v, \tag{1.51}$$

где v^2 — средний квадрат скорости электрона.

Подчеркнем, что проведенные рассуждения нельзя считать строгими. Так, мы весьма свободно говорили о приходящейся на один электрон тепловой энергии, переносимой отдельными группами электронов, а между тем эту величину трудно определить точно. Кроме того, на различных стадиях расчета мы довольно беззаботно заменяли величины их тепловыми средними значениями. Можно было бы, например, возразить, что если тепловая энергия, приходящаяся на один электрон, зависит от направления, откуда приходят электроны, от него будет зависеть и их средняя скорость, поскольку она тоже зависит от температуры в месте их последнего столкновения. Ниже мы заметим, что последнее упущение компенсируется другой допущенной нами ошибкой; в гл. 13 с помощью более строгих рассуждений мы покажем, что результат (1.51) очень близок к правильному (и при особых обстоятельствах является точным).

Исходя из формулы (1.51) и поделив коэффициент теплопроводности на коэффициент электропроводности (1.6), можно получить еще одно выражение, которое уже свободно от таинственности, присущей времени релаксации τ:

$$\frac{\varkappa}{\sigma} = \frac{{}^1/_3 c_v m v^2}{ne^2}. \tag{1.52}$$

Естественно, что при расчетах электронной удельной теплоемкости и среднеквадратичной скорости Друде воспользовался законами классического идеального газа. Поэтому он фактически положил теплоемкость c_v равной ${}^3/_2 n k_B$, а величину ${}^1/_2 m v^2$ — равной ${}^3/_2 k_B T$, где k_B — постоянная Больцмана, $k_B = 1{,}38 \cdot 10^{-16}$ эрг/К. Это приводит к следующему результату:

$$\frac{\varkappa}{\sigma} = \frac{3}{2}\left(\frac{k_B}{e}\right)^2 T. \tag{1.53}$$

Величина в правой части равенства (1.53) зависит лишь от фундаментальных постоянных k_B и e и пропорциональна T в полном соответствии с законом Видемана — Франца. Из (1.53) получаем значение числа Лоренца [2]

$$\frac{\varkappa}{\sigma T} = \frac{3}{2}\left(\frac{k_B}{e}\right)^2 = 1{,}24 \cdot 10^{-13} \text{ (эрг/ед. СГСЭ}\cdot\text{К)}^2 = 1{,}11 \cdot 10^{-8} \text{ Вт}\cdot\text{Ом/К}^2, \tag{1.54}$$

что составляет примерно половину типичных значений числа Лоренца, приведенных в табл. 1.6. В своем первоначальном расчете электропроводности Друде ошибся в два раза и получил результат, вдвое меньший правильного (1.6), и поэтому найденное им значение $\varkappa/\sigma T = 2{,}22 \cdot 10^{-8}$ Вт·Ом/К^2 оказалось в превосходном согласии с экспериментом.

---

[1] В равновесии распределение по скоростям является изотропным. Поправки к нему за счет градиента температуры чрезвычайно малы.

[2] Поскольку (Дж/Кл)^2 = (Вт/А)^2 = Вт·Ом, практические единицы, в которых приводят значения чисел Лоренца, часто называют не (Дж/Кл·К)^2, а Вт·Ом/К^2.

Этот успех, хотя и случайный, был настолько впечатляющим, что стимулировал дальнейшие исследования модели Друде. Все же он казался весьма загадочным, ибо никогда наблюдаемый вклад электронов в удельную теплоемкость не имел величины хотя бы отдаленно сравнимой с $^3/_2 nk_B$. Действительно, результаты измерений показывают, что при комнатной температуре электроны, по-видимому, вообще не дают вклада в теплоемкость. Как мы увидим в гл. 2, законы классического идеального газа неприменимы для электронного газа в металле. Поразительный успех модели Друде был связан с тем, что в его расчетах, помимо ошибки в два раза, содержались две другие ошибки, примерно на два порядка каждая, которые компенсировали друг друга: при комнатной температуре реальный электронный вклад в удельную темплоемкость примерно в 100 раз меньше предсказываемого классически, а средний квадрат скорости электрона — примерно в 100 раз больше.

Корректная теория равновесных тепловых свойств свободного электронного газа рассматривается в гл. 2, а более точный анализ теплопроводности металла проводится в гл. 13. Однако прежде чем закончить обсуждение вопроса о переносе тепла, мы должны уточнить одно обстоятельство, которым мы пренебрегли в нашем слишком упрощенном анализе и за которым скрывается важное физическое явление.

При расчете теплопроводности мы не учитывали эффектов, связанных с градиентом температуры, за исключением того, что считали энергию, переносимую группой электронов, зависящей от температуры в месте их последнего столкновения. Но если после столкновения, происходящего в области, где температура выше, электроны обладают более высокими энергиями, то тогда они имеют также и более высокие скорости. Поэтому, казалось бы, мы должны учитывать, что не только вклад электрона в тепловую энергию, но и его скорость v зависит от того, в каком месте произошло последнее столкновение. Оказывается, что такой добавочный член изменяет результат на множитель порядка единицы; тем не менее фактически мы были правы, когда пренебрегали этой поправкой. Действительно, сразу после создания градиента температуры электроны обладают отличной от нуля средней скоростью, направленной в сторону области с более низкой температурой. Однако, поскольку электроны несут заряд, наличие такой скорости приведет к возникновению электрического тока. Но измерения теплопроводности обычно проводятся при разомкнутой цепи, когда электрический ток не может идти. Поэтому электрический ток существует лишь до тех пор, пока на поверхности образца не накопится заряд, достаточный для создания замедляющего электрического поля, которое противодействует дальнейшему накоплению заряда и поэтому в точности компенсирует влияние градиента температуры на среднюю скорость электронов [1]). Когда стационарное состояние достигается, электрический ток прекращается; таким образом, мы были правы, предполагая, что в каждой точке средняя скорость электронов равна нулю.

Так мы приходим к рассмотрению еще одного физического эффекта: при наличии градиента температуры в длинном и тонком стержне в нем должно возникать электрическое поле, направленное противоположно градиенту температуры. О существовании такого поля, называемого термоэлектрическим, известно уже довольно давно (эффект Зеебека). Это поле обычно записывают как

$$\mathbf{E} = Q\nabla T; \tag{1.55}$$

[1]) Ср. аналогичное обсуждение возникновения поля Холла на стр. 27.

коэффициент пропорциональности Q называется дифференциальной термоэлектродвижущей силой (или дифференциальной термо-э. д. с.). Чтобы рассчитать Q, заметим, что в нашей «одномерной» модели средняя скорость электронов в точке x, возникающая из-за градиента температуры, равна

$$v_Q = \frac{1}{2}[v(x-v\tau) - v(x+v\tau)] = -\tau v \frac{dv}{dx} = -\tau \frac{d}{dx}\left(\frac{v^2}{2}\right). \tag{1.56}$$

Мы опять можем перейти к случаю трех измерений [1]), полагая $v^2 \to v_x^2$ и замечая, что $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = {}^1/_3 v^2$; тогда

$$\mathbf{v}_Q = -\frac{\tau}{6}\frac{dv^2}{dT}(\nabla T). \tag{1.57}$$

Средняя скорость, вызываемая электрическим полем [2]), есть

$$\mathbf{v}_E = -\frac{e\mathbf{E}\tau}{m}. \tag{1.58}$$

Чтобы выполнялось условие $\mathbf{v}_Q + \mathbf{v}_E = 0$, мы должны положить

$$Q = -\left(\frac{1}{3e}\right)\frac{d}{dT}\frac{mv^2}{2} = -\frac{c_v}{3ne}. \tag{1.59}$$

Этот результат вновь не зависит от времени релаксации. Оценивая его, Друде еще раз необоснованно применил классическую статистическую механику и, положив теплоемкость c_v равной $3nk_B/2$, нашел

$$Q = -\frac{k_B}{2e} = -0{,}43 \cdot 10^{-4}\ \text{В/К}. \tag{1.60}$$

Реально наблюдаемые при комнатных температурах в металлах дифференциальные термо-э. д. с. имеют порядок 1 мкВ/К, т. е. в 100 раз меньше. Это та же самая ошибка в 100 раз, которая дважды фигурировала в проведенном Друде выводе закона Видемана — Франца; однако теперь она не компенсируется, что явно указывает на неадекватность классической статистической механики при описании электронного газа в металлах.

Расхождение устраняется при использовании квантовой статистической механики. Однако в некоторых металлах сам знак термо-э. д. с., т. е. направление термоэлектродвижущего поля, противоположен предсказываемому моделью Друде. Это такая же загадка, как и расхождение в знаке коэффициента Холла. Квантовая теория твердого тела может объяснить также и обращение знака термо-э. д. с., но в данном случае ее триумф оказывается довольно скромным, ибо подлинная количественная теория термоэлектрического поля до сих пор еще не создана. При последующем обсуждении мы отметим некоторые особенности этого явления, которые делают чрезвычайно трудным его точный расчет.

Из последних примеров ясно, что не имеет смысла развивать теорию свободных электронов без надлежащего использования квантовой статистики. Этому вопросу посвящена гл. 2.

ЗАДАЧИ

1. *Распределение Пуассона*

В модели Друде вероятность того, что электрон испытает столкновение за бесконечно малый промежуток времени dt, равна dt/τ.

а) Покажите, что вероятность того, что электрон, случайно выбранный в данный момент времени, не испытал столкновения в предыдущие t секунд, равна $e^{-t/\tau}$. Покажите, что с той же вероятностью он не испытает столкновения и в последующие t секунд.

[1]) См. также рассуждения, использованные при переходе от формулы (1.49) к формуле (1.50).

[2]) См. обсуждение на стр. 23.

б) Покажите, что вероятность того, что промежуток времени между двумя последовательными столкновениями заключен в интервале между t и $t + dt$, есть $(dt/\tau)e^{-t/\tau}$.

в) Исходя из результата «а» выведите, что усредненное по всем электронам время, прошедшее с момента последнего столкновения (или время до следующего столкновения), равно τ.

г) Исходя из результата «б» выведите, что среднее время между двумя последовательными столкновениями электрона равно τ.

д) Из результата «в» следует, что в любой момент время T между предыдущим и последующим столкновениями, усредненное по всем электронам, есть 2τ. Объясните, почему это не противоречит результату, полученному в п. «г». (Полное объяснение должно включать вывод распределения вероятности для T.) Друде не учел этой тонкости, поэтому найденное им выражение составило лишь половину от (1.6). Однако при вычислении теплопроводности он не сделал той же ошибки — отсюда множитель 2 в найденном им значении числа Лоренца (см. стр. 38).

2. *Джоулево тепло*

Рассмотрим металл при постоянной температуре в статическом однородном электрическом поле **E**. Пусть электрон, испытавший вначале одно столкновение, по прошествии времени t испытывает второе. В модели Друде энергия в столкновениях не сохраняется, так как средняя скорость электрона сразу же после столкновения не зависит от той энергии, которую он получил от поля со времени предыдущего столкновения (предположение 4, стр. 22).

а) Покажите, что средняя энергия, переданная ионам во втором из этих двух столкновений, происходящем по истечении времени t, равна $(eEt)^2/2m$. (Усреднение производится по всем направлениям движения электрона после первого столкновения.)

б) Используя результат задачи 1, п. «б», покажите, что средняя энергия, передаваемая от одного электрона за одно столкновение, равна $(eE\tau)^2/m$ и поэтому средняя потеря энергии электронами в 1 см^3 за 1 с равна $(ne^2/\tau m)\,E^2 = \sigma E^2$. Покажите, что мощность, теряемая в проводнике длиной L с поперечным сечением A, равна I^2R, где I — ток в проводнике, а R — его сопротивление.

3. *Эффект Томсона*

Предположим, что в задаче 2 в металле помимо приложенного электрического поля имеется также постоянный градиент температуры ∇T. Поскольку энергия электрона непосредственно после столкновения определяется локальной температурой, потеря энергии при столкновениях зависит от того, насколько далеко «вниз» по градиенту температуры прошел электрон за время между двумя столкновениями, а также от того, какое количество энергии он приобрел от электрического поля. Следовательно, выражение для потери энергии будет содержать член, пропорциональный $\mathbf{E} \cdot \nabla T$ (его легко отличить от других членов, описывающих энергетические потери во втором порядке, поскольку это единственный член, меняющий знак при обращении знака **E**). Покажите, что этот вклад описывается в модели Друде членом порядка $(ne\tau/m)\,(d\mathscr{E}/dT)\,(\mathbf{E} \cdot \nabla T)$, где $\mathscr{E}$ — средняя тепловая энергия в расчете на один электрон. [Рассчитайте энергию, теряемую типичным электроном, который непосредственно перед столкновением в точке **r** испытал столкновение в точке **r** — **d**. Считая, что время релаксации τ постоянно, т. е. не зависит от энергии, **d** можно найти в первом приближении по полю и градиенту температуры с помощью простых кинетических рассуждений. Этого достаточно, чтобы вычислить потери энергии во втором порядке.]

4. *Геликоидальные волны*

Предположим, что металл помещен в постоянное магнитное поле **H**, направленное вдоль оси z; пусть на него действует переменное электрическое поле $\mathbf{E}e^{-i\omega t}$, перпендикулярное **H**.

а) Пусть электрическое поле поляризовано циркулярно ($E_y = \pm iE_x$). Покажите, что формулу (1.28) теперь следует обобщить таким образом:

$$j_x = \left(\frac{\sigma_0}{1 - i\,(\omega \mp \omega_c)\,\tau}\right) E_x, \qquad j_y = \pm\, ij_x, \qquad j_z = 0. \tag{1.61}$$

б) Покажите, что с учетом (1.61) уравнения Максвелла (1.31) имеют решение

$$E_x = E_0 e^{i(kz - \omega t)}, \qquad E_y = \pm\, iE_x, \qquad E_z = 0 \tag{1.62}$$

при условии, что $k^2c^2 = \varepsilon\omega^2$, где

$$\varepsilon\,(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega}\left(\frac{1}{\omega \mp \omega_c + i/\tau}\right). \tag{1.63}$$

в) Изобразите ход функции $\varepsilon(\omega)$ при $\omega > 0$ (при поляризации $E_y = iE_x$) и продемонстрируйте, что решения уравнения $k^2c^2 = \varepsilon\omega^2$ существуют для произвольного k при частотах $\omega > \omega_p$ и $\omega < \omega_c$. (Считайте выполненным условие сильного поля $\omega_c\tau \gg 1$ и учтите, что даже в поле порядка сотен килогауссов $\omega_p/\omega_c \gg 1$.)

г) Покажите, что, когда $\omega \ll \omega_c$, соотношение между k и ω для такого низкочастотного решения имеет вид

$$\omega = \omega_c \left(\frac{k^2c^2}{\omega_p^2}\right). \tag{1.64}$$

Эта низкочастотная волна, называемая геликоном, наблюдалась во многих металлах [8]. Оцените частоту геликона, если длина волны составляет 1 см, поле имеет напряженность 10 кГс, а электронная плотность — типичную для металлов величину.

5. *Поверхностные плазмоны*

Электромагнитная волна, способная распространяться вдоль поверхности металла, затрудняет наблюдение обычных (объемных) плазмонов. Пусть полупространство $z > 0$ занято металлом, а полупространство $z < 0$ — вакуумом. Предположим, что фигурирующая в уравнениях Максвелла плотность электрического заряда ρ обращается в нуль как вне, так и внутри металла. (Это не исключает существования поверхностной плотности заряда, сосредоточенной на плоскости $z = 0$.) Поверхностный плазмон представляет собой решение уравнений Максвелла, имеющее следующую форму:

$$\begin{aligned} &E_x = Ae^{iqx}e^{-Kz}, \quad E_y = 0, \quad E_z = Be^{iqx}e^{-Kz}, \quad z > 0; \\ &E_x = Ce^{iqx}e^{K'z}, \quad E_y = 0, \quad E_z = De^{iqx}e^{K'z}, \quad z < 0, \end{aligned} \tag{1.65}$$

где q, K, K' — действительные, K, K' — положительные числа.

а) Предполагая обычные граничные условия [т. е. непрерывность величин $\mathbf{E}_{\|}$ и $(\varepsilon\mathbf{E})_{\perp}$] и используя результаты Друде (1.35) и (1.29), найдите три уравнения, связывающие q, K и K' как функции ω.

б) Предполагая, что $\omega\tau \gg 1$, изобразите q^2c^2 как функцию ω^2.

в) Покажите, что в пределе $qc \gg \omega$ существует решение с частотой $\omega = \omega_p/\sqrt{2}$. Оцените K и K' и покажите, что эта волна существует лишь у поверхности. Опишите ее поляризацию. Такую волну называют поверхностным плазмоном.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Drude P.*, Ann. Phys., **1**, 566; **3**, 369 (1900).
2. *Wyckoff R. W. G.*, Crystal Structures, 2nd ed., Interscience, New York, 1963.
3. *Kaye G. W. C.*, *Laby T. H.*, Table of Physical and Chemical Constants, Longmans Green, London, 1966. (Имеется перевод 9-го изд.: *Кэй Д.*, *Лэби Т.* Справочник физика-экспериментатора.— М.: ИЛ, 1949.)
4. *Hall E. H.*, Am. J. Math., **2**, 287 (1879).
5. *Lück R.*, Phys. Stat. Sol., **18**, 49 (1966).
6. *Born M.*, *Wolf E.*, Principles of Optics, Pergamon, New York, 1964. (Имеется перевод: *Борн М.*, *Вольф Э.* Основы оптики.— М.: Наука, 1970.)
7. *Powell C. J.*, *Swan J. B.*, Phys. Rev., **115**, 869 (1959).
8. *Bowers R. et al.*, Phys. Rev. Lett., **7**, 339 (1961).

ГЛАВА 2

ТЕОРИЯ МЕТАЛЛОВ ЗОММЕРФЕЛЬДА

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕРМИ — ДИРАКА
СВОБОДНЫЕ ЭЛЕКТРОНЫ
ПЛОТНОСТЬ РАЗРЕШЕННЫХ ВОЛНОВЫХ ВЕКТОРОВ
ИМПУЛЬС, ЭНЕРГИЯ И ТЕМПЕРАТУРА ФЕРМИ
ЭНЕРГИЯ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ
И МОДУЛЬ ВСЕСТОРОННЕГО СЖАТИЯ
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЗА СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ
ТЕОРИЯ ПРОВОДИМОСТИ ЗОММЕРФЕЛЬДА
ЗАКОН ВИДЕМАНА — ФРАНЦА

Во времена Друде и затем в течение многих лет вполне разумным казалось предположение, что распределение электронов по скоростям совпадает с распределением в обычном классическом газе с плотностью $n = N/V$ и описывается в состоянии равновесия при температуре T формулой Максвелла — Больцмана. При таком предположении число электронов в единице объема, скорости которых лежат в интервале [1]) $d\mathbf{v}$ с центром в $\mathbf{v}$, равно $f_B(\mathbf{v})\,d\mathbf{v}$, где

$$f_B(\mathbf{v}) = n\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2k_B T}. \tag{2.1}$$

Как мы видели в гл. 1, подобное предположение в сочетании с моделью Друде приводит к результатам, согласующимся по порядку величины с законом Видемана — Франца; вместе с тем из него следует также, что электроны должны давать большой вклад в теплоемкость металла, равный $^3/_2 k_B$ на один электрон. Такой вклад обнаружен не был [2]).

В течение четверти века этот парадокс вызывал сомнения в справедливости модели Друде, которые рассеялись лишь после создания квантовой теории и признания того факта, что для электронов [3]) в силу принципа запрета Паули распределение Максвелла — Больцмана (2.1) должно быть заменено распределением Ферми — Дирака:

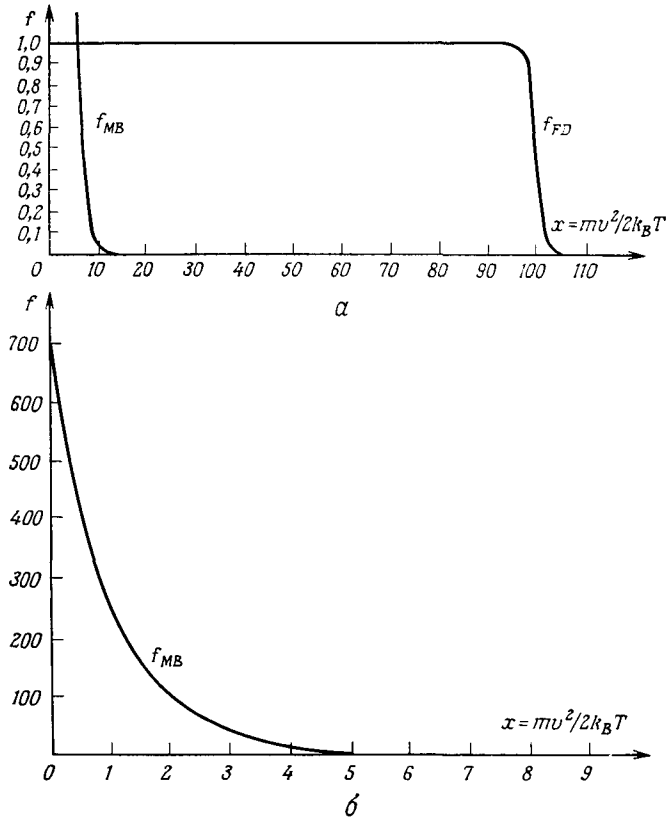
$$f(\mathbf{v}) = \frac{(m/\hbar)^3}{4\pi^3} \frac{1}{\exp\left[(^1/_2 mv^2 - k_B T_0)/k_B T\right] + 1}. \tag{2.2}$$

---

[1]) Мы используем стандартные векторные обозначения. В частности, v обозначает абсолютную величину вектора $\mathbf{v}$. Далее, мы говорим, что скорость заключена в интервале $d\mathbf{v}$ с центром в $\mathbf{v}$, если ее i-я компонента лежит в интервале между v_i и $v_i + dv_i$, где $i = x, y, z$; символ $d\mathbf{v}$ используется и для обозначения объема области в пространстве скоростей с центром в $\mathbf{v}$ и размерами $d\mathbf{v}$, т. е. $d\mathbf{v} = dv_x\, dv_y\, dv_z$. (Таким образом, мы следуем широко распространенной среди физиков практике не применять различных обозначений для самой области и ее объема — значение символа всегда ясно из контекста.)

[2]) Ниже мы увидим, что в действительности вклад от электронов при комнатной температуре имеет примерно в сто раз меньшую величину и становится еще меньше с понижением температуры.

[3]) И для любых других частиц, подчиняющихся статистике Ферми — Дирака.



Фиг. 2.1. *а* — распределения Максвелла — Больцмана f_{MB} и Ферми — Дирака f_{FD} при типичных металлических плотностях и комнатной температуре.

Обе кривые относятся к плотности, соответствующей температуре $T = 0{,}01\,T_0$. Масштаб одинаков для обоих распределений и выбран так, чтобы при низких энергиях распределение Ферми — Дирака достигало единицы. Ниже комнатной температуры различие между распределениями становится еще более отчетливым. *б* — те же распределения в интервале от $x = 0$ до $x = 10$, построенные в другом масштабе. Ось x растянута примерно в 10 раз, а ось f сжата примерно в 500 раз, чтобы распределение Максвелла — Больцмана полностью поместилась на графике. При таком выборе масштабов кривая, соответствующая распределению Ферми — Дирака, сливается с осью x.

Здесь $\hbar$ — постоянная Планка, деленная на 2π, а T_0 — температура, определяемая из условия нормировки [1])

$$n = \int d\mathbf{v}\, f(\mathbf{v}) \tag{2.3}$$

и равная обычно десяткам тысяч градусов. При интересующих нас температурах (ниже 10^3 К) и при электронных плотностях, типичных для металла, распределение Ферми — Дирака чрезвычайно сильно отличается от распределения Максвелла — Больцмана (фиг. 2.1).

В этой главе мы рассмотрим теорию, приводящую к распределению Ферми — Дирака (2.2), и покажем, как сказывается статистика Ферми — Дирака на свойствах электронного газа в металлах.

[1]) Заметим, что постоянные в выражении (2.1) для распределения Максвелла — Больцмана уже выбраны таким образом, чтобы выполнялось равенство (2.3). Формула (2.2) выведена ниже [см. (2.89)]. В задаче 3, п. «г», показано, что множитель $m^3/4\pi^3\hbar^3$ в выражении (2.2) может быть преобразован к виду, упрощающему сравнение с выражением (2.1).

Сразу же после открытия того, что для объяснения связанных состояний электронов в атомах необходим принцип запрета Паули, Зоммерфельд применил этот принцип к свободному электронному газу в металлах, что позволило избавиться от наиболее вопиющих термодинамических противоречий исходной модели Друде. В большинстве случаев модель Зоммерфельда представляет собой просто модель классического электронного газа Друде с *единственным* отличием: распределение электронов по скоростям описывается статистикой Ферми — Дирака, а не Максвелла — Больцмана. Чтобы обосновать использование распределения Ферми — Дирака и оправдать его включение в классическую во всех остальных отношениях теорию, нам необходимо изучить квантовую теорию электронного газа [1]).

Для простоты изложения мы сначала рассмотрим свойства электронного газа в основном состоянии (т. е. при $T = 0$), а затем уже перейдем к изучению отличных от нуля температур. Оказывается, что такие свойства имеют большой самостоятельный интерес: мы увидим, что для электронного газа с плотностью, типичной для металлов, комнатная температура фактически является очень низкой и поэтому во многих случаях можно считать, что $T = 0$. Благодаря этому многие (хотя и не все) параметры, характеризующие электронные свойства металлов, имеют даже при комнатной температуре практически ту же самую величину, что и при $T = 0$.

СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА В ОСНОВНОМ СОСТОЯНИИ

Нам необходимо рассчитать свойства основного состояния системы из N электронов, заключенных в объеме V. Поскольку электроны не взаимодействуют друг с другом (приближение независимых электронов), основное состояние этой системы можно найти, вычислив вначале уровни энергии отдельного электрона в объеме V и заполняя затем эти уровни снизу вверх в соответствии с принципом Паули, который запрещает двум электронам одновременно занимать один электронный уровень [2]).

Для описания отдельного электрона необходимо знать его волновую функцию $\psi(\mathbf{r})$ и указать, какое из двух возможных направлений имеет спин электрона. В отсутствие взаимодействия одноэлектронная волновая функция, соответствующая уровню энергии $\mathscr{E}$, удовлетворяет не зависящему от времени уравнению Шредингера [3]):

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) = \mathscr{E}\psi(\mathbf{r}). \tag{2.4}$$

Чтобы учесть, что движение электрона ограничено объемом V металла (благодаря притяжению к ионам), необходимо ввести граничные условия, которым должно удовлетворять решение уравнения (2.4). В задачах, не связанных с рассмотрением поверхностных эффектов, выбор такого граничного усло-

---

[1]) Всюду в настоящей главе мы понимаем под «электронным газом» газ свободных и независимых электронов (см. стр. 20—21), за исключением лишь тех случаев, когда в явном виде рассматриваются поправки, обусловленные электрон-электронным и электрон-ионным взаимодействиями.

[2]) Здесь и далее термин «состояние» везде использован для обозначения состояния N-электронной системы, тогда как для обозначения состояния отдельного электрона применяется термин «уровень». (При переводе в ряде случаев, где это не может привести к неоднозначности, мы, следуя установившейся в отечественной литературе терминологии, называем «состоянием» состояние отдельного электрона.— *Прим. перев.*)

[3]) Мы воспользовались также приближением свободных электронов, вследствие чего в уравнении Шредингера отсутствует член с потенциальной энергией.

вия остается в большой мере произвольным и может быть произведен исходя из удобства вычислений. Естественно ожидать, что при достаточно больших размерах металла его *объемные* свойства не будут зависеть от детального вида поверхности [1]). Помня об этом, выберем такую форму объема металла, которая наиболее удобна с вычислительной точки зрения. Традиционно выбирают куб [2]) со стороной $L = V^{1/3}$.

Теперь мы должны дополнить уравнение Шредингера (2.4) граничным условием, отражающим тот факт, что электрон удерживается внутри куба. При этом мы должны быть уверены, что выбор граничного условия не повлияет на рассчитываемые объемные характеристики. Одна из возможностей — потребовать, чтобы волновая функция $\psi(\mathbf{r})$ обращалась в нуль в точках $\mathbf{r}$, лежащих на поверхности куба. Однако такой выбор часто оказывается не вполне удовлетворительным, поскольку тогда решения уравнения (2.4) имеют вид стоячих волн, в то время как явления переноса заряда и энергии электронами намного удобнее анализировать, используя бегущие волны. Более приемлемым оказывается другой путь — вообще избавиться от поверхности, подчеркнув тем самым, что ее наличие не имеет значения. Это можно сделать, представив, что каждая из граней куба соединена с противоположной ей гранью; тогда электрон, подходящий к поверхности, не отражается обратно, а выходит из металла и одновременно возвращается в него в соответствующей точке на противоположной поверхности. Если бы металл был одномерным, то это означало бы, что отрезок прямой от 0 до L, в котором содержатся электроны, заменяется окружностью длиной L. В трехмерном случае геометрическое осуществление подобного граничного условия, которое приводило бы к соединению всех трех пар противоположных граней куба, оказывается топологически недопустимым. Однако в аналитическом виде такое граничное условие легко обобщить и на этот случай. В одномерном случае «круговая» модель металла приводит к граничному условию $\psi(x + L) = \psi(x)$; для трехмерного куба его обобщение очевидно:

$$\begin{aligned} \psi(x, y, z+L) &= \psi(x, y, z), \\ \psi(x, y+L, z) &= \psi(x, y, z), \\ \psi(x+L, y, z) &= \psi(x, y, z). \end{aligned} \tag{2.5}$$

Соотношения (2.5) называют граничными условиями Борна — Кармана (или периодическими граничными условиями). Нам они будут встречаться еще часто (иногда в несколько обобщенном [3]) виде).

Теперь найдем решение, удовлетворяющее граничным условиям (2.5). Как можно проверить непосредственным дифференцированием, решение уравнения (2.4), если пренебречь граничными условиями, имеет вид

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}; \tag{2.6}$$

при этом

$$\mathscr{E}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \tag{2.7}$$

---

[1]) Подобный подход является общепринятым в макроскопических теориях. Для многих проблем независимость объемных свойств от граничных условий может быть в настоящее время строго доказана. Для теории твердого тела наибольшее значение имеет работа Лебовица и Либа [1].

[2]) Впоследствии мы увидим, что гораздо удобнее выбирать не куб, а параллелепипед с неравными и неперпендикулярными ребрами. Пока же, чтобы избежать несущественных геометрических сложностей, будем рассматривать куб. Полезно, однако, показать в качестве упражнения, что все результаты этого раздела остаются в силе и для параллелепипеда.

[3]) См. примечание 2.

где $\mathbf{k}$ — любой вектор, не зависящий от пространственных координат. Мы выбрали в (2.6) нормировочный множитель таким образом, чтобы вероятность нахождения электрона *где-либо* во всем объеме V была равна единице:

$$1 = \int d\mathbf{r} \mid \psi(\mathbf{r}) \mid^2. \tag{2.8}$$

Чтобы понять смысл вектора $\mathbf{k}$, заметим, что волновая функция $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})_{\mathbf{k}}$ представляет собой собственную функцию оператора импульса:

$$\mathbf{p} = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} = \frac{\hbar}{i}\nabla \quad \left(\mathbf{p}_x = \frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x} \text{ и т. д.}\right), \tag{2.9}$$

соответствующую собственному значению $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$, так как

$$\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \hbar\mathbf{k} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \tag{2.10}$$

Если состояние частицы описывается волновой функцией, являющейся собственной функцией какого-либо оператора, то соответствующая оператору наблюдаемая (физическая величина!) имеет в этом состоянии определенное значение, равное собственному значению оператора. Поэтому электрон с волновой функцией $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ обладает определенным импульсом, который пропорционален $\mathbf{k}$:

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} \tag{2.11}$$

и скоростью $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m$:

$$\mathbf{v} = \frac{\hbar\mathbf{k}}{m}. \tag{2.12}$$

С учетом этого энергию (2.7) можно записать в привычном классическом виде:

$$\mathscr{E} = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2}mv^2. \tag{2.13}$$

Величину $\mathbf{k}$ можно также интерпретировать как волновой вектор. Действительно, плоская волна $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ имеет постоянное значение на любой плоскости, перпендикулярной $\mathbf{k}$ (поскольку все такие плоскости задаются уравнениями $\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} = \text{const}$), в то время как на прямых, параллельных $\mathbf{k}$, она является периодической функцией; соответствующую длину волны

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} \tag{2.14}$$

называют длиной волны де Бройля.

Воспользуемся теперь граничными условиями (2.5). Они разрешают существование только определенных дискретных значений $\mathbf{k}$, поскольку в общем случае волновая функция (2.6) удовлетворяет соотношениям (2.5) лишь при выполнении условия

$$e^{ik_xL} = e^{ik_yL} = e^{ik_zL} = 1. \tag{2.15}$$

Учитывая, что $e^z = 1$ только при $z = 2\pi in$, где n — целое число [1]), находим, что компоненты волнового вектора $\mathbf{k}$ должны иметь вид

$$k_x = \frac{2\pi n_x}{L}, \quad k_y = \frac{2\pi n_y}{L}, \quad k_z = \frac{2\pi n_z}{L}, \quad n_x, n_y, n_z \text{ — целые числа.} \tag{2.16}$$

Таким образом, в трехмерном пространстве с декартовыми осями k_x, k_y, k_z (его называют k-пространством) разрешены только те волновые векторы, ком-

[1]) Говоря о «целом числе», мы всегда будем иметь в виду не только положительные, но также и отрицательные целые числа и нуль.

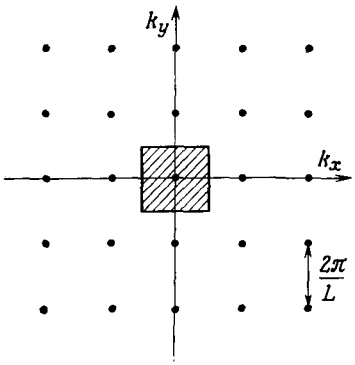
поненты которых по всем трем осям представляют собой целые кратные от $2\pi/L$. Это показано (для двумерного случая) на фиг. 2.2.

На практике условие квантования (2.16) обычно используют только следующим образом. Часто необходимо знать, сколько разрешенных значений $\mathbf{k}$ имеется внутри какой-либо области в k-пространстве, которая очень велика по сравнению с $2\pi/L$ и содержит поэтому огромное число разрешенных точек. Когда размеры области очень велики [1]), с превосходной точностью можно считать, что число разрешенных точек равно объему этой области k-пространства, деленному на объем в k-пространстве, приходящийся на одну точку в решетке *разрешенных значений* $\mathbf{k}$. Последний объем (см. фиг. 2.2) равен $(2\pi/L)^3$. Отсюда следует, что область объемом Ω в k-пространстве содержит

$$\frac{\Omega}{(2\pi/L)^3} = \frac{\Omega V}{8\pi^3} \qquad (2.17)$$

разрешенных значений $\mathbf{k}$, или эквивалентно, что число разрешенных значений $\mathbf{k}$ в единице объема в k-пространстве (т. е. *плотность уровней* в k-пространстве) равно

$$\frac{V}{8\pi^3}. \qquad (2.18)$$



Фиг. 2.2. Точки двумерного k-пространства, имеющие координаты $k_x = 2\pi n_x/L$, $k_y = 2\pi n_y/L$.

Отметим, что на одну точку приходится область площадью $(2\pi/L)^2$. В d-мерном случае на одну точку приходится объем $(2\pi/L)^d$.

В действительности ниже нам придется иметь дело лишь с такими большими ($\sim 10^{22}$ точек) и такими регулярными областями k-пространства (обычно это сферы), что фактически в любых задачах и для любых целей соотношения (2.17) и (2.18) можно считать точными. Скоро мы начнем применять эти важные формулы для расчета.

Поскольку, как мы считаем, электроны не взаимодействуют друг с другом, N-электронное основное состояние можно построить, размещая электроны на только что найденных разрешенных одноэлектронных уровнях. При таком построении (как и при построении состояний многоэлектронных атомов) чрезвычайно важную роль играет принцип запрета Паули: на каждый одноэлектронный уровень мы можем поместить не более одного электрона. Для задания одноэлектронного уровня необходимо указать его волновой вектор $\mathbf{k}$ и проекцию спина на произвольно выбранную ось; эта проекция может принимать одно из двух значений: $\hbar/2$ или $-\hbar/2$. Поэтому с каждым волновым вектором $\mathbf{k}$ связаны *два* электронных уровня, по одному для каждого направления спина электрона.

Построение N-электронного основного состояния начнем с того, что поместим два электрона на одноэлектронный уровень $\mathbf{k} = 0$, который обладает наиболее низкой возможной одноэлектронной энергией $\mathscr{E} = 0$. Затем будем продолжать добавлять электроны, последовательно заполняя те одноэлектронные уровни с наиболее низкой энергией, которые еще остаются незанятыми. Так как энергия одноэлектронного уровня прямо пропорциональна квадрату его волнового вектора [см. (2.7)], то при чрезвычайно больших N область, зани-

[1]) И область не имеет слишком неправильной формы — только пренебрежимо малая часть всех точек может лежать на расстоянии $O(2\pi/L)$ от поверхности.

маемая электронами, практически представляет собой сферу [1]). Если радиус этой сферы обозначить k_F (фермиевский радиус), то ее объем Ω есть $4\pi k_F^3/3$. В соответствии с (2.17) число разрешенных значений $\mathbf{k}$ внутри сферы равно

$$\left(\frac{4\pi k_F^3}{3}\right)\left(\frac{V}{8\pi^3}\right)=\frac{k_F^3}{6\pi^2}V. \tag{2.19}$$

Поскольку с каждым разрешенным значением $\mathbf{k}$ связаны два одноэлектронных уровня (по одному для каждого значения спина), при размещении N электронов должно выполняться условие

$$N=2\cdot\frac{k_F^3}{6\pi^2}V=\frac{k_F^3}{3\pi^2}V. \tag{2.20}$$

Таким образом, если в объеме V имеется N электронов (т. е. электронная плотность равна $n=N/V$), то основное состояние N-электронной системы образуется путем заполнения всех одночастичных уровней, у которых k меньше k_F. Уровни с k, превышающими k_F, остаются незанятыми; величина k_F определяется из соотношения

$$\boxed{n=\frac{k_F^3}{3\pi^2}.} \tag{2.21}$$

Для описания такого основного состояния свободных и независимых электронов принято использовать следующую довольно однообразную терминологию.

Сферу с радиусом k_F (k_F — *волновой вектор Ферми*), содержащую заполненные одноэлектронные уровни, называют *сферой Ферми*.

Поверхность сферы Ферми, отделяющую заполненные уровни от незаполненных, называют *поверхностью Ферми*. (Впоследствии, начиная с гл. 8, мы увидим, что поверхность Ферми есть одно из фундаментальных понятий в современной теории металлов; в общем случае она не является сферической.)

Импульс $\hbar k_F=p_F$ электронов, находящихся на одноэлектронных уровнях с наиболее высокой энергией, называют *импульсом Ферми*, а их энергию $\mathscr{E}_F=\hbar^2k_F^2/2m$ и скорость $v_F=p_F/m$ — *энергией* и *скоростью Ферми*. Скорость Ферми играет в теории металлов роль, аналогичную тепловой скорости $v=(3k_BT/m)^{1/2}$ в классическом газе.

Все эти величины можно рассчитать, зная плотность электронов проводимости и используя соотношение (2.21). При численных оценках удобнее выражать их через введенный выше безразмерный параметр r_s/a_0 (см. стр. 19), который для металлических элементов принимает значения от 2 до 6. Из соотношений (1.2) и (2.21), взятых вместе, получаем

$$k_F=\frac{(9\pi/4)^{1/3}}{r_s}=\frac{1{,}92}{r_s}, \tag{2.22}$$

или

$$\boxed{k_F=\frac{3{,}63}{r_s/a_0}\ \text{Å}^{-1}.} \tag{2.23}$$

Поскольку волновой вектор Ферми имеет порядок одного обратного ангстрема, длина волны де Бройля для электронов с наибольшей энергией оказывается порядка ангстрема.

[1]) Если бы она не имела сферической формы, то это состояние не было бы основным — тогда мы могли бы построить состояние с более низкой энергией, переместив электроны с уровней, расположенных далеко от $\mathbf{k}=0$, на уровни, которые лежат ближе к этой точке.

Скорость Ферми определяется формулой

$$\boxed{v_F = \left(\frac{\hbar}{m}\right) k_F = \frac{4{,}20}{r_s/a_0} \cdot 10^8 \text{ см/с.}} \tag{2.24}$$

Это довольно большая скорость (около 1% от скорости света). Такой результат кажется довольно странным с точки зрения классической механики — ведь мы *описываем основное состояние* ($T = 0$), *а в классическом газе при* $T = 0$ скорости всех частиц равны нулю. Даже при комнатной температуре тепловая (средняя) скорость классической частицы, имеющей массу электрона, составляет всего лишь около 10^7 см/с.

Учитывая, что $a_0 = \hbar^2/me^2$, энергию Ферми обычно записывают в виде

$$\mathscr{E}_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} = \left(\frac{e^2}{2a_0}\right)(k_F a_0)^2. \tag{2.25}$$

Входящая сюда величина $e^2/2a_0$, которую называют ридбергом (Ry), представляет собой энергию связи основного состояния атома водорода; она равна 13,6 эВ [1]). Ридберг — столь же удобная единица для измерения атомных энергий, как боровский радиус — для измерения атомных расстояний. Поскольку $k_F a_0$ порядка единицы, из выражения (2.25) следует, что энергия Ферми имеет величину, характерную для атомных энергий связи. Используя (2.23) и учитывая, что $a_0 = 0{,}529 \cdot 10^{-8}$ см, получаем удобную для практического применения формулу

$$\boxed{\mathscr{E}_F = \frac{50{,}1 \text{ эВ}}{(r_s/a_0)^2},} \tag{2.26}$$

которая показывает, что для плотностей, соответствующих металлическим элементам, энергия Ферми лежит в интервале от 1,5 до 15 эВ.

В табл. 2.1 приведены энергия Ферми, скорость и волновой вектор Ферми металлов, для которых в табл. 1.1 были указаны плотности электронов проводимости.

Чтобы рассчитать энергию основного состояния N электронов в объеме V, необходимо сложить энергии всех одноэлектронных уровней, расположенных внутри сферы Ферми [2]):

$$E = 2 \sum_{k<k_F} \frac{\hbar^2}{2m} k^2. \tag{2.27}$$

При суммировании любой плавной функции $F(\mathbf{k})$ по всем разрешенным значениям $\mathbf{k}$ всегда можно поступать следующим образом.

Так как объем в k-пространстве, приходящийся на одно разрешенное значение $\mathbf{k}$, есть $\Delta\mathbf{k} = 8\pi^3/V$ [см. (2.18)], удобно записать

$$\sum_{\mathbf{k}} F(\mathbf{k}) = \frac{V}{8\pi^3} \sum_{\mathbf{k}} F(\mathbf{k})\, \Delta\mathbf{k}, \tag{2.28}$$

поскольку в пределе, когда $\Delta\mathbf{k} \to 0$ (т. е. $V \to \infty$), сумма $\sum F(\mathbf{k})\, \Delta\mathbf{k}$ переходит в интеграл $\int d\mathbf{k} F(\mathbf{k})$, если только функция $F(\mathbf{k})$ существенно не меняется на

[1]) Строго говоря, ридберг — это энергия связи в приближении бесконечной массы протона. Электрон-вольт представляет собой энергию, которую приобретает один электрон при прохождении потенциала 1 В; 1 эВ $= 1{,}602 \cdot 10^{-12}$ эрг $= 1{,}602 \cdot 10^{-19}$ Дж.

[2]) Множитель 2 необходим, поскольку для каждого значения $\mathbf{k}$ разрешены два спиновых уровня.

Таблица 2.1

Энергии, температуры, волновые векторы и скорости Ферми некоторых металлов [а])

Элемент	r_s/a_0	$\mathscr{E}_F$, эВ	T_F, 10^4 К	k_F, 10^8 см$^{-1}$	v_F, 10^8 см/с
Li	3,25	4,74	5,51	1,12	1,29
Na	3,93	3,24	3,77	0,92	1,07
K	4,86	2,12	2,46	0,75	0,86
Rb	5,20	1,85	2,15	0,70	0,81
Cs	5,62	1,59	1,84	0,65	0,75
Cu	2,67	7,00	8,16	1,36	1,57
Ag	3,02	5,49	6,38	1,20	1,39
Au	3,01	5,53	6,42	1,21	1,40
Be	1,87	14,3	16,6	1,94	2,25
Mg	2,66	7,08	8,23	1,36	1,58
Ca	3,27	4,69	5,44	1,11	1,28
Sr	3,57	3,93	4,57	1,02	1,18
Ba	3,71	3,64	4,23	0,98	1,13
Nb	3,07	5,32	6,18	1,18	1,37
Fe	2,12	11,1	13,0	1,71	1,98
Mn	2,14	10,9	12,7	1,70	1,96
Zn	2,30	9,47	11,0	1,58	1,83
Cd	2,59	7,47	8,68	1,40	1,62
Hg	2,65	7,13	8,29	1,37	1,58
Al	2,07	11,7	13,6	1,75	2,03
Ga	2,19	10,4	12,1	1,66	1,92
In	2,41	8,63	10,0	1,51	1,74
Tl	2,48	8,15	9,46	1,46	1,69
Sn	2,22	10,2	11,8	1,64	1,90
Pb	2,30	9,47	11,0	1,58	1,83
Bi	2,25	9,90	11,5	1,61	1,87
Sb	2,14	10,9	12,7	1,70	1,96

[а]) Приведенные в таблице значения рассчитаны по величинам r_s/a_0, содержащимся в табл. 1.1; при этом было принято, что $m = 9{,}11 \cdot 10^{-28}$ г.

расстояниях порядка $2\pi/L$ в k-пространстве [1]). С учетом этого мы можем преобразовать (2.28) и записать

$$\lim_{V\to\infty} \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}} F(\mathbf{k}) = \int \frac{d\mathbf{k}}{8\pi^3} F(\mathbf{k}). \tag{2.29}$$

Применяя формулу (2.29) для конечных, но макроскопически больших систем, всегда предполагают, что величина $(1/V) \sum_{\mathbf{k}} F(\mathbf{k})$ практически не отличается от ее значения, получаемого в пределе бесконечного объема (например,

[1]) Наиболее известным случаем, когда такой переход невозможен, является конденсация идеального бозе-газа. При рассмотрении металлов подобной проблемы никогда не возникает.

предполагается, что в кубе из меди со стороной 1 см на единицу объема приходится такая же электронная энергия, как и в аналогичном кубе со стороной 2 см).

Используя формулу (2.29) для вычисления энергии (2.27), получаем для плотности энергии электронного газа следующее выражение:

$$\frac{E}{V}=\frac{1}{4\pi^3}\int\limits_{k<k_F} d\mathbf{k}\,\frac{\hbar^2k^2}{2m}=\frac{1}{\pi^2}\frac{\hbar^2k_F^5}{10\,m}. \tag{2.30}$$

Чтобы найти E/N, т. е. энергию основного состояния в расчете на один электрон, необходимо поделить (2.30) на $N/V = k_F^3/3\pi^2$, что дает

$$\frac{E}{N}=\frac{3}{10}\frac{\hbar^2k_F^2}{m}=\frac{3}{5}\mathscr{E}_F. \tag{2.31}$$

Этот результат можно записать также в виде

$$\frac{E}{N}=\frac{3}{5}k_BT_F, \tag{2.32}$$

где T_F (*температура Ферми*) определяется формулой

$$\boxed{T_F=\frac{\mathscr{E}_F}{k_B}=\frac{58{,}2}{(r_s/a_0)^2}\cdot 10^4\text{К}.} \tag{2.33}$$

Заметим, что в отличие от полученного здесь результата в классическом газе энергия, приходящаяся на один электрон и равная $^3/_2k_BT$, при $T = 0$ обращается в нуль, а значения (2.32) достигает лишь при $T = {}^2/_5T_F \approx 10^4$ К.

Если известна энергия основного состояния E, то можно рассчитать давление, оказываемое электронным газом, используя соотношение $P = -(\partial E/\partial V)_N$. Поскольку $E = {}^3/_5\,N\mathscr{E}_F$ и энергия $\mathscr{E}_F$ пропорциональна величине k_F^2, которая зависит от V только через множитель $n^{2/3} = (N/V)^{2/3}$, получаем [1])

$$P=\frac{2}{3}\frac{E}{V}. \tag{2.34}$$

Можно рассчитать также сжимаемость K или же модуль всестороннего сжатия $B = 1/K$, для которых имеем

$$B=\frac{1}{K}=-V\frac{\partial P}{\partial V}. \tag{2.35}$$

Поскольку энергия E пропорциональна $V^{-2/3}$, из формулы (2.34) следует, что P зависит от V как $V^{-5/3}$, и поэтому

$$B=\frac{5}{3}P=\frac{10}{9}\frac{E}{V}=\frac{2}{3}n\mathscr{E}_F, \tag{2.36}$$

или

$$B=\left(\frac{6{,}13}{r_s/a_0}\right)^5\cdot 10^{10}\ \text{дин/см}^2. \tag{2.37}$$

В табл. 2.2 модули всестороннего сжатия некоторых металлов, рассчитанные по величинам r_s/a_0 по формуле (2.37), сопоставляются с измеренными значениями. По случайным причинам мы получаем очень хорошее согласие для более

[1]) Это соотношение между давлением и плотностью энергии остается справедливым и при отличных от нуля температурах. См. (2.101). [Заметим, что многие формулы примитивной теории Зоммерфельда оказались нечувствительными и к учету взаимодействия между электронами (см. § 23 в книге [3*]).— *Прим. ред.*]

Таблица 2.2

Модули всестороннего сжатия для некоторых типичных металлов [a])

Металл	B, 10^{10} дин/см^2	
	для свободных электронов	измеренное значение
Li	23,9	11,5
Na	9,23	6,42
K	3,19	2,81
Rb	2,28	1,92
Cs	1,54	1,43
Cu	63,8	134,3
Ag	34,5	99,9
Al	228	76,0

[a]) Значения B для свободных электронов рассчитаны по формуле (2.37) для газа свободных электронов с использованием измеренной плотности металла.

тяжелых щелочных металлов, однако и в тех случаях, когда формула (2.37) приводит к существенной ошибке (например, для благородных металлов), рассчитанные по ней значения B имеют все же правильный порядок величины (хотя они и оказываются то в 3 раза больше, то в 3 раза меньше измеренных). Было бы абсурдным ожидать, что давление газа свободных электронов само по себе одно полностью определяет сопротивление металла сжатию, тем не менее табл. 2.2 показывает, что это давление во всяком случае столь же важно, как и другие эффекты.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЗА СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕРМИ — ДИРАКА

Если температура отлична от нуля, то помимо основного состояния N-электронной системы необходимо рассматривать также и ее возбужденные состояния. Это связано с тем, что в соответствии с фундаментальными принципами статистической механики характеристики N-частичной системы в тепловом равновесии при температуре T должны вычисляться путем усреднения по всем стационарным N-частичным состояниям; каждому такому состоянию приписывается вес $P_N(E)$, пропорциональный e^{-E/k_BT}:

$$P_N(E) = \frac{e^{-E/k_BT}}{\sum e^{-E_\alpha^N/k_BT}}. \tag{2.38}$$

(Здесь E_α^N — энергия α-го стационарного состояния N-электронной системы, а суммирование ведется по всем таким состояниям.)

Знаменатель в выражении (2.38), который называют статистической суммой, связан со свободной энергией Гельмгольца $F = U - TS$ (U — внутренняя энергия, S — энтропия) соотношением

$$\sum e^{-E_\alpha^N/k_BT} = e^{-F_N/k_BT}. \tag{2.39}$$

Ввиду этого выражение (2.38) можно переписать в более компактной форме:

$$P_N(E) = e^{-(E-F_N)/k_BT}. \tag{2.40}$$

Из-за принципа запрета Паули для построения N-электронного состояния необходимо заполнить N различных одноэлектронных уровней. Следовательно, каждое N-электронное стационарное состояние можно описать путем перечисления тех N одноэлектронных уровней, которые заполнены в данном состоянии. Чрезвычайно полезно знать величину f_i^N — вероятность того, что на данном уровне i имеется электрон, если вся N-электронная система находится в тепловом равновесии [1]). Эта вероятность равна просто сумме независимых вероятностей нахождения N-электронной системы в любом из таких состояний, в которых i-й уровень занят:

$$f_i^N = \sum P_N(E_\alpha^N) \qquad \begin{array}{l}\text{(суммирование по всем } N\text{-электронным состояниям } \alpha,\\ \text{в которых } \textit{имеется} \text{ электрон}\\ \text{на одноэлектронном уровне } i).\end{array} \tag{2.41}$$

Для расчета f_i^N воспользуемся следующими тремя замечаниями.

1. Поскольку вероятность пребывания электрона на уровне i равна единица минус вероятность отсутствия электрона на этом уровне (таковы две единственные возможности, допускаемые принципом Паули), формулу (2.41) можно переписать также в виде

$$f_i^N = 1 - \sum P_N(E_\gamma^N) \qquad \begin{array}{l}\text{(суммирование по всем } N\text{-электронным состояниям } \gamma,\\ \text{в которых } \textit{отсутствует} \text{ электрон}\\ \text{на одноэлектронном уровне } i).\end{array} \tag{2.42}$$

2. Взяв любое $(N+1)$-электронное состояние, в котором на одноэлектронном уровне i *есть* электрон, всегда можно построить такое N-электронное состояние, в котором на уровне i электрона *нет*,— для этого следует лишь удалить электрон с i-го уровня, не меняя заполнения остальных уровней. Кроме того, *любое* N-электронное *состояние*, в котором на уровне i электрона нет, можно построить таким образом всего лишь из одного $(N+1)$-электронного состояния, *имеющего* электрон на уровне i [2]). Очевидно, что энергии любого N-электронного и соответствующего $(N+1)$-электронного состояний отличаются друг от друга лишь на $\mathscr{E}_i$ — энергию единственного одноэлектронного уровня, заполнение которого различно в этих двух состояниях. Следовательно, энергии всех N-электронных состояний с незаполненным уровнем i будут совпадать с энергиями соответствующих $(N+1)$-электронных состояний с заполненным i-м уровнем, если мы уменьшим каждую из этих последних энергий на $\mathscr{E}_i$. Отсюда следует, что выражение (2.42) можно переписать в следующем своеобразном виде:

$$f_i^N = 1 - \sum P_N(E_\alpha^{N+1} - \mathscr{E}_i) \qquad \begin{array}{l}\text{[суммирование по всем } (N+1)\text{-}\\ \text{электронным состояниям } \alpha, \text{ в}\\ \text{которых } \textit{есть} \text{ электрон на одно-}\\ \text{электронном уровне } i\text{]}.\end{array} \tag{2.43}$$

---

[1]) В данном случае нас интересует уровень i, определяемый волновым вектором $\mathbf{k}$ электрона и проекцией s его спина на некоторую ось.

[2]) А именно такого, которое *получается путем заполнения всех* уровней, заполненных в N-электронном состоянии, *плюс* i-й уровень.

Но с учетом (2.40) можно таким образом преобразовать слагаемые этой суммы:

$$P_N(E_\alpha^{N+1} - \mathscr{E}_i) = e^{(\mathscr{E}_i - \mu)/k_B T} P_{N+1}(E_\alpha^{N+1}), \tag{2.44}$$

где химический потенциал μ при температуре T определяется выражением

$$\mu = F_{N+1} - F_N. \tag{2.45}$$

Подставляя (2.44) в (2.43), находим

$$f_i^N = 1 - e^{(\mathscr{E}_i - \mu)/k_B T} \sum' P_{N+1}(E_\alpha^{N+1}) \tag{2.46}$$

[суммирование по всем $(N+1)$-электронным состояниям α, в которых *есть* электрон на одноэлектронном уровне i].

Сравнивая суммы в (2.46) и (2.41), мы видим, что из (2.46) следует соотношение

$$f_i^N = 1 - e^{(\mathscr{E}_i - \mu)/k_B T} f_i^{N+1}. \tag{2.47}$$

3. Формула (2.47) представляет собой точное соотношение между вероятностями заполнения i-го одноэлектронного уровня в N-электронной и в $(N+1)$-электронной системах при температуре T. Когда N очень велико (а нас обычно интересуют N порядка 10^{22}), было бы абсурдом предполагать, что, добавив всего лишь один дополнительный электрон, мы можем существенно изменить эту вероятность для сколько-нибудь значительного числа одноэлектронных уровней [1]. Поэтому в (2.47) можно заменить f_i^{N+1} на f_i^N и разрешить затем это уравнение относительно f_i^N:

$$f_i^N = \frac{1}{e^{(\mathscr{E}_i - \mu)/k_B T} + 1}. \tag{2.48}$$

В последующих формулах мы не указываем в явном виде зависимость f_i от N, так как в любом случае она входит в выражения лишь через химический потенциал μ [см. (2.45)]. При заданных значениях f_i величину N всегда можно рассчитать, замечая, что f_i есть среднее число электронов на одноэлектронном уровне i [2]. Поэтому полное число электронов N равно просто сумме средних чисел заполнения для всех уровней:

$$N = \sum_i f_i = \sum_i \frac{1}{e^{(\mathscr{E}_i - \mu)/k_B T} + 1}. \tag{2.49}$$

Это выражение определяет N как функцию температуры T и химического потенциала μ. В большинстве задач, однако, бывают заданы как раз температура и N (или чаще плотность $n = N/V$). В таких случаях формулу (2.49) используют для определения химического потенциала μ как функции n и T, что позволяет исключить его из последующих формул и использовать только температуру и плотность. Однако химический потенциал представляет значительный самостоятельный интерес в термодинамике. Некоторые из его важных свойств рассмотрены в приложении Б [3].

---

[1]) Для типичного уровня изменение N на единицу приводит к изменению вероятности заполнения на величину порядка $1/N$. См. задачу 4.

[2]) *Доказательство.* Уровень может содержать 0 или 1 электрон (большее число электронов запрещено принципом Паули). Среднее число электронов тогда равно единице, умноженной на вероятность нахождения одного электрона, плюс нуль, умноженный на вероятность нахождения нуля электронов. Таким образом, среднее число электронов на уровне численно равно вероятности его заполнения. Заметим, что это утверждение было бы несправедливо, если бы было разрешено многократное заполнение уровней.

[3]) Химический потенциал играет гораздо более фундаментальную роль, когда распределение (2.48) выводится из большого канонического ансамбля (см., например, книгу Рейфа [2]). В приведенном выше несколько нетрадиционном выводе, который также можно найти в книге [2], использовался лишь канонический ансамбль.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВОБОДНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА. ПРИМЕНЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФЕРМИ—ДИРАКА

В газе свободных и независимых электронов одноэлектронные уровни описываются волновым вектором $\mathbf{k}$ и спиновым квантовым числом s: энергии уровней не зависят от s (в отсутствие магнитного поля) и определяются выражением (2.7), т. е.

$$\mathscr{E}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \tag{2.50}$$

Убедимся прежде всего, что функция распределения (2.49) согласуется с выведенными выше свойствами основного состояния (при $T = 0$). В основном состоянии заняты те и только те уровни, у которых $\mathscr{E}(\mathbf{k}) \leqslant \mathscr{E}_F$, поэтому в основном состоянии функция распределения должна иметь вид

$$\begin{aligned} f_{\mathbf{k}s} &= 1, \qquad \mathscr{E}(\mathbf{k}) < \mathscr{E}_F, \\ &= 0, \qquad \mathscr{E}(\mathbf{k}) > \mathscr{E}_F. \end{aligned} \tag{2.51}$$

С другой стороны, в пределе $T \to 0$ распределение Ферми — Дирака (2.48) приобретает вид

$$\begin{aligned} \lim_{T\to 0} f_{\mathbf{k}s} &= 1, \qquad \mathscr{E}(\mathbf{k}) < \mu, \\ &= 0, \qquad \mathscr{E}(\mathbf{k}) > \mu. \end{aligned} \tag{2.52}$$

Чтобы эти два выражения были совместны, должно выполняться условие

$$\lim_{T\to 0} \mu = \mathscr{E}_F. \tag{2.53}$$

Как мы вскоре увидим, химический потенциал металлов вплоть до комнатной температуры остается почти точно равным энергии Ферми. Поэтому, имея дело с металлами, часто не различают эти две величины. Подобное допущение, однако, может приводить к опасным ошибкам. При точных расчетах необходимо учитывать отличие химического потенциала μ от его значения $\mathscr{E}_F$ для нулевой температуры.

Одним из наиболее важных примеров применения статистики Ферми — Дирака может служить расчет электронного вклада в удельную теплоемкость металла при постоянном объеме:

$$c_v = \frac{T}{V}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V, \qquad u = \frac{U}{V}. \tag{2.54}$$

В приближении независимых электронов внутренняя энергия U равна сумме произведений $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ на среднее число электронов на данном уровне, взятой по всем одноэлектронным уровням [1]):

$$U = 2\sum_{\mathbf{k}} \mathscr{E}(\mathbf{k})\, f(\mathscr{E}(\mathbf{k})). \tag{2.55}$$

Чтобы подчеркнуть, что $f_{\mathbf{k}}$ зависит от $\mathbf{k}$ только через энергию электрона $\mathscr{E}(\mathbf{k})$, мы ввели *функцию Ферми*

$$\boxed{f(\mathscr{E}) = \frac{1}{e^{(\mathscr{E}-\mu)/k_B T} + 1}.} \tag{2.56}$$

[1]) Как обычно, множитель 2 отражает то обстоятельство, что каждый уровень $\mathbf{k}$ может содержать два электрона с противоположными ориентациями спинов.

Если поделить обе части равенства (2.55) на объем V, используя соотношение (2.29), то плотность энергии $u = U/V$ можно записать в виде

$$u = \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \mathscr{E}(\mathbf{k}) f(\mathscr{E}(\mathbf{k})). \tag{2.57}$$

Разделив на V также и обе части соотношения (2.49), можно дополнить (2.57) выражением для плотности электронов $n = N/V$ и использовать его для исключения химического потенциала:

$$n = \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} f(\mathscr{E}(\mathbf{k})). \tag{2.58}$$

При расчете интегралов типа (2.57) и (2.58), которые имеют форму

$$\int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} F(\mathscr{E}(\mathbf{k})), \tag{2.59}$$

часто используют то обстоятельство, что подынтегральное выражение зависит от $\mathbf{k}$ лишь через энергию электрона $\mathscr{E} = \hbar^2 k^2/2m$. Переходя в интеграле к сферическим координатам и заменяя k на $\mathscr{E}$, имеем

$$\int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} F(\mathscr{E}(\mathbf{k})) = \int_0^\infty \frac{k^2 dk}{\pi^2} F(\mathscr{E}(\mathbf{k})) = \int_{-\infty}^{\infty} d\mathscr{E} g(\mathscr{E}) F(\mathscr{E}). \tag{2.60}$$

Здесь

$$\begin{aligned} g(\mathscr{E}) &= \frac{m}{\hbar^2\pi^2}\sqrt{\frac{2m\mathscr{E}}{\hbar^2}}, & \mathscr{E} > 0; \\ &= 0, & \mathscr{E} < 0. \end{aligned} \tag{2.61}$$

Поскольку интеграл (2.59) представляет предел суммы $(1/V)\sum_{\mathbf{k}s} F(\mathscr{E}(\mathbf{k}))$, из вида выражения (2.60) следует, что

$$g(\mathscr{E})\, d\mathscr{E} = \left(\frac{1}{V}\right) \times [\text{число одноэлектронных уровней в интервале энергий от } \mathscr{E} \text{ до } \mathscr{E} + d\mathscr{E}]. \tag{2.62}$$

По этой причине $g(\mathscr{E})$ называют плотностью уровней в расчете на единицу объема (или часто просто плотностью уровней). Удобно записать g в виде

$$\begin{aligned} g(\mathscr{E}) &= \frac{3}{2}\frac{n}{\mathscr{E}_F}\left(\frac{\mathscr{E}}{\mathscr{E}_F}\right)^{1/2}, & \mathscr{E} > 0; \\ &= 0, & \mathscr{E} < 0, \end{aligned} \tag{2.63}$$

где $\mathscr{E}_F$ и k_F *определены* соотношениями (2.21) и (2.25), относящимися к нулевой температуре. Особенно важно знать численное значение плотности уровней у поверхности Ферми, которое может быть представлено в двух эквивалентных формах, вытекающих из соотношений (2.61) и (2.63):

$$\boxed{g(\mathscr{E}_F) = \frac{mk_F}{\hbar^2\pi^2},} \tag{2.64}$$

или

$$\boxed{g(\mathscr{E}_F) = \frac{3}{2}\frac{n}{\mathscr{E}_F}.} \tag{2.65}$$

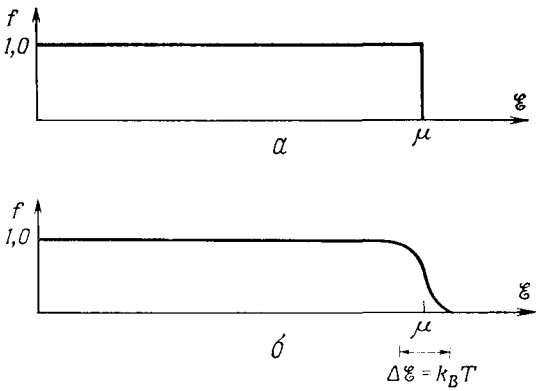
Используя введенное обозначение, запишем выражения (2.57) и (2.58) следующим образом:

$$u = \int_{-\infty}^{\infty} d\mathscr{E}\, g(\mathscr{E})\, \mathscr{E} f(\mathscr{E}) \tag{2.66}$$

и

$$n = \int_{-\infty}^{\infty} d\mathscr{E}\, g(\mathscr{E})\, f(\mathscr{E}). \tag{2.67}$$

Мы проделали это не только, чтобы упростить обозначения, но *также* и потому, что при подобной записи приближение свободных электронов используется лишь для конкретного вычисления плотности уровней g по формулам (2.61) и (2.63). Если определить плотность уровней с помощью выражения (2.62), то выраже-



Фиг. 2.3. Зависимость функции Ферми $f(\mathscr{E}) = 1/[e^{\beta(\mathscr{E}-\mu)} + 1]$ от $\mathscr{E}$ при заданном значении μ для $T = 0$ (*а*) и $k_B T \approx 0{,}01\mu$ (*б*).

При типичных металлических плотностях последнее значение соответствует комнатной температуре. Кривые различаются лишь в области порядка $k_B T$ вблизи μ.

ния (2.66) и (2.67) остаются справедливыми для любой совокупности невзаимодействующих (т. е. независимых) электронов [1]). Ввиду этого позднее мы сможем применить полученные из (2.66) и (2.67) результаты при рассмотрении гораздо более сложных моделей независимых электронов в металле.

В общем случае интегралы (2.66) и (2.67) имеют довольно сложную структуру. Для них, однако, можно записать простое разложение, основанное на том, что почти при всех температурах, представляющих интерес для металлов, T гораздо меньше температуры Ферми (2.33). На фиг. 2.3 представлена функция $f(\mathscr{E})$ при $T = 0$ и при комнатной температуре для типичных металлических плотностей ($k_B T/\mu \approx 0{,}01$). Видно, что f отличается от своего значения при нулевой температуре лишь в малой области шириной порядка $k_B T$ вблизи μ. Поэтому отличие интегралов типа $\int_{-\infty}^{\infty} H(\mathscr{E})\, f(\mathscr{E})\, d\mathscr{E}$ от их значений для нулевой температуры $\int_{-\infty}^{\mathscr{E}_F} H(\mathscr{E})\, d\mathscr{E}$ полностью определяется видом функции

[1]) См. гл. 8.

$H(\mathscr{E})$ вблизи точки $\mathscr{E} = \mu$. Если $H(\mathscr{E})$ меняется не слишком быстро в области шириной порядка $k_B T$ вблизи точки μ, то температурную зависимость интеграла можно довольно точно рассчитать, заменяя функцию $H(\mathscr{E})$ на сумму нескольких первых членов ее разложения в ряд Тейлора при $\mathscr{E} = \mu$:

$$H(\mathscr{E}) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{d^n}{d\mathscr{E}^n} H(\mathscr{E}) \Big|_{\mathscr{E}=\mu} \frac{(\mathscr{E}-\mu)^n}{n!}. \tag{2.68}$$

Эти вычисления проведены в приложении В. Результат имеет форму ряда

$$\int_{-\infty}^{\infty} H(\mathscr{E}) f(\mathscr{E})\, d\mathscr{E} = \int_{-\infty}^{\infty} H(\mathscr{E})\, d\mathscr{E} + \sum_{n=1}^{\infty} (k_B T)^{2n} a_n \frac{d^{2n-1}}{d\mathscr{E}^{2n-1}} H(\mathscr{E}) \Big|_{\mathscr{E}=\mu}, \tag{2.69}$$

называемого разложением Зоммерфельда [1]). Здесь a_n — безразмерные постоянные порядка единицы. Для тех функций H, с которыми обычно приходится иметь дело, характерный масштаб изменения по энергиям оказывается порядка μ и, вообще говоря, величина $(d/d\mathscr{E})^n H(\mathscr{E})\,|_{\mathscr{E}=\mu}$ имеет порядок $H(\mu)/\mu^n$. Когда это так, каждый последующий член в разложении Зоммерфельда отличается от предыдущего множителем $O(k_B T/\mu)^2$, т. е. множителем $O(10^{-4})$ при комнатной температуре. С учетом этого при конкретных вычислениях из всей суммы (2.69) оставляют лишь первый и (*очень редко*) второй члены. Они имеют следующий явный вид (см. приложение В):

$$\boxed{\begin{aligned}&\int_{-\infty}^{\infty} H(\mathscr{E}) f(\mathscr{E})\, d\mathscr{E} = \\ &= \int_{-\infty}^{\mu} H(\mathscr{E})\, d\mathscr{E} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 H'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360} (k_B T)^4 H'''(\mu) + O\left(\frac{k_B T}{\mu}\right)^6.\end{aligned}} \tag{2.70}$$

Чтобы рассчитать удельную теплоемкость металла при температурах, малых по сравнению с T_F, воспользуемся разложением Зоммерфельда (2.70) и применим его к интегралам (2.66) и (2.67) для плотности энергии и плотности числа электронов:

$$u = \int_0^{\mu} \mathscr{E} g(\mathscr{E})\, d\mathscr{E} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 [\mu g'(\mu) + g(\mu)] + O(T^4), \tag{2.71}$$

$$n = \int_0^{\mu} g(\mathscr{E})\, d\mathscr{E} + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g'(\mu) + O(T^4). \tag{2.72}$$

Как мы сейчас подробно покажем, из выражения (2.72) следует, что μ отличается от своего значения $\mathscr{E}_F$ при $T = 0$ лишь на величину порядка T^2. Поэтому

---

[1]) Разложение (2.69) является точным не во всех случаях, однако оно достаточно надежно, если функция $H(\mathscr{E})$ не имеет особенностей непосредственно вблизи точки $\mathscr{E} = \mu$. Если, например, H обладает особенностью при $\mathscr{E} = 0$ [как плотность уровней (2.63) для свободных электронов], то в разложении мы потеряли члены порядка $\exp(-\mu/k_B T)$, что обычно составляет около $e^{-100} \sim 10^{-43}$. См. также задачу 1.

с точностью до T^2 можно записать

$$\int_0^{\mu} H(\mathscr{E})\,d\mathscr{E} = \int_0^{\mathscr{E}_F} H(\mathscr{E})\,d\mathscr{E} + (\mu - \mathscr{E}_F)\,H(\mathscr{E}_F). \tag{2.73}$$

Поступая аналогичным образом с интегралами в выражениях (2.71) и (2.72) и заменяя μ на $\mathscr{E}_F$ в тех членах уравнений, которые уже имеют порядок T^2, получаем

$$u = \int_0^{\mathscr{E}_F} \mathscr{E} g(\mathscr{E})\,d\mathscr{E} + \mathscr{E}_F \left\{ (\mu - \mathscr{E}_F)\,g(\mathscr{E}_F) + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 g'(\mathscr{E}_F) \right\} + \\ + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 g(\mathscr{E}_F) + O(T^4), \tag{2.74}$$

$$n = \int_0^{\mathscr{E}_F} g(\mathscr{E})\,d\mathscr{E} + \left\{ (\mu - \mathscr{E}_F)\,g(\mathscr{E}_F) + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 g'(\mathscr{E}_F) \right\} + O(T^4). \tag{2.75}$$

Не зависящие от температуры первые члены в правых частях в формулах (2.74) и (2.75) представляют просто значения u и n для основного состояния. Поскольку мы рассчитываем удельную теплоемкость при постоянной плотности, величина n не зависит от температуры и (2.75) сводится к соотношению

$$0 = (\mu - \mathscr{E}_F)\,g(\mathscr{E}_F) + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 g'(\mathscr{E}_F), \tag{2.76}$$

которое определяет отклонение химического потенциала μ от $\mathscr{E}_F$:

$$\mu = \mathscr{E}_F - \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \frac{g'(\mathscr{E}_F)}{g(\mathscr{E}_F)}. \tag{2.77}$$

Поскольку для свободных электронов плотность уровней $g(\mathscr{E})$ пропорциональна $\mathscr{E}^{1/2}$ [см. (2.63)], получаем

$$\mu = \mathscr{E}_F \left[1 - \frac{1}{3} \left(\frac{\pi k_B T}{2\mathscr{E}_F} \right)^2 \right], \tag{2.78}$$

т. е., как и утверждалось выше, изменение μ имеет порядок T^2 и составляет обычно около 0,01% даже при комнатных температурах.

В силу соотношения (2.76) член в фигурных скобках в выражении (2.74) обращается в нуль, поэтому выражение для плотности тепловой энергии при постоянной плотности электронов приобретает более простую форму:

$$u = u_0 + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 g(\mathscr{E}_F), \tag{2.79}$$

где u_0 — плотность энергии в основном состоянии. Следовательно, удельная теплоемкость электронного газа такова:

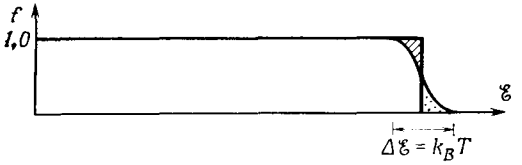
$$\boxed{c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_n = \frac{\pi^2}{3} k_B^2 T g(\mathscr{E}_F)} \tag{2.80}$$

и для свободных электронов [см. (2.65)] имеем

$$c_v = \frac{\pi^2}{2} \left(\frac{k_B T}{\mathscr{E}_F} \right) n k_B. \tag{2.81}$$

Сравнивая это выражение с классическим результатом для идеального газа ($c_v = 3nk_B/2$), мы видим, что статистика Ферми — Дирака приводит к понижению удельной теплоемкости за счет множителя $(\pi^2/3)\,(k_BT/\mathscr{E}_F)$, который пропорционален температуре и даже при комнатной температуре имеет порядок всего лишь 10^{-2}. Этим объясняется отсутствие наблюдаемого вклада электронных степеней свободы в удельную теплоемкость металла при комнатной температуре.

Когда нас не интересует точное значение численного коэффициента, поведение удельной теплоемкости легко понять, проанализировав зависимость от температуры самой функции Ферми. Увеличение энергии электронов при повышении температуры от $T = 0$ обусловлено почти исключительно тем, что



Фиг. 2.4. Функция Ферми при не равной нулю температуре T.
Распределение отличается от распределения при $T = 0$, поскольку часть электронов с энергиями несколько ниже $\mathscr{E}_F$ (заштрихованная область) испытывает возбуждение и переходит на уровни выше $\mathscr{E}_F$ (область с точками).

электроны с энергиями из области шириной порядка $O\,(k_BT)$ ниже $\mathscr{E}_F$ (на фиг. 2.4 это заштрихованная область) возбуждаются и переходят в область энергии шириной $O\,(k_BT)$ выше $\mathscr{E}_F$ (область с точками на фиг. 2.4). Число возбужденных таким образом электронов в расчете на единицу объема равно ширине интервала энергии k_BT, умноженной на плотность уровней в единице объема $g\,(\mathscr{E}_F)$. Далее, энергия возбуждения сама имеет порядок k_BT, поэтому полная плотность тепловой энергии превышает плотность энергии основного состояния на величину порядка $g\,(\mathscr{E}_F)\,(k_BT)^2$. Проведенное рассуждение не позволяет получить точного численного множителя $\pi^2/6$ в формуле (2.79), но дает возможность представить простую физическую картину явления и полезно при грубых оценках.

Предсказание линейного вклада в удельную теплоемкость представляет собой одно из важных следствий статистики Ферми — Дирака. Оно позволяет еще раз проверить теорию электронного газа в металлах при условии, что степени свободы, отличные от электронных, не дают сравнимого или большего вклада. В действительности оказывается, что при высоких температурах основной вклад в теплоемкость вносят ионные степени свободы. Однако при температурах гораздо ниже комнатной их вклад падает пропорционально кубу температуры (см. гл. 23) и при очень низких температурах становится ниже электронного, который уменьшается линейно с температурой T. Чтобы разделить эти два вклада, обычно строят кривую зависимости c_v/T от T^2. Действительно, при учете электронного и ионного вклада теплоемкость при низких температурах составляет

$$c_v = \gamma T + AT^3; \tag{2.82}$$

тогда

$$\frac{c_v}{T} = \gamma + AT^2. \tag{2.83}$$

Поэтому линейно экстраполируя кривую c_v/T вниз до $T^2 = 0$ и находя точку ее пересечения с осью c_v/T, можно определить γ. Обычно измеряемые в экспери-

менте удельные теплоемкости металлов содержат линейный член, который становится сравнимым с кубическим при температуре в несколько кельвинов [1]).

Часто значения удельной темплоемкости указывают в джоулях (или калориях) на моль на кельвин. Поскольку в одном моле металла содержится ZN_A

Таблица 2.3

Приблизительные экспериментальные значения коэффициента линейного по T члена в молярной удельной теплоемкости металла и соответствующие значения, предсказываемые простой теорией свободных электронов

Элемент	γ, 10^{-4} кал·моль$^{-1}$·К$^{-2}$		Отношение [a]) (m^*/m)
	теория	эксперимент	
Li	1,8	4,2	2,3
Na	2,6	3,5	1,3
K	4,0	4,7	1,2
Rb	4,6	5,8	1,3
Cs	5,3	7,7	1,5
Cu	1,2	1,6	1,3
Ag	1,5	1,6	1,1
Au	1,5	1,6	1,1
Be	1,2	0,5	0,42
Mg	2,4	3,2	1,3
Ca	3,6	6,5	1,8
Sr	4,3	8,7	2,0
Ba	4,7	6,5	1,4
Nb	1,6	20	12
Fe	1,5	12	8,0
Mn	1,5	40	27
Zn	1,8	1,4	0,78
Cd	2,3	1,7	0,74
Hg	2,4	5,0	2,1
Al	2,2	3,0	1,4
Ga	2,4	1,5	0,62
In	2,9	4,3	1,5
Tl	3,1	3,5	1,1
Sn	3,3	4,4	1,3
Pb	3,6	7,0	1,9
Bi	4,3	0,2	0,047
Sb	3,9	1,5	0,38

[a]) Поскольку теоретическое значение γ пропорционально плотности уровней вблизи уровня Ферми, которая в свою очередь пропорциональна электронной массе m, иногда по удельной теплоемкости определяют специальную эффективную массу m^*, такую, чтобы величина m^*/m была равна отношению измеренного значения γ к значению, получаемому в теории свободных электронов. Однако эффективную массу, найденную по теплоемкости, нельзя отождествлять с какой-либо из многих других эффективных масс, используемых в теории твердого тела. (См., например, термины, относящиеся к понятию «эффективная масса» в предметном указателе.)

[1]) Поскольку в эксперименте трудно добиться постоянной плотности, обычно измеряют удельную теплоемкость при постоянном давлении c_p. Однако можно показать (см. задачу 2), что для газа свободных электронов при комнатной температуре и ниже $c_p/c_v = 1 + O\,(k_B T/\mathscr{E}_F)^2$. Поэтому при таких температурах, когда электронный вклад в удельную теплоемкость становится наблюдаемым (т. е. при нескольких кельвинах), эти две удельные теплоемкости отличаются одна от другой на пренебрежимо малую величину.

электронов проводимости (где Z — валентность, а N_A — число Авогадро), а занимаемый им объем равен ZN_A/n, то чтобы найти теплоемкость одного моля C, необходимо умножить отнесенную к единице объема удельную теплоемкость c_v на ZN_A/n:

$$C = \frac{\pi^2}{3} ZR \frac{k_B T g(\mathscr{E}_F)}{n}, \tag{2.84}$$

где $R = k_B N_A = 8{,}314$ Дж/моль·К $= 1{,}99$ кал/моль·К. Используя выражение (2.65) для плотности уровней свободных электронов и рассчитанное выше значение $\mathscr{E}_F/k_B$ (2.33), получаем, что вклад свободных электронов в теплоемкость одного моля равен $C = \gamma T$, где

$$\gamma = \frac{1}{2} \pi^2 R \frac{Z}{T_F} = 0{,}169 Z \left(\frac{r_s}{a_0}\right)^2 \cdot 10^{-4} \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}. \tag{2.85}$$

В табл. 2.3 для некоторых металлов приведены найденные из эксперимента примерные значения γ, а также теоретические значения, рассчитанные для свободных электронов по формуле (2.85) с использованием величин r_s/a_0 из табл. 1.1. Обратите внимание на то, что щелочные металлы по-прежнему хорошо описываются теорией свободных электронов; то же относится и к благородным металлам (Cu, Ag, Au). Вместе с тем необходимо отметить существенные расхождения для Fe и Mn (экспериментальное значение на порядок превышает теоретическое) и для Bi и Sb (экспериментальное значение на порядок меньше теоретического). В настоящее время подобные большие расхождения удается объяснить на довольно общей основе. Мы вернемся к их обсуждению в гл. 15.

ЗОММЕРФЕЛЬДОВСКАЯ ТЕОРИЯ ПРОВОДИМОСТИ В МЕТАЛЛАХ

Чтобы найти распределение по скоростям для электронов в металле, рассмотрим малый [1]) элемент объема $d\mathbf{k}$ около точки $\mathbf{k}$ в k-пространстве. С учетом двукратного спинового вырождения число одноэлектронных уровней в этом элементе объема равно [см. (2.18)]

$$\left(\frac{V}{4\pi^3}\right) d\mathbf{k}. \tag{2.86}$$

Вероятность заполнения каждого уровня есть $f(\mathscr{E}(\mathbf{k}))$, поэтому полное число электронов в элементе объема k-пространства равно

$$\frac{V}{4\pi^3} f(\mathscr{E}(\mathbf{k}))\, d\mathbf{k}, \quad \mathscr{E}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m}. \tag{2.87}$$

Поскольку скорость свободного электрона с волновым вектором $\mathbf{k}$ есть $\mathbf{v} = \hbar\mathbf{k}/m$ [формула (2.12)], число электронов в элементе объема $d\mathbf{v}$ вблизи $\mathbf{v}$ совпадает с числом электронов в объеме $d\mathbf{k} = (m/\hbar)^3 d\mathbf{v}$ около точки $\mathbf{k} = m\mathbf{v}/\hbar$. Следовательно, полное число электронов в расчете на единицу объема в реальном пространстве, содержащееся в элементе пространства скоростей $d\mathbf{v}$ вблизи $\mathbf{v}$, равно

$$f(\mathbf{v})\, d\mathbf{v}, \tag{2.88}$$

---

[1]) Достаточно малый, чтобы фермиевская и другие интересующие нас функции слабо изменялись в этом объеме, но достаточно большой, чтобы в нем содержалось очень много одноэлектронных уровней.

где

$$f(\mathbf{v}) = \frac{(m/\hbar)^3}{4\pi^3} \frac{1}{\exp[(1/2)mv^2 - \mu)/k_B T] + 1}. \tag{2.89}$$

Зоммерфельд заново рассмотрел модель Друде, заменив всюду классическое распределение по скоростям Максвелла — Больцмана (2.1) распределением Ферми — Дирака (2.89). Использование квантового распределения по скоростям в классической во всех других отношениях теории требует определенного обоснования [1]). Классическое описание движения электрона возможно в том случае, когда его координата и импульс могут быть измерены с необходимой точностью без нарушения принципа неопределенности [2]).

Типичный электрон в металле имеет импульс порядка $\hbar k_F$, поэтому, чтобы классическое описание было хорошим, неопределенность импульса электрона Δp должна быть малой по сравнению с $\hbar k_F$. Поскольку из (2.22) следует, что $k_F \sim 1/r_s$, неопределенность координаты должна удовлетворять соотношению

$$\Delta x \sim \frac{\hbar}{\Delta p} \gg \frac{1}{k_F} \sim r_s, \tag{2.90}$$

где в соответствии с (1.2) r_s имеет порядок среднего расстояния между электронами, т.е. составляет несколько ангстремов. Поэтому классическое описание невозможно, если приходится рассматривать электроны, которые локализованы на расстояниях порядка межатомных (также равных нескольким ангстремам). Однако электроны проводимости в металле не привязаны к конкретным ионам, а свободно передвигаются по объему металла. В макроскопических образцах в большинстве случаев нет необходимости задавать их координаты с точностью до 10^{-8}см. В модели Друде знание координат электрона существенно главным образом в следующих двух отношениях:

1. Когда к металлу приложено переменное электромагнитное поле или же градиент температуры, мы должны быть в состоянии указать координаты электрона с точностью до расстояний, малых по сравнению с характерным масштабом λ, на котором изменяется поле или градиент температуры. В большинстве практических случаев приложенные поля и градиенты температуры не меняются существенно на расстояниях порядка ангстрема, поэтому достижение требуемой точности при измерении координаты электрона не приводит к недопустимо большой неопределенности в его импульсе. Например, электрическое поле световой волны видимого диапазона существенно меняется лишь на длине около 10^3 Å. Однако когда длина волны имеет гораздо меньшую величину (как, например, у рентгеновских лучей), то для описания движения электронов, вызванного таким полем, необходимо использовать квантовую механику.

2. В модели Друде неявным образом предполагается также, что электрон можно локализовать на расстояниях, гораздо меньших длины свободного пробега ℓ; ввиду этого не следует доверять таким классическим рассуждениям, в ко-

[1]) Детальное аналитическое обоснование построить весьма сложно, поскольку формулировка достаточно общих и точных условий, при выполнении которых квантовую теорию можно заменить ее классическим пределом, представляет собой довольно тонкую задачу. Тем не менее лежащие в основе этого доказательства физические соображения оказываются очень простыми.

[2]) Существует также еще одно, несколько более специальное обстоятельство, ограничивающее использование классической механики для описания электронов проводимости. Энергия движения электрона в плоскости, перпендикулярной приложенному постоянному магнитному полю, квантована в единицах $\hbar\omega_c$ (см. гл. 14). Даже для полей, достигающих 10^4 Гс, эта энергия очень мала; тем не менее в соответствующим образом приготовленных образцах при температурах в несколько кельвинов подобные квантовые эффекты становятся наблюдаемыми и имеют важное практическое значение.

торых длина свободного пробега гораздо меньше 10 Å. К счастью, оказывается, что в металлах при комнатной температуре длина свободного пробега порядка 100 Å и возрастает с понижением температуры.

Таким образом, существует широкий класс явлений, когда поведение отдельного электрона в металле хорошо описывается классической механикой. Тем не менее далеко не очевидно, что поведение N таких электронов также можно описать классически. Действительно, если принцип Паули так сильно влияет на статистику N электронов, то почему бы ему не оказывать столь же глубокого влияния на их динамику? На самом деле это не так, что видно из следующей элементарной теоремы, приводимой нами без доказательства, которое хотя и является простым, но все же достаточно громоздко.

Рассмотрим систему из N электронов, не взаимодействующих друг с другом и подвергающихся воздействию произвольного электромагнитного поля, зависящего как от пространственных координат, так и от времени. Пусть в нулевой момент времени путем заполнения каких-то N одноэлектронных уровней $\psi_1(0), \ldots, \psi_N(0)$ образовано некоторое N-электронное состояние. Пусть $\psi_j(t)$ есть тот уровень, в который за время t под воздействием электромагнитного поля превратился бы уровень $\psi_j(0)$, если бы имелся всего один электрон, находившийся в нулевой момент времени на уровне $\psi_j(0)$. Тогда в момент времени t соответствующее N-электронное состояние будет образовано заполнением N одноэлектронных уровней $\psi_1(t), \ldots, \psi_N(t)$.

Следовательно, чтобы полностью определить динамическое поведение системы из N невзаимодействующих электронов, достаточно рассмотреть N независимых одноэлектронных задач. В частности, если классическое приближение справедливо для каждой из этих одноэлектронных задач, то оно справедливо и для всей N-электронной системы [1]).

Использование статистики Ферми — Дирака влияет лишь на те предсказания модели Друде, для получения которых необходимо знать распределение электронов по скоростям. Если величина $1/\tau$, характеризующая частоту столкновений электрона, не зависит от его энергии, то изменение равновесной функции распределения влияет лишь на вычисление длины свободного пробега электрона, а также на расчет теплопроводности и термоэлектродвижущей силы.

Средняя длина свободного пробега. Используя v_F [см. формулу (2.24)] в качестве типичной скорости электрона и исходя из (1.8), можно оценить среднюю длину свободного пробега $\ell = v_F\tau$:

$$\boxed{\ell = \frac{(r_s/a_0)^2}{\rho_\mu} \cdot 92\text{Å}.} \tag{2.91}$$

Удельное сопротивление ρ_μ при комнатной температуре составляет от 1 до 100 мкОм·см, а величина r_s/a_0 обычно лежит в пределах от 2 до 6; следовательно, даже при комнатной температуре средняя длина свободного пробега может быть порядка сотни ангстремов [2]).

[1]) Отсюда следует, что всякая классическая конфигурация, которая удовлетворяет принципу запрета Паули в момент времени $t = 0$ [т. е. содержит не более одного электрона с определенным спином в единице объема в области импульсного пространства $d\mathbf{p} = (2\pi\hbar)^3/V$], будет удовлетворять этому принципу и во все последующие моменты времени. Подобный результат можно было бы доказать и исходя из чисто классических соображений, как прямое следствие теоремы Лиувилля. См. гл. 12.

[2]) Возможно, это и хорошо, что Друде при вычислении ℓ использовал гораздо более низкую классическую тепловую скорость — иначе столь большие длины свободного пробега привели бы его в замешательство и он вполне мог бы прекратить дальнейшие исследования.

Теплопроводность. Для оценки теплопроводности по-прежнему воспользуемся формулой (1.51):

$$\varkappa = \frac{1}{3} v^2 \tau c_v. \tag{2.92}$$

Правильная величина удельной теплоемкости (2.81) меньше полученного Друде классического значения, отличаясь от нее множителем порядка $k_B T/\mathscr{E}_F$; для правильной оценки величины v^2 следует взять не средний квадрат классической тепловой скорости, имеющий порядок $k_B T/m$, а значение $v_F^2 = 2\mathscr{E}_F/m$, превышающее классическую величину в $\mathscr{E}_F/k_B T$ раз. Подставляя все эти величины в (2.92) и выражая время релаксации через проводимость с помощью формулы (1.6), находим

$$\frac{\varkappa}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3}\left(\frac{k_B}{e}\right)^2 = 2{,}44 \cdot 10^{-8}\ \text{Вт}\cdot\text{Ом/К}^2. \tag{2.93}$$

Это значение числа Лоренца очень близко к полученному Друде, который сделал две компенсирующие друг друга ошибки, опустив в числителе и знаменателе множитель $k_B T/\mathscr{E}_F$; оно находится в превосходном согласии с данными табл. 1.6. Позднее (в гл. 13) мы увидим, что найденное нами значение оказывается гораздо более точным, чем это можно было бы предположить, судя по очень грубому выводу формулы (2.93).

Термо-э. д. с. Как мы видели, теория Друде приводит к слишком большому значению дифференциальной термо-э. д. с. Это значение также можно уточнить, воспользовавшись статистикой Ферми — Дирака. Подставляя удельную теплоемкость из (2.81) в выражение (1.59), получаем

$$Q = -\frac{\pi^2}{6}\frac{k_B}{e}\left(\frac{k_B T}{\mathscr{E}_F}\right) = -1{,}42\left(\frac{k_B T}{\mathscr{E}_F}\right)\cdot 10^{-4}\ \text{В/К}; \tag{2.94}$$

последняя величина меньше оценки Друде (1.60), отличаясь от нее множителем $O(k_B T/\mathscr{E}_F) \sim 0{,}01$ при комнатной температуре.

Другие свойства. Поскольку конкретный вид распределения электронов по скоростям не играет никакой роли при расчете статической и высокочастотной проводимости, коэффициента Холла и магнетосопротивления, их значения, найденные нами в гл. 1, остаются неизменными независимо от того, используется ли статистика Максвелла — Больцмана или статистика Ферми — Дирака.

Однако эти выводы несправедливы, если время релаксации зависит от энергии. Например, если предположить, что электроны сталкиваются с неподвижными рассеивающими центрами, то тогда естественно считать, что длина свободного пробега не зависит от энергии, поэтому время релаксации оказывается зависящим от энергии: $\tau = \ell/v \sim \ell/\mathscr{E}^{1/2}$. Вскоре после того, как Друде предложил описывать металл моделью электронного газа, Лоренц воспользовался классическим распределением скоростей Максвелла — Больцмана и показал, что если время релаксации зависит от энергии, что это должно приводить к температурной зависимости статической и высокочастотной проводимостей, а также к отличному от нуля магнетосопротивлению и к коэффициенту Холла, который оказывается зависящим от поля и от температуры. Поскольку для металлов неприменимо классическое распределение по скоростям, ни одна из таких поправок, как и следовало ожидать, не смогла устранить глубокие расхождения между выводами модели Друде и экспериментальными фактами, относящимися к металлам [1]). Более того, как мы увидим ниже (см. гл. 13), при использовании правильного распределения по скоростям (т. е. распределения Ферми — Дира-

[1]) Однако модель Лоренца важна при описании полупроводников (см. гл. 29).

ка) учет зависимости времени релаксации от энергии не оказывает существенного влияния на большинство интересующих нас свойств металлов [1]). При расчете статической и высокочастотной проводимостей, магнетосопротивления и коэффициента Холла результаты, получаемые в предположении зависящего от энергии времени релаксации $\tau(\mathscr{E})$, совпадают с результатами, полученными в предположении о τ, не зависящем от энергии и равном $\tau(\mathscr{E}_F)$. В металлах эти величины почти полностью определяются тем, как рассеиваются электроны находящиеся вблизи уровня Ферми [2]). В этом состоит еще одно важное следствие принципа запрета Паули — соответствующее доказательство дано в гл. 13.

ЗАДАЧИ

1. ***Газ свободных и независимых электронов в случае двух измерений***

а) Каково соотношение между n и k_F в двумерном случае?

б) Каково соотношение между k_F и r_s в двумерном случае?

в) Докажите, что в двумерном случае плотность уровней свободных электронов $g(\mathscr{E})$ имеет постоянное не зависящее от $\mathscr{E}$ значение при $\mathscr{E} > 0$ и равна нулю при $\mathscr{E} < 0$. Каково это постоянное значение?

г) Покажите, что, поскольку плотность уровней $g(\mathscr{E})$ постоянна, в разложении (2.75) обращаются в нуль все члены, кроме первого, соответствующего $T = 0$. Получите отсюда, что $\mu = \mathscr{E}_F$ при любой температуре.

д) Выведите из выражения (2.67), что при плотности уровней $g(\mathscr{E})$, найденной в п. «в», справедливо следующее соотношение:

$$\mu + k_B T \ln\left(1 + e^{-\mu/k_B T}\right) = \mathscr{E}_F. \tag{2.95}$$

е) Исходя из соотношения (2.95), оцените, насколько μ отличается от $\mathscr{E}_F$. Обсудите, сколь важна в численном отношении подобная и «ошибка» в разложении Зоммерфельда и какова математическая причина, приводящая к этой «ошибке».

2. ***Термодинамика газа свободных и независимых электронов***

а) Используя термодинамические тождества

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_n = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_n, \tag{2.96}$$

формулы (2.56) и (2.57), а также третий закон термодинамики ($s \to 0$ при $T \to 0$), покажите, что плотность энтропии $s = S/V$ определяется выражением

$$s = -k_B \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} [f \ln f + (1-f)\ln(1-f)], \tag{2.97}$$

где $f(\mathscr{E}(\mathbf{k}))$ — функция Ферми (2.56).

б) Поскольку давление P удовлетворяет уравнению (Б.5) (см. приложение Б), т. е. $P = -(u - Ts - \mu n)$, выведите из формулы (2.97) следующее выражение:

$$P = k_B T \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \ln\left(1 + \exp\left[-\frac{(\hbar^2 k^2/2m) - \mu}{k_B T}\right]\right). \tag{2.98}$$

Исходя из выражения (2.98), покажите, что P является однородной функцией степени $5/2$ от μ и T, т. е.

$$P(\lambda\mu, \lambda T) = \lambda^{5/2} P(\mu, T) \tag{2.99}$$

для любого постоянного значения λ.

в) Из термодинамических соотношений, приведенных в приложении Б, выведите следующие соотношения:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_T = n, \qquad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\mu = s. \tag{2.100}$$

---

[1]) Термо-э. д. с. представляет собой здесь важное исключение.

[2]) Подобные утверждения правильны с точностью до $k_B T/\mathscr{E}_F$, но в металлах этот параметр всегда очень мал.

г) Дифференцируя соотношение (2.99) по λ, покажите, что найденное для основного состояния соотношение (2.34) выполняется при любой температуре, если записать его в виде [1])

$$P=\frac{2}{3}u. \tag{2.101}$$

д) Покажите, что, если $k_BT \ll \mathscr{E}_F$, то для отношения удельных теплоемкостей при постоянном давлении и при постоянном объеме справедливо соотношение

$$\left(\frac{c_p}{c_v}\right)-1=\frac{\pi^2}{3}\left(\frac{k_BT}{\mathscr{E}_F}\right)^2+O\left(\frac{k_BT}{\mathscr{E}_F}\right)^4.$$

е) Сохраняя следующие члены в разложении Зоммерфельда для u и n, покажите, что с точностью до T^3 для удельной теплоемкости c_v справедлива формула

$$c_v=\frac{\pi^2}{3}k_B^2Tg(\mathscr{E}_F)-\frac{\pi^4}{9}k_B^4T^3g(\mathscr{E}_F)\left[15\left(\frac{g'(\mathscr{E}_F)}{g(\mathscr{E}_F)}\right)^2-21\frac{g''(\mathscr{E}_F)}{g(\mathscr{E}_F)}\right]. \tag{2.102}$$

3. *Классический предел статистики Ферми—Дирака*

Если функция Ферми (2.56) гораздо меньше единицы для любого положительного значения $\mathscr{E}$, то распределение Ферми—Дирака переходит в распределение Максвелла—Больцмана, поскольку в этом случае мы имеем

$$f(\mathscr{E})\approx e^{-(\mathscr{E}-\mu)/k_BT}. \tag{2.103}$$

Необходимое и достаточное условие справедливости соотношения (2.103) при всех положительных $\mathscr{E}$ имеет вид

$$e^{-\mu/k_BT}\gg 1. \tag{2.104}$$

а) Считая условие (2.104) выполненным, покажите, что

$$r_s=e^{-\mu/3k_BT}3^{1/3}\pi^{1/6}\hbar(2mk_BT)^{-1/2}. \tag{2.105}$$

В сочетании с (2.104) отсюда вытекает, что

$$r_s\gg\left(\frac{\hbar^2}{2mk_BT}\right)^{1/2}. \tag{2.106}$$

Полученное соотношение также можно рассматривать как условие применимости классической статистики.

б) Каков физический смысл той длины, значительно больше которой должна быть величина r_s?

в) Покажите, что из (2.106) можно получить следующее численное условие:

$$\frac{r_s}{a_0}\gg\left(\frac{10^5\text{K}}{T}\right)^{1/2}. \tag{2.107}$$

г) Покажите, что нормировочный множитель $m^3/4\pi^3\hbar^3$, входящий в выражение (2.2) для распределения Ферми—Дирака по скоростям, можно записать также в виде $(3\sqrt{\pi}/4)n\times$ $\times(m/2\pi k_BT_F)^{3/2}$, поэтому $f_B(0)/f(0)=(4/3\sqrt{\pi})(T_F/T)^{3/2}$ [см. (2.1)].

4. *Нечувствительность функции распределения к малым изменениям полного числа электронов*

При выводе распределения Ферми (стр. 54) мы утверждали, что вероятность заполнения данного уровня не должна существенно изменяться при изменении полного числа электронов на единицу. Убедитесь, что фермиевская функция (2.56) находится в согласии с подобным предположением.

---

[1]) Соотношение (2.101), справедливое при любой степени вырождения электронного газа, не имеет места для электронов со сложным законом дисперсии, когда плотность состояний не пропорциональна $\mathscr{E}^{1/2}$; см. формулу (8.63).— *Прим. ред.*

а) В предположении $k_B T \ll \mathscr{E}_F$ покажите, что, когда число электронов изменяется на единицу при постоянной температуре, химический потенциал меняется на величину

$$\Delta\mu = \frac{1}{V g(\mathscr{E}_F)}, \tag{2.108}$$

где $g(\mathscr{E})$ — плотность уровней.

б) Покажите, что как следствие этого вероятность заполнения какого-либо уровня может тогда измениться не более чем на величину

$$\Delta f = \frac{1}{6}\frac{\mathscr{E}_F}{k_B T}\frac{1}{N}. \tag{2.109}$$

[Используйте выражение (2.65) для плотности уровней $g(\mathscr{E}_F)$ свободных электронов.] Хотя в экспериментах могут быть достигнуты температуры порядка милликельвинов, при которых $\mathscr{E}_F/k_B T \approx 10^8$, даже в этом случае при $N \approx 10^{22}$ величина Δf оказывается все еще пренебрежимо малой.

ЛИТЕРАТУРА [1])

1. *Lebowitz J. L., Lieb E. H.*, Phys. Rev. Lett., **22**, 631 (1969).
2. *Reif F.*, Statistical and Thermal Physics, McGraw-Hill, New York, 1965, p. 350.
3*. *Лифшиц И. М., Азбель М. Я., Каганов М. И.* Электронная теория металлов.— М.: Наука, 1971.

[1]) Здесь и далее звездочками отмечены работы, добавленные редактором перевода.— *Прим. ред.*

ГЛАВА 3

НЕДОСТАТКИ МОДЕЛИ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Теория свободных электронов успешно объясняет многие характерные свойства металлов. Наиболее явные недостатки модели в том виде, как она была первоначально предложена Друде, связаны с тем, что для описания электронов проводимости в ней используется классическая статистическая механика. Вследствие этого даже при комнатной температуре рассчитанные значения термо-э. д. с. и теплоемкости оказываются в сотни раз больше наблюдаемых. Расхождение все же не казалось столь серьезным, так как классическая статистика случайно дает сравнительно точное значение постоянной в законе Видемана — Франца. Зоммерфельд устранил подобные недостатки, применив к электронам проводимости статистику Ферми — Дирака, но оставив без изменения все другие основные предположения модели свободных электронов.

Однако многие количественные результаты, получаемые в модели свободных электронов Зоммерфельда, по-прежнему противоречат экспериментам; кроме того, эта модель оставляет нерешенными ряд принципиальных вопросов. Ниже перечислены недостатки модели свободных электронов, обнаруживающиеся в задачах, которые были рассмотрены в предыдущих двух главах [1]).

ТРУДНОСТИ МОДЕЛИ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

1. ОШИБКИ В КОЭФФИЦИЕНТАХ ПЕРЕНОСА, ДАВАЕМЫХ МОДЕЛЬЮ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

а. ***Коэффициент Холла.*** Теория свободных электронов предсказывает, что коэффициент Холла при плотностях электронов, типичных для металла, имеет постоянную величину $R_H = -1/nec$, на зависящую от температуры,

---

[1]) Примеры и замечания, содержащиеся в этой короткой главе, не рассчитаны на то, чтобы дать полное представление о пределах применимости модели свободных электронов. Этот вопрос прояснится в следующих главах, в которых указаны также пути решения проблем, возникающих в модели свободных электронов. Цель настоящей главы — лишь подчеркнуть, насколько глубоки и разнообразны недостатки этой модели, что одновременно служит объяснением того, почему приходится применять гораздо более сложный анализ.

времени релаксации и напряженности магнитного поля. Хотя наблюдаемые значения коэффициента Холла имеют действительно такой порядок величины, тем не менее обычно они зависят как от напряженности магнитного поля, так и от температуры (а, вероятно, также и от времени релаксации, которое довольно трудно контролировать в эксперименте). Часто подобная зависимость оказывается резко выраженной. Например, в алюминии (см. фиг. 1.4) коэффициент R_H всегда отличается по меньшей мере в три раза от своего значения для свободных электронов; помимо того, он сильно зависит от напряженности магнитного поля, а в больших полях имеет знак, противоположный предсказываемому теорией свободных электронов. Такие случаи не являются исключениями. Лишь коэффициенты Холла щелочных металлов обнаруживают поведение, близкое к предсказаниям теории свободных электронов.

б. ***Магнетосопротивление.*** Из теории свободных электронов следует, что сопротивление проводника в направлении, перпендикулярном постоянному магнитному полю, не должно зависеть от напряженности поля. В действительности же почти всегда такая зависимость имеет место. В некоторых случаях (особенно для благородных металлов — меди, серебра и золота) сопротивление может возрастать практически неограниченно при увеличении поля. В большинстве металлов поведение сопротивления в магнитном поле очень сильно зависит от того, каким образом приготовлен образец; для некоторых образцов оно также зависит от ориентации поля.

в. ***Термо-э. д. с.*** Знак термо-э. д. с., подобно знаку постоянной Холла, не всегда совпадает с предсказанием теории свободных электронов. Лишь порядок величины оказывается правильным.

г. ***Закон Видемана — Франца.*** Закон Видемана — Франца, ставший триумфом теории свободных электронов, в действительности хорошо выполняется при высоких (комнатных) температурах, а также довольно часто при очень низких температурах (несколько кельвинов). В промежуточной области температур он несправедлив, и величина $\varkappa/\sigma T$ зависит от температуры.

д. ***Температурная зависимость статической электропроводности.*** Теория свободных электронов не может объяснить температурную зависимость статической электропроводности (на которую указывают, например, данные табл. 1.2). Ее приходится искусственно вводить в теорию посредством специального предположения о зависимости времени релаксации τ от температуры.

е. ***Зависимость статической электропроводности от направления.*** В некоторых (но отнюдь не во всех) металлах статическая электропроводность образца (приготовленного соответствующим образом) зависит от его ориентации по отношению к полю. В таких образцах ток $\mathbf{j}$ может быть и не параллелен полю.

ж. ***Высокочастотная проводимость.*** Оптические свойства металлов настолько сложно зависят от частоты, что невозможно даже надеяться получить эту зависимость исходя из простой диэлектрической проницаемости, к которой приводит модель свободных электронов. Даже натрий, который во многих отношениях хорошо описывается моделью свободных электронов, не выдерживает этой проверки — он обнаруживает сложную зависимость коэффициента отражения от частоты, не предсказываемую теорией свободных электронов. В других металлах дело обстоит еще хуже. Бессмысленно пытаться объяснить цвет меди или золота исходя из коэффициентов отражения, рассчитанных по диэлектрической проницаемости в модели свободных электронов.

2. ОШИБКИ В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ РЕЗУЛЬТАТАХ

а. ***Линейный член в теплоемкости.*** Теория Зоммерфельда достаточно хорошо объясняет величину линейного по T члена в низкотемпературной теплоемкости для щелочных металлов, несколько хуже для благородных металлов и совсем плохо для переходных металлов, таких, как железо и марганец (предсказываемое значение слишком мало) и висмут и сурьма (предсказываемое значение слишком велико).

б. ***Кубический член в теплоемкости.*** Модель свободных электронов не содержит ничего, кроме самих электронов, поэтому она не в состоянии объяснить, почему электронный вклад в теплоемкость должен преобладать только при низких температурах. Между тем эксперименты совершенно однозначно указывают, что поправка к линейному члену, пропорциональная T^3, обусловлена чем-то иным, поскольку вклад электронов в член с T^3, получаемый в простой теории Зоммерфельда, имеет неправильный знак и в миллионы раз меньше наблюдаемого.

в. ***Сжимаемость металлов.*** Хотя для многих металлов теория свободных электронов поразительно хорошо предсказывает модуль всестороннего сжатия (или сжимаемость), тем не менее ясно, что при выводе более точного уравнения состояния металла необходимо уделять большее внимание ионам и взаимодействию между электронами.

3. ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ТРУДНОСТИ

а. ***Чем определяется число электронов проводимости?*** Мы предположили, что все валентные электроны становятся электронами проводимости, тогда как все другие остаются связанными с ионами. Мы не задумывались над тем, почему это справедливо и как следует поступать с теми элементами, которые, подобно железу, имеют несколько различных валентностей.

б. ***Почему некоторые элементы не являются металлами?*** Существование диэлектриков свидетельствует о еще более серьезных недостатках используемого нами эмпирического правила определения числа электронов проводимости. Почему, например, бор является диэлектриком, а его сосед алюминий, стоящий в том же столбце периодической таблицы Менделеева,— прекрасный металл? Почему углерод является диэлектриком в форме алмаза, но проводником — в форме графита? Почему висмут и сурьма — столь плохие проводники?

ОБЗОР ОСНОВНЫХ ПРЕДПОЛОЖЕНИЙ

Чтобы продвинуться дальше в решении любой из этих проблем, нам необходимо вновь рассмотреть те основные предположения, на которых покоится теория свободных электронов. Приведем наиболее важные из них.

1. ***Приближение свободных электронов*** [1]). Предполагается, что роль ионов в металле весьма незначительна. Они не оказывают никакого влияния на движение электронов в промежутках между столкновениями; кроме того, хотя Друде и считал их ответственными за столкновения, вся количественная информация, которую удается получить относительно частоты столкновений, теряет всякий смысл, если ее объяснять исходя из представления о столкновениях электронов с неподвижными ионами. В действительности ионы

[1]) См. стр. 21.

в моделях Друде и Зоммерфельда только обеспечивают полную зарядовую нейтральность.

2. ***Приближение независимых электронов*** [1]). Мы пренебрегаем взаимодействием электронов друг с другом.

3. ***Приближение времени релаксации*** [2]). Предполагается, что результат столкновения не зависит от состояния электронов в момент столкновения.

От всех этих предположений необходимо отказаться, если мы хотим построить точную модель твердого тела. Существенного прогресса можно, однако, добиться, если вначале сосредоточить все внимание на улучшении отдельных аспектов приближения свободных электронов, продолжая по-прежнему пользоваться приближениями независимых электронов и времени релаксации. В гл. 16 и 17 мы вернемся к критическому анализу двух последних приближений, а пока ограничимся следующими общими замечаниями.

Существует удивительно широкий класс задач, в которых использование приближения независимых электронов почти не снижает ценности получаемых результатов. Из перечисленных выше проблем, возникающих в теории свободных электронов, уточнение приближения независимых электронов принципиально скажется лишь на расчете сжимаемостей металлов (2.в) [3,4]). Объяснение того, почему можно пренебрегать взаимодействием между электронами, дано в гл. 17; там же приводятся и другие примеры, при рассмотрении которых взаимодействие между электронами действительно играет прямую и решающую роль.

Что же касается приближения времени релаксации, то даже во времена Друде существовали методы кинетической теории, позволяющие отказаться от подобного чрезмерного упрощения. Они намного усложняют рассмотрение и обычно применяются лишь в тех случах, когда необходимо более точное количественное описание металлического состояния. Если обратиться к перечисленным выше проблемам, то оказывается, что отказ от приближения времени релаксации необходим даже для качественного анализа справедливости закона Видемана — Франца в промежуточной области температур (1.г) [5]). В гл. 16 показано, какую форму должна иметь теория, если мы выходим за рамки приближения времени релаксации; там же приведены другие примеры задач, для решения которых необходима подобная теория.

В приближении свободных электронов коренится основной источник трудностей, с которыми сталкиваются теории Друде и Зоммерфельда. В него входят несколько упрощений.

а. Не учитывается влияние ионов на движение электрона в промежутке между столкновениями.

б. Остается невыясненной роль ионов в столкновениях.

в. Не учитывается возможность того, что ионы как самостоятельные динамические объекты вносят свой вклад в физические явления (например, в теплоемкость или теплопроводность).

---

[1]) См. стр. 20—21.

[2]) См. стр. 21—22.

[3]) Цифры в скобках указывают номера разделов в начале данной главы.

[4]) Существуют также случаи, когда недостаточность приближения независимых электронов делает ошибочным простое деление твердых тел на металлы и диэлектрики, которое приводится в гл. 8 и 12 (см. гл. 10, стр. 191 и 32).

[5]) От этого приближения приходится также отказаться и при детальном рассмотрении зависимости статической электропроводности от температуры (1.д).

Нарушения допущений «б» и «в» играют важную роль в объяснении отклонений от закона Видемана — Франца при промежуточных температурах (1.г), а также в объяснении зависимости электропроводности от температуры (1.д). С нарушением допущения «в» связано появление кубического члена в теплоемкости (2.б). Отказ от этих двух допущений имеет принципиальное значение и для объяснения ряда других явлений, которые нам еще предстоит обсудить. Вкратце подобные явления описаны в гл. 21, более подробно последствия отказа от предположений «б» и «в» обсуждаются в гл. 22—26.

Именно с предположением «а», согласно которому ионы не оказывают никакого влияния на движение электронов между столкновениями, связаны основные недостатки теорий Друде и Зоммерфельда, описанные выше. У читателя может возникнуть законный вопрос: чем же отличаются предположения «а» и «б», поскольку совершенно не ясно, как различать столкновительные и нестолкновительные аспекты в том воздействии, которое ионы оказывают на электроны? Ниже, однако, мы увидим (особенно в гл. 8 и 12), что если пренебречь возможностью движения ионов («приближение неподвижных ионов»), то поле, создаваемое статической ионной решеткой, удается полностью учесть посредством небольшой модификации теорий свободных электронов Друде и Зоммерфельда. При этом оказывается, что в получающейся теории столкновения должны вообще отсутствовать! Лишь при учете движения ионов проясняется их роль в происхождении столкновений.

Имея это в виду, несколько ослабим допущения, используемые в приближении свободных электронов, причем сделаем это в два этапа. Прежде всего опишем все возможные кристаллические структуры и рассмотрим, к каким последствиям приводит учет того, что электроны движутся не в пустом пространстве, а в статическом потенциале, порождаемом данной решеткой неподвижных ионов. Только затем (начиная с гл. 21) мы перейдем к анализу роли динамических смещений ионов относительно узлов статической решетки.

Говоря об ионах, прежде всего следует иметь в виду, что они не занимают в пространстве случайные положения, а образуют регулярную периодическую структуру, называемую «решеткой». В первую очередь на это указывает кристаллическая макроскопическая форма многих твердых тел (включая металлы). Экспериментально наличие такой структуры впервые было непосредственно подтверждено экспериментами по дифракции рентгеновских лучей (см. гл. 6), а впоследствии вновь неоднократно подтверждалось опытами по дифракции нейтронов, электронно-микроскопическими исследованиями и многими другими непосредственными измерениями.

Существование периодической ионной решетки имеет фундаментальное значение для современной физики твердого тела. На нем основаны все аналитические построения этой дисциплины: если бы такой решетки не было, то теория вряд ли могла бы добиться столь серьезных успехов. Если можно назвать одну причину, в силу которой теория твердых тел разработана гораздо лучше, чем теория жидкостей, хотя обе эти формы вещества и имеют близкие плотности, то эта причина заключается в том, что в твердом теле ионы расположены периодически, тогда как в жидкостях их положение неупорядоченно. Именно из-за отсутствия периодического расположения ионов теория аморфных твердых тел остается в зачаточном состоянии, в отличие от чрезвычайно развитой теории кристаллов[1]).

---

[1]) Хотя в последнее время (начиная с конца 60-х годов) интерес к аморфным твердым телам резко возрос, этой дисциплине еще предстоит разработать такие основополагающие принципы, которые по своей значимости могли хотя бы отдаленно сравниться с теми след-

Поэтому, чтобы продолжить изучение твердых тел (металлов и диэлектриков), необходимо обратиться к теории периодических структур. Основные свойства таких структур в общих чертах рассмотрены в гл. 4, 5 и 7 без каких-либо физических применений. В гл. 6 эти представления используются для рассмотрения дифракции рентгеновских лучей — явления, которое непосредственно доказывает периодичность решетки и служит прообразом для широкого круга других волновых процессов, с которыми мы встретимся позднее. В гл. 8—11 исследуется влияние периодичности ионной решетки на электронную структуру любого твердого тела — металла или диэлектрика. Получаемая в результате теория используется в гл. 12—15, чтобы заново рассмотреть те свойства металлов, которые уже были исследованы в гл. 1 и 2. При этом удается устранить многие из аномалий теории свободных электронов и разрешить многие ее загадки.

ствиями, которые вытекают из существования периодической решетки ионов. Многие понятия, используемые в теории аморфных веществ, заимствованы из теории кристаллических твердых тел, причем часто без достаточных или вообще без всяких обоснований и даже несмотря на то, что они могут быть по-настоящему поняты лишь как следствия периодичности решетки. Фактически если понимать под термином «физика твердого тела» содержание учебников по физике твердого тела (включая данную книгу), то в настоящее время он обозначает только теорию кристаллических твердых тел. В значительной мере это связано с тем, что нормальным для твердых тел является именно кристаллическое состояние, однако существенно и то, что в теории аморфных твердых тел в ее современном виде все еще отсутствуют такие широкие фундаментальные принципы, которые можно было бы включить в элементарный учебник. [В последние годы наметился существенный прогресс в понимании структуры электронного энергетического спектра аморфных тел. Разъяснения и подробный список литературы можно найти в двух обзорах А. Л. Эфроса (УФН, 1973, т. 111, с. 451; 1978, т. 126, с. 4.).— *Прим. ред.*]

ГЛАВА 4

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ РЕШЕТКИ

РЕШЕТКА БРАВЭ И ОСНОВНЫЕ ВЕКТОРЫ
ПРОСТАЯ, ОБЪЕМНОЦЕНТРИРОВАННАЯ И ГРАНЕЦЕНТРИРОВАННАЯ КУБИЧЕСКИЕ РЕШЕТКИ
ПРИМИТИВНАЯ ЯЧЕЙКА, ЯЧЕЙКА ВИГНЕРА — ЗЕЙТЦА И УСЛОВНАЯ ЯЧЕЙКА
КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ И РЕШЕТКИ С БАЗИСОМ
ГЕКСАГОНАЛЬНАЯ ПЛОТНОУПАКОВАННАЯ СТРУКТУРА И СТРУКТУРА ТИПА АЛМАЗА
СТРУКТУРЫ ТИПА ХЛОРИДА НАТРИЯ, ХЛОРИДА ЦЕЗИЯ И ЦИНКОВОЙ ОБМАНКИ

Если читателю никогда не доводилось бродить по минералогическим залам в музеях естественной истории, то его может удивить, что металлы, подобно большинству других твердых тел, имеют кристаллическую структуру. Кварц, алмаз, каменная соль — вот наиболее известные нам примеры кристаллов. В отличие от них обычно встречающиеся металлы не обладают столь характерными для кристаллов плоскими гранями, расположенными под острыми углами друг к другу. Причина этого заключается в большой пластичности металлов, позволяющей придавать им при обработке любую нужную форму. Тем не менее металлы, находящиеся в природе в чистом виде, часто имеют форму кристаллов.

Истинным критерием кристаллической структуры служит, однако, не специфическая форма большого образца, а периодичность расположения его ионов на микроскопическом уровне [1]). Микроскопическая регулярность кристаллов долго оставалась всего лишь гипотезой, позволяющей наиболее естественным образом объяснить простые геометрические закономерности формы макроскопических кристаллов, у которых плоские грани могут составлять только определенные углы друг с другом. Эта гипотеза получила прямое экспериментальное подтверждение в 1913 г. в работе У. Г. Брэгга и У. Л. Брэгга — основателей рентгеновской кристаллографии, которые впервые начали исследования расположения атомов в твердом теле.

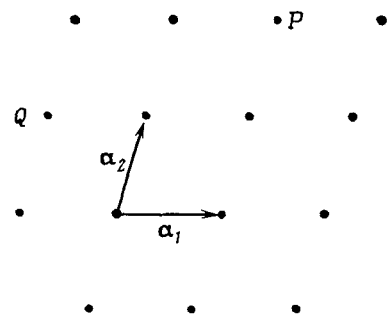
Прежде чем переходить к описанию методов определения структуры твердых тел с помощью дифракции рентгеновских лучей и к обсуждению того, как обнаруживаемые подобным образом периодические структуры влияют на фундаментальные физические свойства вещества, полезно дать обзор некоторых наиболее важных геометрических свойств трехмерных периодических структур. Результаты такого геометрического рассмотрения лежат в основе почти всякого теоретического построения в физике твердого тела; именно этому вопросу посвящена настоящая глава, а также гл. 5 и 7. Область применения развитых представлений чрезвычайно широка; в гл. 6 мы прежде всего познакомимся с одним из них — анализом дифракции рентгеновских лучей.

[1]) Часто образец состоит из большого числа очень маленьких кусочков, каждый из которых является крупным по микроскопическим масштабам и содержит большое число периодически расположенных ионов. Такое «поликристаллическое» состояние встречается гораздо чаще, чем макроскопические монокристаллы, у которых периодичность является полной и охватывает весь образец.

РЕШЕТКА БРАВЭ

При описании любого кристаллического твердого тела используется фундаментальное понятие *решетки Бравэ*, которое характеризует периодическую структуру, образуемую повторяющимися элементами кристалла. Эти элементы могут представлять собой отдельные атомы, группы атомов, молекулы, ионы и т. п., однако в понятии решетки Бравэ находит свое отражение только геометрия расположения элементов независимо от того, что в действительности представляют собой эти элементы. Дадим два эквивалентных определения решетки Бравэ [1]):

а. Решетка Бравэ — это бесконечная периодическая структура, образованная дискретными точками и имеющая *абсолютно* одинаковый пространственный порядок и ориентацию независимо от того, какую ее точку мы принимаем за исходную.



Фиг. 4.1. Произвольная двумерная решетка Бравэ, не обладающая никакой дополнительной симметрией (косая сеть).

Показаны основные векторы $\mathbf{a}_1$ и $\mathbf{a}_2$. Все точки сети можно получить, взяв линейные комбинации этих векторов с целыми коэффициентами, например $P = \mathbf{a}_1 + 2\mathbf{a}_2$ и $Q = -\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2$.

б. Трехмерная решетка Бравэ образована всеми точками с радиусами-векторами $\mathbf{R}$ вида

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3, \qquad (4.1)$$

где $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ и $\mathbf{a}_3$ — любые три вектора, не лежащие все в одной плоскости, а n_1, n_2 и n_3 — все возможные целые числа [2]). Поэтому, чтобы достигнуть точки $\sum n_i\mathbf{a}_i$, необходимо проделать n_i шагов[3]) длиной a_i в направлении $\mathbf{a}_i$, где $i=1, 2, 3$.

Векторы $\mathbf{a}_i$, фигурирующие в определении «б» решетки Бравэ, называются *основными векторами*; говорят также, что они *порождают* решетку.

Два определения решетки Бравэ эквивалентны друг другу, однако это становится очевидным не сразу. Уяснив оба определения, легко понять, что любая решетка, удовлетворяющая определению «б», удовлетворяет одновременно и определению «а». Однако утверждение, что *любая* решетка, удовлетворяющая определению «а», может быть порождена определенной тройкой векторов, уже не столь очевидно. Доказательство состоит в указании практического способа построения тройки основных векторов. Такое построение проводится в задаче 8, п. «а».

На фиг. 4. 1 показана часть двумерной решетки Браве [4]). Видно, что она удовлетворяет определению «а»; на фигуре изображены также основные векторы $\mathbf{a}_1$ и $\mathbf{a}_2$, фигурирующие в определении «б». На фиг. 4.2 показана одна из наиболее известных трехмерных решеток Бравэ — простая кубическая решетка. Особенности ее структуры связаны с тем, что эту решетку порождают три взаимно перпендикулярных основных вектора равной длины.

Существенно, что в решетке Бравэ не только пространственное расположение элементов, но и ориентация векторов остаются неизменными независимо от

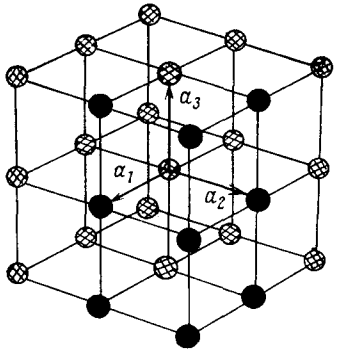
[1]) Происхождение этого названия объясняется в гл. 7.

[2]) Мы по-прежнему называем «целым числом» не только положительное, но и отрицательное целое число и нуль.

[3]) Если число n отрицательно, то «n шагов в определенном направлении» означает в действительности n шагов в противоположном направлении. Сама точка, к которой мы в результате приходим, не зависит, конечно, от порядка следования $n_1 + n_2 + n_3$ шагов.

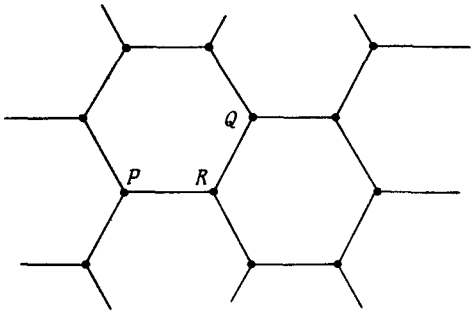
[4]) Двумерную решетку Бравэ называют также *сетью*.

точки решетки. Обратимся теперь к структуре, образованной вершинами двумерных «пчелиных сот» (фиг. 4.3). Если «строить» такую структуру из двух соседних точек, то она будет выглядеть одинаково только в том случае, если при переходе от одной точки к другой повернуть рисунок на 180°. Структурные соотношения, очевидно, идентичны, но это, однако, *не справедливо* для



Фиг. 4.2. Трехмерная простая кубическая решетка Бравэ.

Три основных вектора можно выбрать так, чтобы они были взаимно ортогональны и имели одинаковую длину.



Фиг. 4.3. Вершины двумерных «пчелиных сот», не образующие решетку Бравэ.

Такая структура кажется одинаковой, если смотреть из точек P или Q; однако вид из точки R повернут на 180° по сравнению с видом из точки P.

ориентационных соотношений, поэтому вершины «пчелиных сот» не образуют решетку Бравэ. С практической точки зрения более интересным примером решетки, в которой выполняются структурные, но нарушаются ориентационные требования определения «а», может служить описанная ниже трехмерная гексагональная плотноупакованная решетка.

БЕСКОНЕЧНЫЕ РЕШЕТКИ И КОНЕЧНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

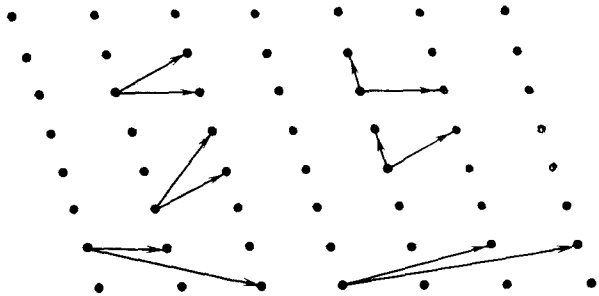
Поскольку все точки решетки Бравэ эквивалентны, она должна иметь бесконечную протяженность. Несомненно, реальные кристаллы имеют конечные размеры, однако если эти размеры достаточно велики, то громадное большинство точек находится столь далеко от поверхности, что ее влиянием можно пренебречь. Абстрактное математическое представление о бесконечной системе оказывается поэтому очень полезной идеализацией. При рассмотрении поверхностных эффектов понятие решетки Бравэ по-прежнему играет важную роль, но в этом случае приходится учитывать, что физический кристалл занимает лишь конечную область в идеальной решетке Бравэ.

Часто кристаллы конечных размеров рассматривают не потому, что важны поверхностные эффекты, а лишь для удобства рассуждений — аналогично тому, как в гл. 2[1] мы помещали электронный газ в куб объемом $V = L^3$. В этом случае обычно выбирают такую конечную область решетки Бравэ, которая имеет наиболее простую возможную форму. Если задана тройка основных векторов $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ и $\mathbf{a}_3$, то чаще всего рассматривают конечную решетку с N узлами, образованную множеством точек: $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$, где $0 \leqslant n_1 < N_1$, $0 \leqslant n_2 < N_2$, $0 \leqslant n_3 < N_3$ и $N = N_1N_2N_3$. Это искусственное построение необходимо для обобщения на случай кристаллических систем того периодического граничного условия, которое уже использовалось нами в гл. 2[1]).

[1]) Мы воспользуемся им в гл. 8 и 22.

ДАЛЬНЕЙШИЕ ИЛЛЮСТРАЦИИ И ВАЖНЫЕ ПРИМЕРЫ

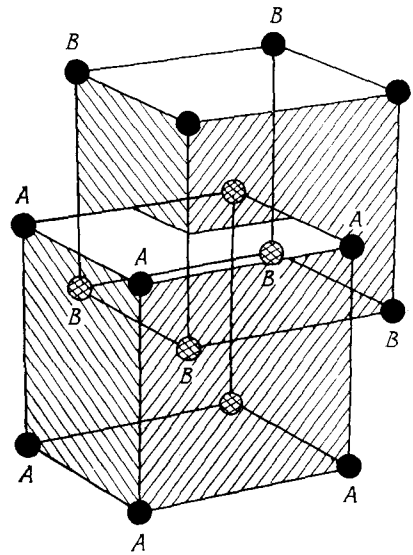
Из двух определений решетки Бравэ определение «б» является более строгим с математической точки зрания, поэтому именно оно лежит в основе



Фиг. 4.4. Несколько возможных способов выбора пары основных векторов для двумерной решетки Бравэ.

Для наглядности основные векторы изображены выходящими из различных точек решетки.

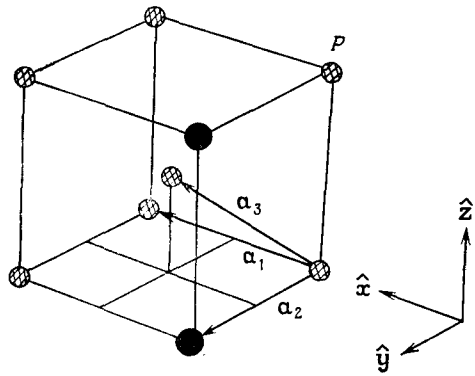
всякого формального анализа. Однако у этого определения есть два небольших недостатка. Во-первых, для всякой заданной решетки Бравэ выбор тройки основных векторов оказывается неоднозначным — имеется бесконечное число неэквивалентных выборов (фиг. 4.4), поэтому часто бывает нежелательно (а иногда и вредно) чересчур полагаться на определение, основанное лишь на одном из всевозможных выборов. Во-вторых, при взгляде на периодическую решетку точек обычно сразу же можно определить, выполняется ли первое определение; в то же время гораздо труднее непосредственно установить, существует ли тройка основных векторов, или показать, что она отсутствует.



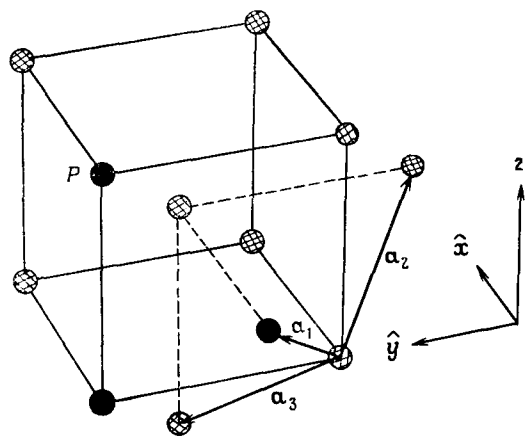
Фиг. 4.5. Несколько узлов объемноцентрированной кубической решетки Бравэ.

Обратите внимание, что ее можно рассматривать либо как простую кубическую решетку, образованную точками A и содержащую точки B в центрах кубов, либо как простую кубическую решетку, образованную точками B и содержащую точки A в центре кубов. Отсюда следует, что такая решетка действительно является решеткой Бравэ.

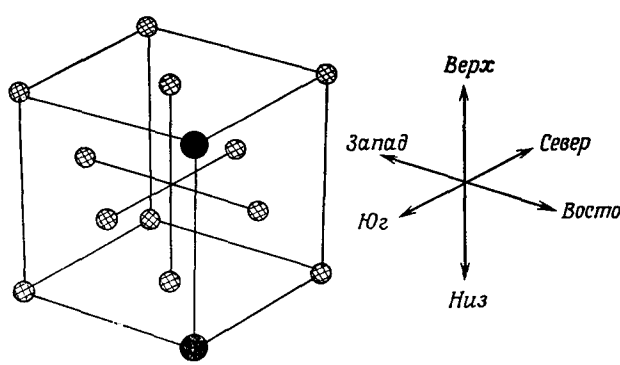
Рассмотрим, например, *объемноцентрированную кубическую* (о. ц. к) решетку, которая получается, если к изображенной на фиг. 4.2 простой кубической решетке (ее узлы обозначены как A) добавить по точке B, расположенной в центре каждого из малых кубов (фиг. 4.5). На первый взгляд может показаться, что центральные точки B находятся в ином соотношении с полной структурой, чем угловые точки A. Однако, всякую центральную точку B можно рассматривать как угловую точку второй простой кубической решетки. В этой новой решетке угловые точки A исходной кубической решетки представляют собой центральные точки. Поэтому все точки решетки действительно имеют оди-



Фиг. 4.6. Тройка основных векторов (4.3) для о. ц. к. решетки Бравэ.
Чтобы получить эту решетку, необходимо взять все линейные комбинации основных векторов с целыми коэффициентами. Для точки P, например, $P = -a_1 - a_2 + 2a_3$.



Фиг. 4.7. Более симметричная тройка основных векторов (4.4) для о. ц. к. решетки Бравэ.
Для точки P, например, $P = 2a_1 + a_2 + a_3$.



Фиг. 4.8. Некоторые точки г.ц.к. решетки Бравэ.

наковые окружения и о. ц. к. решетка является решеткой Бравэ. Если исходная простая кубическая решетка порождается основными векторами

$$a\hat{\mathbf{x}}, \quad a\hat{\mathbf{y}}, \quad a\hat{\mathbf{z}}, \tag{4.2}$$

где $\hat{\mathbf{x}}$, $\hat{\mathbf{y}}$ и $\hat{\mathbf{z}}$ — три ортогональных единичных вектора, то в качестве тройки основных векторов для о. ц. к. решетки можно выбрать векторы (фиг. 4.6)

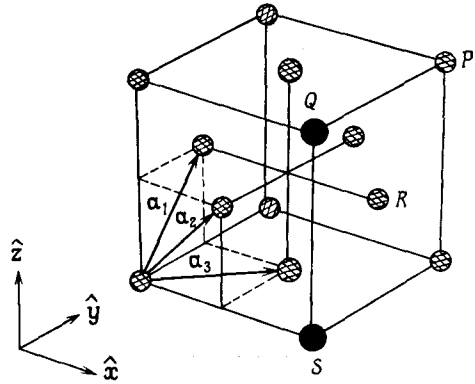
$$\mathbf{a}_1 = a\hat{\mathbf{x}}, \quad \mathbf{a}_2 = a\hat{\mathbf{y}}, \quad \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}}). \tag{4.3}$$

Существует и более симметричный набор (фиг. 4.7):

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}} - \hat{\mathbf{x}}), \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{z}} + \hat{\mathbf{x}} - \hat{\mathbf{y}}), \quad \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} - \hat{\mathbf{z}}), \tag{4.4}$$

Советуем читателю самостоятельно убедиться геометрическим и аналитическим методом, что эти два набора действительно порождают о. ц. к. решетку Бравэ.

Другим столь же важным примером является *гранецентрированная кубическая* (г. ц. к.) решетка Бравэ. Чтобы построить г. ц. к. решетку Бравэ, нужно добавить к простой кубической решетке на фиг. 4.2 по одной дополнительной точке в центре каждой грани (фиг. 4.8). Для простоты описания можно представить, что каждый куб в простой кубической решетке имеет горизонтальную верхнюю и нижнюю грани, а также четыре вертикальные грани, обращенные на север, юг, восток и запад. Может показаться, что не все точки в новой решетке эквивалентны, но это не так. Рассмотрим, например, *новую* простую кубическую решетку, образованную теми точками, которые были помещены в центры всех горизонтальных граней. Теперь точки исходной простой кубической решетки являются центральными точками горизонтальных граней новой простой кубической решетки, тогда как точки, помещенные в центры северных-южных граней исходной кубической решетки, находятся в центрах восточных-западных граней в новой решетке, и наоборот.



Фиг. 4.9. Тройка основных векторов (4.5) для г. ц. к. решетки Бравэ.
Отмечены точки $P = \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3$, $Q = 2\mathbf{a}_2$, $R = \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3$ и $S = -\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3$.

Точно так же можно считать, что простую кубическую решетку образуют все точки, лежащие в центре северных-южных граней исходной кубической решетки, или же все точки, лежащие в центре восточных-западных граней исходной кубической решетки. В любом случае остающиеся точки оказываются расположенными в центре граней новой простой кубической решетки. Следовательно, любую точку можно рассматривать либо как угловую точку, либо как лежащую в центре грани для любого из трех видов граней. Таким образом, г. ц. к. решетка действительно является решеткой Бравэ.

Симметричный набор основных векторов для г. ц. к. решетки имеет вид (фиг. 4.9)

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}}), \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{z}} + \hat{\mathbf{x}}), \quad \mathbf{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}}). \tag{4.5}$$

Г. ц. к. и о. ц. к. решетки Бравэ особенно важны потому, что именно такими кристаллическими решетками (с одним атомом или ионом в каждом узле решетки)

Таблица 4.1

Элементы с моноатомной гранецентрированной кубической кристаллической структурой

Элемент	a, Å	Элемент	a, Å	Элемент	a, Å
Ar	5,26 (4,2 K)	Ir	3,84	Pt	3,92
Ag	4,09	Kr	5,72 (58 K)	δ-Pu	4,64
Al	4,05	La	5,30	Rh	3,80
Au	4,08	Ne	4,43 (4,2 K)	**Sc**	4,54
Ca	5,58	Ni	3,52	Sr	6,08
Ce	5,16	Pb	4,95	Th	5,08
β-Co	3,55	Pd	3,89	Xe (58 K)	6,20
Cu	3,61	Pr	5,16	**Yb**	5,49

Данные табл. 4.1—4.7 взяты из справочника Уикоффа [1]. *В большинстве случаев* приведены данные для комнатной температуры и нормального атмосферного давления. Для элементов, существующих во многих модификациях, указана их стабильная форма (формы) при комнатной температуре. Более детальную информацию, точные значения *постоянных решетки и ссылки на литературу можно найти* в справочнике [1].

Таблица 4.2

Элементы с моноатомной объемноцентрированной кубической кристаллической структурой

Элемент	a, Å	Элемент	a, Å	Элемент	a, Å
Ba	5,02	Li	3,49 (78 K)	Ta	3,31
Cr	2,88	Mo	3,15	Tl	3,88
Cs	6,05 (78 K)	Na	4,23 (5 K)	V	3,02
Fe	2.87	Nb	3,30	W	3,16
K	5,23 (5 K)	Rb	5,59 (5 K)		

обладает большинство твердых тел (табл. 4.1 и 4.2). (Кристаллов с простой кубической решеткой, однако, чрезвычайно мало — из элементов при нормальных условиях ею обладает только α-фаза полония.)

ЗАМЕЧАНИЕ О ТЕРМИНОЛОГИИ

Хотя мы определили термин «решетка Бравэ» лишь в применении к множеству точек, его обычно используют также и для обозначения множества векторов, *соединяющих любую из этих точек со всеми остальными.* (Поскольку эти точки действительно *образуют* решетку Бравэ, получаемое множество векторов не зависит от того, какая именно точка выбрана в качестве исходной.) Еще одно значение термина связано с тем, что любой вектор $\mathbf{R}$ определяет некоторую *трансляцию*, или *сдвиг*, при котором вся совокупность элементов системы смещается как жесткое целое в пространстве на расстояние R в направлении $\mathbf{R}$. Поэтому термин «решетка Бравэ» используется и для обозначения множества трансляций, определяемых этими векторами, а не только для обозначения самих векторов. На практике по смыслу всегда ясно, имеются ли в виду точки, векторы или трансляции [1]).

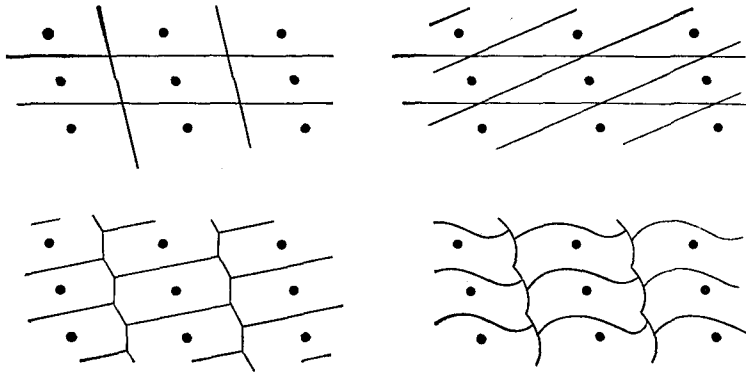
[1]) Более широкое значение этого термина позволяет дать следующее изящное определение решетки Бравэ, сочетающее в себе точность определения «а» и нейтральность определения «б». Решетка Бравэ есть дискретное множество векторов, не лежащих в одной плоскости, являющееся полным в отношении векторного сложения и вычитания (т. е. сумма и разность любых двух векторов из этого множества также принадлежат ему).

КООРДИНАЦИОННОЕ ЧИСЛО

Точки решетки Бравэ, лежащие ближе всего к данной точке, называются ее *ближайшими соседями*. В силу периодичности решетки Бравэ любая точка имеет одинаковое число ближайших соседей. Поэтому такое число является характеристикой решетки и его называют *координационным числом* этой решетки. У простой кубической решетки координационное число равно шести, у объемноцентрированной кубической — восьми, а у гранецентрированной кубической — двенадцати. Понятие координационного числа допускает очевидное обобщение и на простые периодические структуры, не являющиеся решетками Бравэ, при условии, что каждая точка в этой структуре имеет одинаковое число ближайших соседей.

ПРИМИТИВНАЯ ЯЧЕЙКА

Рассмотрим объем пространства, который, будучи подвергнут всем трансляциям, образующим решетку Бравэ, заполняет все пространство, нигде не перекрываясь сам с собой и не оставляя промежутков. Такой объем называется



Фиг. 4.10. Некоторые возможные способы выбора примитивной ячейки для двумерной решетки Бравэ.

примитивной ячейкой или *примитивной элементарной ячейкой* решетки [1], [2]). Для решетки Бравэ не существует однозначного способа выбора примитивной ячейки. Несколько возможных способов выбора примитивных ячеек для двумерной решетки Бравэ показано на фиг. 4.10.

Примитивная ячейка должна содержать только одну точку решетки (если она выбрана таким образом, что не содержит точек на поверхности). Следовательно, если n — плотность точек в решетке [3]), а v — объем примитивной ячей-

[1]) Ячейки, подвергнутые трансляции, могут иметь общие поверхностные точки — условие отсутствия перекрытия запрещает лишь перекрытие областей с ненулевым объемом.

[2]) Элементарная ячейка может быть и непримитивной («условная ячейка» — см. ниже). В отечественной литературе примитивную ячейку обычно называют просто элементарной. Поэтому при переводе термин «примитивная» ниже обычно не используется, и мы говорим об «элементарных» ячейках. В тех редких случаях, когда имеется в виду непримитивная элементарная ячейка, это оговорено особо. — *Прим. перев.*

[3]) Плотность точек решетки Бравэ n может, конечно, и не совпадать с плотностью электронов проводимости в металле. В дальнейшем в случаях, когда возможна путаница, мы будем обозначать эти две плотности по-разному.

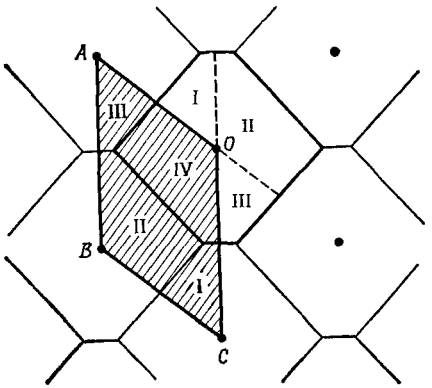
ки, то $nv = 1$. Поэтому $v = 1/n$. Поскольку этот результат справедлив для любой примитивной ячейки, ее объем не зависит от способа выбора.

Из определения примитивной ячейки следует также, что если даны любые две примитивные ячейки произвольной формы, то всегда можно разрезать одну из них так, чтобы после смещения получающихся частей на соответствующие векторы решетки и сложения они образовали вторую примитивную ячейку. Это показано на фиг. 4.11.

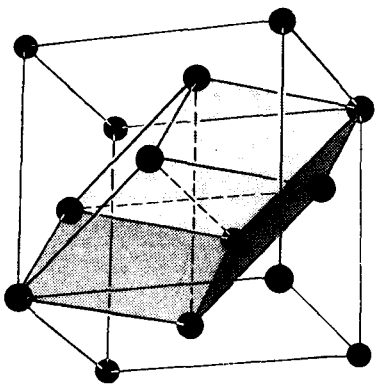
Очевидно, что каждой тройке основных векторов можно сопоставить некоторую примитивную ячейку, образованную всеми точками $\mathbf{r}$ вида

$$\mathbf{r} = x_1\mathbf{a}_1 + x_2\mathbf{a}_2 + x_3\mathbf{a}_3, \tag{4.6}$$

где x_i изменяется непрерывно от 0 до 1; она представляет собой параллелепипед, построенный на трех векторах $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ и $\mathbf{a}_3$. Недостаток такого выбора примитив-



Фиг. 4.11. Две возможные примитивные ячейки для двумерной решетки Бравэ.
Ячейка в форме параллелограмма (заштрихованная) является, очевидно, примитивной. Изображены также шестиугольные ячейки, чтобы показать, что они тоже являются примитивными. Разрезав параллелограмм на части и сместив их на векторы решетки, можно получить шестиугольник. Для изображенных областей I—III параллелограмма эти смещения соответственно равны $\vec{CO}$, $\vec{BO}$ и $\vec{AO}$; для области IV смещение равно нулю.



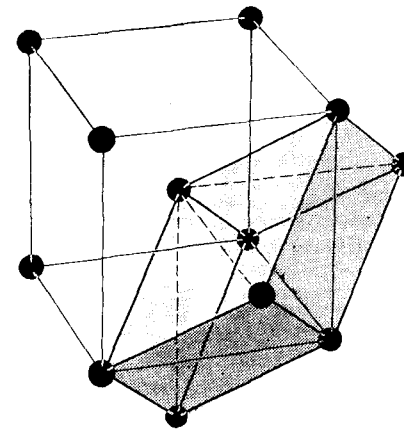
Фиг. 4.12. Примитивная и условная ячейки для г. ц. к. решетки Бравэ.
Условная ячейка — большой куб. Примитивная ячейка—параллелепипед с шестью гранями, имеющими форму параллелограммов. Она обладает объемом, равным $1/4$ объема куба, и имеет более низкую симметрию.

ной ячейки заключается в том, что он не отражает полной симметрии решетки Бравэ. Например, если выбрать примитивную ячейку в г. ц. к. решетке Бравэ в виде (4.6), а в качестве тройки основных векторов взять (4.5), то такая ячейка представляет собой косой параллелепипед и, следовательно, не обладает полной кубической симметрией решетки (фиг. 4.12). Часто бывает важно работать с ячейками, которые имеют полную симметрию своей решетки Бравэ. Существуют два широко распространенных решения этой задачи, к рассмотрению которых мы и перейдем.

УСЛОВНАЯ ЭЛЕМЕНТАРНАЯ ЯЧЕЙКА

Все пространство можно заполнить непримитивными элементарными ячейками (их называют *условными элементарными ячейками*). Элементарная ячейка представляет собой такую область, которая заполняет все пространство без перекрытия, если ее подвергнуть трансляциям, принадлежащим некоторому

подмножеству всех трансляций, образующих решетку Бравэ. Условную элементарную ячейку обычно выбирают так, чтобы она была больше примитивной и обладала требуемой симметрией. Например, для описания о. ц. к. решетки часто используют кубическую условную ячейку (фиг. 4.13), которая в два раза больше соответствующей примитивной ячейки, а для описания г. ц. к. решетки — кубическую условную ячейку (см. фиг. 4.12), которая в четыре раза превосходит по объему примитивную г. ц. к. ячейку. (Нетрудно убедиться, что эти условные ячейки в два и четыре раза больше примитивных; для этого достаточно подсчитать, сколько точек решетки будет содержать условная кубическая ячейка, расположенная так, чтобы на ее поверхности не было точек.) Величины, определяющие размер элементарной ячейки (для кубических кристаллов — это одна величина a), называют *постоянными решетки*.



Фиг. 4.13. Примитивная и условная ячейки для о. ц. к. решетки Бравэ.

Объем примитивной ячейки (темная) равен половине объема условной кубической ячейки.

ПРИМИТИВНАЯ ЯЧЕЙКА ВИГНЕРА—ЗЕЙТЦА

Всегда можно выбрать такую *примитивную* ячейку, которая обладала бы полной симметрией решетки Бравэ. Наиболее известным примером подобного выбора является *ячейка Вигнера — Зейтца*. Ячейка Вигнера — Зейтца с центром в некоторой точке решетки есть область пространства, лежащая ближе к этой точке, чем к какой-либо другой точке решетки [1]). Из трансляционной симметрии решетки Бравэ следует, что если ячейку Вигнера — Зейтца с центром в одной из точек решетки сместить на вектор решетки, соединяющий две ее точки, то она должна переходить в ячейку Вигнера — Зейтца, центром которой является вторая точка. Поскольку ближайшим соседом каждой точки пространства является лишь одна точка решетки [2]), она будет принадлежать только той ячейке Вигнера — Зейтца, центром которой является эта точка решетки. Следовательно, если подвергнуть ячейку Вигнера — Зейтца трансляциям, определяемым всеми векторами решетки, то она заполнит все пространство без перекрытия, т. е. ячейка Вигнера — Зейтца представляет собой примитивную ячейку.

Поскольку при определении ячейки Вигнера — Зейтца мы не использовали никакого конкретного выбора тройки основных векторов, ячейка Вигнера — Зейтца должна быть столь же симметричной, как и решетка Бравэ [3]).

Ячейка Вигнера — Зейтца для двумерной решетки Бравэ изображена на фиг. 4.14, а для трехмерных о. ц. к. и г. ц. к. решеток на фиг. 4.15 и 4.16.

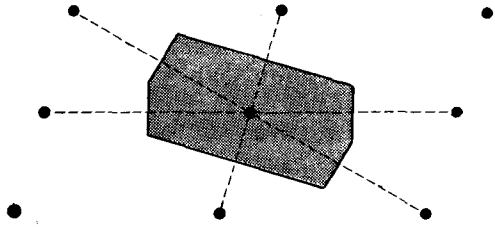
---

[1]) Подобную ячейку можно определить для любого дискретного множества точек, не обязательно являющегося решеткой Бравэ. При таком более широком определении ее называют многогранником Вороного. В противоположность ячейке Вигнера — Зейтца структура и ориентация произвольного многогранника Вороного зависят от того, какую точку из этого множества он охватывает.

[2]) Кроме точек, лежащих на общей поверхности двух и более ячеек Вигнера — Зейтца.

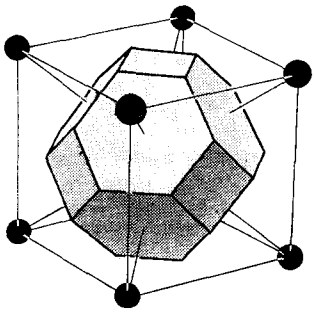
[3]) Точное определение того, что именно следует понимать под словами «столь же симметричный», будет дано в гл. 7.

Заметим, что для построения ячейки Вигнера — Зейтца с центром в некоторой точке решетки нужно провести прямые, соединяющие эту точку со всеми



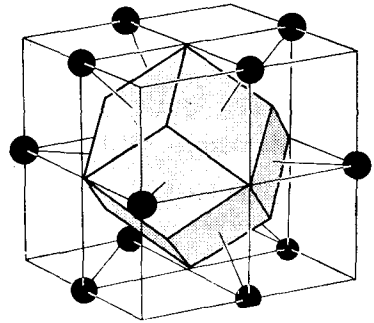
Фиг. 4.14. Ячейка Вигнера — Зейтца для двумерной решетки Бравэ.

Шесть сторон ячейки рассекают пополам отрезки прямых, соединяющие центральную точку с шестью соседними (эти отрезки показаны пунктиром). В двумерном случае ячейка Вигнера — Зейтца любой решетки Бравэ, кроме прямоугольной, всегда представляет собой шестиугольник (см. задачу 4, п. «а»).



Фиг. 4.15. Ячейка Вигнера — Зейтца для о. ц. к. решетки Бравэ («усеченный октаэдр»).

Окружающий ее куб представляет собой условную о. ц. к. ячейку, в центре и в вершинах которой расположены точки решетки. Шестиугольные грани рассекают пополам отрезки прямых, соединяющие центральную точку с вершинами куба (эти отрезки изображены сплошными линиями). Квадратные грани рассекают пополам отрезки прямых, соединяющие центральную точку с центральными точками каждой из шести соседних кубических ячеек (на фигуре эти линии не показаны). Шестиугольники являются правильными (см задачу 4, п. «г»).



Фиг. 4.16. Ячейка Вигнера — Зейтца для г. ц. к. решетки Бравэ («ромбический додекаэдр»).

Окружающий ее куб не является условной кубической ячейкой, показанной на фиг. 4.12, точки решетки расположены в центре этого куба и в центре каждого из 12 его ребер. Каждая из 12 (конгруэнтных) граней перпендикулярна прямой, соединяющей центральную точку с центром ребра.

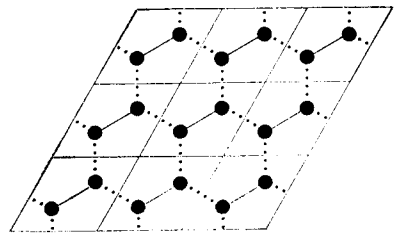
другими точками решетки [1]), после чего построить плоскости, перпендикулярные к этим прямым и делящие их пополам, и выбрать наименьший многогранник, ограниченный построенными плоскостями и содержащий данную точку.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА. РЕШЕТКА С БАЗИСОМ

Физический кристалл можно описать, задав лежащую в его основе решетку Бравэ и указав расположение атомов, молекул, ионов и т. п. в отдельной элементарной ячейке. Чтобы подчеркнуть различие между абстрактным представлением о точках, образующих решетку Бравэ, и реальным физическим кристал-

[1]) На практике лишь малое число близлежащих точек определяет плоскости, которые оказываются границами ячейки.

лом [1]), обладающим такой решеткой, принято использовать специальный термин «кристаллическая структура». *Кристаллическую структуру* образуют идентичные экземпляры одной и той же физической единицы, называемой *базисом*, которые размещены во всех точках решетки Бравэ (или же, эквивалентно, трансляции которых образуют решетку Бравэ). Иногда используют также термин « *решетка с базисом*». Однако выражение «решетка с базисом» применяют и в более широком смысле для обозначения структуры, которая получается, когда базисная ячейка *не является* физическим объектом или объектами, а представляет собой другой набор точек. Например, вершины двумерных «пчелиных сот» не являются решеткой Бравэ, но могут быть представлены в виде двумерной треугольной решетки Бравэ [2]) с двухточечным базисом (фиг. 4.17). Кристаллическую структуру с базисом, состоящим из единственного атома или иона, часто называют моноатомной решеткой Бравэ.



Фиг. 4.17. Сеть «пчелиных сот», изображенная таким образом, чтобы подчеркнуть, что она представляет собой решетку Бравэ с двухточечным базисом.

Пары точек, соединенных сплошными линиями, одинаково расположены во всех примитивных ячейках (параллелограммах) соответствующей решетки Бравэ.

Решетку Бравэ также можно задать как решетку с базисом, выбрав непримитивную условную ячейку. К такому описанию часто прибегают, чтобы подчеркнуть кубическую симметрию о. ц. к. и г. ц. к. решеток Бравэ. В этом случае их описывают соответственно как простые кубические решетки, порождаемые векторами $a\hat{\mathbf{x}}$, $a\hat{\mathbf{y}}$ и $a\hat{\mathbf{z}}$ и обладающие двухточечным базисом

$$0, \quad \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{x}}+\hat{\mathbf{y}}+\hat{\mathbf{z}}) \quad \text{(о. ц. к.)} \tag{4.7}$$

и четырехточечным базисом

$$0, \quad \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{x}}+\hat{\mathbf{y}}), \quad \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{y}}+\hat{\mathbf{z}}), \quad \frac{a}{2}(\hat{\mathbf{z}}+\hat{\mathbf{x}}), \quad \text{(г. ц. к.)} \tag{4.8}$$

НЕКОТОРЫЕ ВАЖНЫЕ ПРИМЕРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР И РЕШЕТОК С БАЗИСОМ

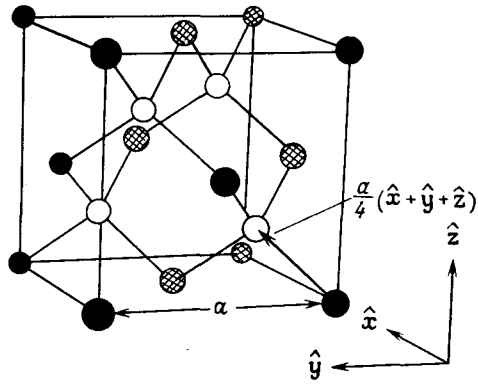
СТРУКТУРА ТИПА АЛМАЗА

Решетка [3]) типа алмаза (образуемая атомами углерода в кристалле алмаза) состоит из двух взаимопроникающих г. ц. к. решеток Бравэ, смещенных вдоль пространственной диагонали кубической решетки на четверть длины этой диагонали. Ее можно рассматривать как г. ц. к. решетку, базисом которой являются две точки, 0 и $(a/4)(\hat{\mathbf{x}}+\hat{\mathbf{y}}+\hat{\mathbf{z}})$. Координационное число равно 4 (фиг. 4.18). Решетка алмаза не является решеткой Бравэ, поскольку окруже-

[1]) Который, однако, мы по-прежнему считаем бесконечным.

[2]) Порождаемой двумя основными векторами, имеющими равную длину и составляющими между собой угол 60°.

[3]) Когда используется просто термин «решетка», то имеется в виду решетка Бравэ или же решетка с базисом.



Фиг. 4.18. Условная кубическая ячейка для решетки алмаза.

Узлы, соответствующие одной из двух вставленных друг в друга г. ц. к. решеток, оставлены светлыми. (В структуре типа цинковой обманки черные и заштрихованные узлы заняты одним видом ионов, а незаштрихованные — другим.) Показаны связи между ближайшими соседями. Четыре ближайших соседа каждой точки образуют вершины правильного тетраэдра.

ние любой точки отличается по ориентации от окружения ее ближайших соседей. Элементы, кристаллы которых имеют структуру типа алмаза, перечислены в табл. 4.3.

Таблица 4.3

Элементы с кристаллической структурой типа алмаза

Элемент	Сторона куба a, Å	Элемент	Сторона куба a, Å
C (алмаз)	3,57	Ge	5,66
Si	5,43	α-Sn (серое)	6,49

ГЕКСАГОНАЛЬНАЯ ПЛОТНОУПАКОВАННАЯ СТРУКТУРА

Не являясь решеткой Бравэ, *гексагональная плотноупакованная* (г. п. у.) структура столь же важна, как и объемноцентрированная или гранецентрированная кубические решетки Бравэ — такую структуру имеют кристаллы более 30 элементов (табл. 4.4).

В основе г. п. у. структуры лежит *простая гексагональная* решетка Бравэ, которая получается, если укладывать «в стопку» одну над другой (фиг. 4.19) двумерные треугольные [1]) решетки (сети). Направление, в котором ведется подобное укладывание, называют c-осью (ниже она выбрана параллельной вектору $\mathbf{a}_3$). Тройка основных векторов такова:

$$\mathbf{a}_1 = a\hat{\mathbf{x}}, \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}\hat{\mathbf{x}} + \frac{\sqrt{3}a}{2}\hat{\mathbf{y}}, \quad \mathbf{a}_3 = c\hat{\mathbf{z}} \tag{4.9}$$

Первые два из этих векторов порождают треугольную решетку в плоскости x — y, а третий «укладывает» плоскости одну над другой на расстоянии c.

Г. п. у. структура состоит из двух взаимопроникающих простых гексагональных решеток Бравэ, смещенных друг относительно друга на вектор

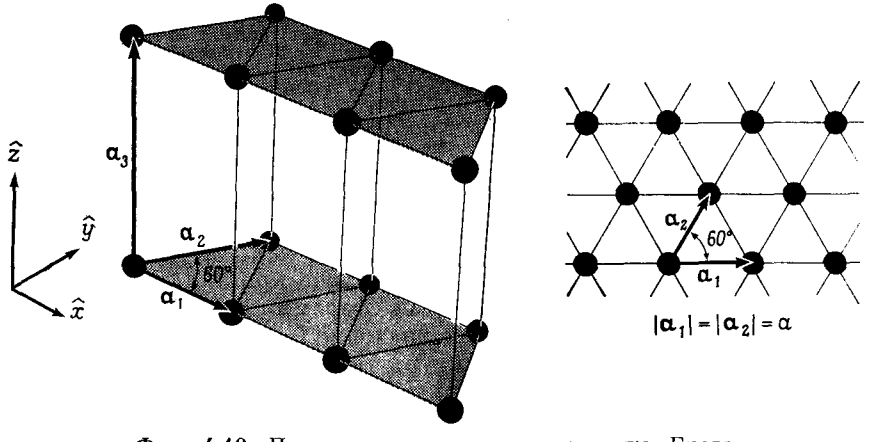
[1]) Определение плоской треугольной решетки дано в примечании 2 на стр. 87.

Таблица 4.4

Элементы с гексагональной плотноупакованной кристаллической структурой

Элемент	a, Å	c	c/a	Элемент	a, Å	c	c/a
Be	2,29	3,58	1,56	Os	2,74	4,32	1,58
Cd	2,98	5,62	1,89	Pr	3,67	5,92	1,61
Ce	3,65	5,96	1,63	Re	2,76	4,46	1,62
α-Co	2,51	4,07	1,62	Ru	2,70	4,28	1,59
Dy	3,59	5,65	1,57	Sc	3,31	5,27	1,59
Er	3,56	5,59	1,57	Tb	3,60	5,69	1,58
Gd	3,64	5,78	1,59	Ti	2,95	4,69	1,59
He (2K)	3,57	5,83	1,63	Tl	3,46	5,53	1,60
Hf	3,20	5,06	1,58	Tu	3,54	5,55	1,57
Ho	3,58	5,62	1,57	Y	3,65	5,73	1,57
La	3,75	6,07	1,62	Zn	2,66	4,95	1,86
Lu	3,50	5,55	1,59	Zr	3,23	5,15	1,59
Mg	3,21	5,21	1,62				
Nd	3,66	5,90	1,61	«Идеал»	—	—	1,63

$\mathbf{a}_1/3 + \mathbf{a}_2/3 + \mathbf{a}_3/2$ (фиг. 4.20). Ее название отражает то обстоятельство, что подобная структура может быть получена при «плотной упаковке» жестких сфер. Предположим, что нам нужно сложить в пирамиду пушечные ядра (фиг. 4.21),



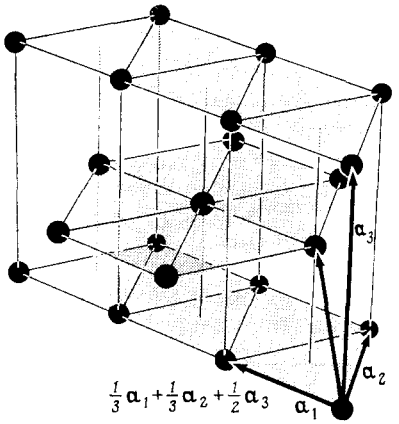
Фиг. 4.19. Простая гексагональная решетка Бравэ.
Двумерные треугольные сети (показанные справа) уложены одна над другой на расстоянии **c**.

причем нижний слой представляет собой плотноупакованную треугольную решетку. Следующий слой образуют, помещая по одному ядру в углубления, остающиеся в центре каждого треугольника нижнего слоя; в результате получается второй треугольный слой, сдвинутый по отношению к первому. Третий слой образуют, помещая ядра в углубления во втором слое, так чтобы они оказались прямо над ядрами первого слоя. Четвертый слой лежит прямо над вторым и т. д. В итоге получается г. п. у. решетка с определенным значением c

(см. задачу 5):

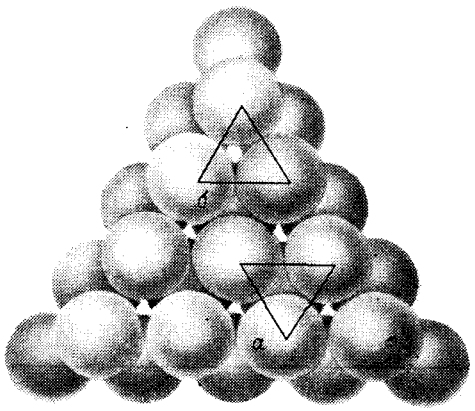
$$c = \sqrt{\frac{8}{3}}\, a = 1{,}63299a. \tag{4.10}$$

Поскольку, однако, сама симметрия г. п. у. решетки не зависит от отношения c/a, использование этого термина не ограничено данным частным случаем. Иногда значение $c/a = \sqrt{8/3}$ называют «идеальным», а истинную плотноупакованную структуру с идеальным отношением c/a — идеальной г. п. у. структурой.



Фиг. 4.20. Гексагональная плотноупакованная кристаллическая структура.

Структуру можно представить в виде двух вставленных друг в друга простых гексагональных решеток Бравэ, смещенных на расстояние $c/2$ вдоль общей c-оси и, кроме того, смещенных таким образом в горизонтальном направлении, чтобы точки одной из них лежали прямо над центрами треугольников, образованных точками другой.



Фиг. 4.21. Вид сверху на два нижних слоя в пирамиде пушечных ядер.

Первый слой образует плоскую треугольную решетку. Ядра второго слоя помещаются над междоузлиями нижнего слоя через одно междоузлие. Если ядра третьего слоя поместить прямо над ядрами первого слоя, т. е. в узлах типа *а*, а ядра в четвертом — прямо над ядрами второго слоя и т. д., то мы получим г. п. у. структуру. Если же, однако, ядра третьего слоя находятся прямо над теми междоузлиями первого слоя, которые *не были* накрыты сверху ядрами второго слоя, т. е. в узлах типа *б*, ядра четвертого слоя помещены прямо над ядрами первого и ядра пятого слоя — над ядрами второго и т.д., то мы получаем г. ц. к. структуру (с направленной вертикально пространственной диагональю куба).

Если физические единицы, из которых составлена кристаллическая структура, не являются реально плотноупакованными сферами, то нет никаких оснований ожидать, что c/a будет иметь идеальное значение (см. табл. 4.4).

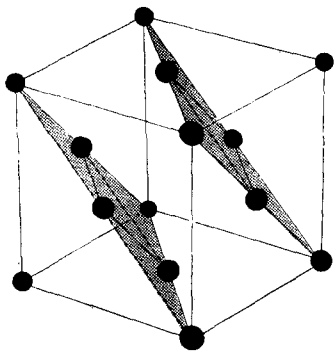
Заметим, что, как и в случае структуры типа алмаза, г. п. у. решетка не является решеткой Бравэ, поскольку ориентация окружения точки меняется от слоя к слою вдоль c-оси. Заметим также, что при взгляде вдоль c-оси два типа плоскостей сливаются вместе и образуют двумерную решетку «пчелиных сот», показанную на фиг. 4.3 и не являющуюся решеткой Бравэ

ДРУГИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПЛОТНОЙ УПАКОВКИ

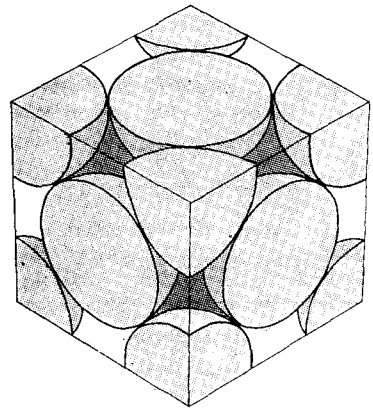
Заметим, что г. п. у. структура представляет собой не единственный способ плотной упаковки сфер. Если первые два слоя мы положим так же, как описано выше, а третий слой поместим в *иную* совокупность углублений во втором слое, т. е. в те углубления, которые лежат над неиспользованными углублениями как в первом, так и во втором слоях (фиг. 4.21), то четвертый слой поместится в углуб-

лениях третьего прямо над ядрами из первого, пятый — над вторым и т. д.; в этом случае мы получаем решетку Бравэ. Оказывается, что эта решетка есть просто г. ц. к. решетка Бравэ с диагональю куба, перпендикулярной плоскостям треугольников (фиг. 4.22 и 4.23).

Существует бесконечно много других возможностей плотной упаковки, поскольку каждый последующий слой может быть помещен в одно из двух поло-



Фиг. 4.22. Сечение гранецентрированной кубической решетки Бравэ, дающее слои, показанные на фиг. 4.21.

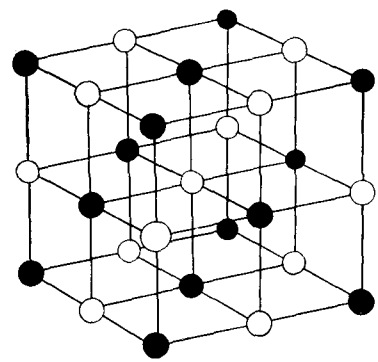


Фиг. 4.23. Вырезанная в форме куба часть пространства, заполненная сферами с гранецентрированной кубической плотной упаковкой.

жений. Лишь г. ц. к. плотная упаковка дает решетку Бравэ. Чаще всего встречаются гранецентрированная кубическая (...ABCABCABC...) и гексагональная плотноупакованная (... ABABAB...) структуры, однако известны и другие структуры с плотной упаковкой. Некоторые редкоземельные металлы, например, имеют структуру вида (... ABACABA CABAC...).

СТРУКТУРА ТИПА ХЛОРИДА НАТРИЯ

Мы вынуждены описывать г. п. у. структуру и структуру типа алмаза как решетки с базисом из-за присущего им геометрического расположения точек решетки. Однако решетку с базисом приходится использовать и для описания таких кристаллических структур, в которых атомы или ионы находятся лишь в точках решетки Бравэ, но полная трансляционная симметрия решетки Бравэ тем не менее отсутствует, поскольку имеются два сорта атомов или ионов. Например, хлорид натрия (фиг. 4.24) состоит из равного числа ионов натрия и хлора, размещенных в чередующихся точках простой кубической решетки таким образом, что ближайшими соседями



Фиг. 4.24. Структура типа хлорида натрия.

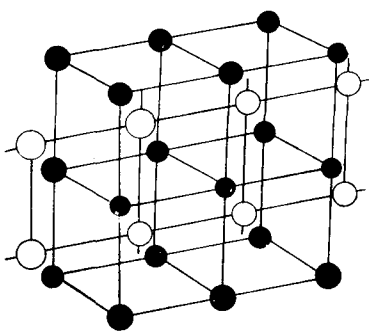
Черные шары обозначают один тип ионов, а белые — второй. По отдельности черные и белые шары образуют две вставленные друг в друга г. ц. к. решетки.

Таблица 4.5

Некоторые соединения со структурой хлорида натрия

Кристалл	a, Å	Кристалл	a, Å	Кристалл	a, Å
LiF	4,02	RbF	5,64	CaS	5,69
LiCl	5,13	RbCl	6,58	CaSe	5,91
LiBr	5,50	RbBr	6,85	CaTe	6,34
LiI	6,00	RbI	7,34	SrO	5,16
NaF	4,62	CsF	6,01	SrS	6,02
NaCl	5,64	AgF	4,92	SrSe	6,23
NaBr	5,97	AgCl	5,55	SrTe	6,47
NaI	6,47	AgBr	5,77	BaO	5,52
KF	5,35	MgO	4,21	BaS	6,39
KCl	6,29	MgS	5,20	BaSe	6,60
KBr	6,60	MgSe	5,45	BaTe	6,99
KI	7,07	CaO	4,81		

каждого иона являются шесть ионов другого вида [1]). Подобная структура может быть описана как г. ц. к. решетка Бравэ с базисом, состоящим из иона натрия в точке **0** и иона хлора в центре условной кубической ячейки, т. е. в точке $(a/2)\,(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}})$.



Фиг. 4.25. Структура типа хлорида цезия.
Черные шары обозначают один тип ионов, а белые—другой. По отдельности черные и белые шары образуют две вставленные друг в друга простые кубические решетки.

СТРУКТУРА ТИПА ХЛОРИДА ЦЕЗИЯ

Аналогично хлорид цезия (фиг. 4.25) состоит из равного числа ионов цезия и хлора, размещенных в точках о. ц. к. решетки таким образом, что ближайшими соседями каждого иона являются восемь ионов другого вида [2]). Трансляционная симметрия этой структуры та же, что и у простой кубической решетки Бравэ; ее можно описать как простую кубическую решетку с базисом, состоящим из иона цезия в начальной точке **0** и иона хлора в центре куба $(a/2)\,(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}})$.

Таблица 4.6

Некоторые соединения со структурой хлорида цезия

Кристалл	a, Å	Кристалл	a, Å
CsCl	4,12	TlCl	3,83
CsBr	4,29	TlBr	3,97
CsI	4,57	TlI	4,20

[1]) Другие примеры см. в табл. 4.5.
[2]) Другие примеры см. в табл. 4.6.

СТРУКТУРА ТИПА ЦИНКОВОЙ ОБМАНКИ

Цинковая обманка состоит из равного числа ионов цинка и серы, размещенных в решетке типа алмаза таким способом, что ближайшими соседями каждого иона являются четыре иона противоположного вида (фиг. 4.18). Эта структура [1]) представляет собой пример решетки с базисом, которую приходится описывать таким образом не только из-за геометрического расположения ионов, но и из-за наличия двух типов ионов.

Таблица 4.7

Некоторые соединения со структурой цинковой обманки

Кристалл	a, Å	Кристалл	a, Å	Кристалл	a, Å
CuF	4,26	ZnS	5,41	AlSb	6,13
CuCl	5,41	ZnSe	5,67	GaP	5,45
CuBr	5,69	ZnTe	6,09	GaAs	5,65
CuI	6,04	CdS	5,82	GaSb	6,12
AgI	6,47	CdTe	6,48	InP	5,87
BeS	4,85	HgS	5,85	InAs	6,04
BeSe	5,07	HgSe	6,08	InSb	6,48
BeTe	5,54	HgTe	6,43	SiC	4,35
MnS (красн.)	5,60	AlP	5,45		
M Se	5,82	AlAs	5,62		

ДРУГИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК

Эта глава была посвящена описанию *трансляционной* симметрии кристаллических решеток в *реальном физическом пространстве*. Двум другим свойствам периодических структур посвящены следующие главы: в гл. 5 мы рассматриваем, к каким выводам приводит трансляционная симметрия не в реальном, а в так называемом *обратном пространстве* (или *пространстве волновых векторов*); в гл. 7 описаны некоторые характерные черты симметрии кристаллических решеток относительно *поворотов*.

ЗАДАЧИ

1. В каждом из следующих случаев укажите, является ли данная структура решеткой Бравэ. Если да, то найдите тройку основных векторов; если нет, то представьте ее как решетку Бравэ с минимальным возможным базисом.

а) Базоцентрированная кубическая решетка (простая кубическая решетка с добавочными точками в центрах горизонтальных граней кубической ячейки).

б) Центрированная на вертикальных гранях кубическая решетка (простая кубическая решетка с добавочными точками в центрах вертикальных граней кубической ячейки).

в) Центрированная на ребрах кубическая решетка (простая кубическая решетка с добавочными точками в серединах линий, соединяющих ближайших соседей).

2. Какова решетка Бравэ, образуемая всеми точками с декартовыми координатами (n_1, n_2, n_3), когда:

а) n_i либо все четные, либо все нечетные?

б) сумма n_i обязательно четная?

[1]) Соответствующие примеры см. в табл. 4.7.

3. Покажите, что угол между любыми двумя линиями (связями), соединяющими узел решетки алмаза с его четырьмя ближайшими соседями, равен $\arccos(-1/3) = 109°\,28'$.

4. а) Докажите, что ячейка Вигнера—Зейтца для любой двумерной решетки Бравэ представляет собой шестиугольник или прямоугольник.

б) Покажите, что у ячейки Вигнера—Зейтца отношение длин диагоналей каждой грани, имеющей форму параллелограмма, для г.ц.к. кубической решетки (см. фиг. 4.16) равно $\sqrt{2}:1$.

в) Покажите, что каждое ребро многогранника, ограничивающего ячейку Вигнера—Зейтца для о.ц.к. решетки (см. фиг. 4.15), в $4/\sqrt{2}$ раза меньше длины стороны условной кубической ячейки.

г) Докажите, что шестиугольные грани о.ц.к. ячейки Вигнера—Зейтца являются правильными шестиугольниками. (Заметим, что ось, перпендикулярная шестиугольной грани и проходящая через ее центр, обладает лишь симметрией третьего порядка, поэтому одной этой симметрии недостаточно.)

5. а) Докажите, что идеальное отношение c/a для гексагональной плотноупакованной структуры равно $\sqrt{8/3} = 1{,}633$.

б) Примерно при температуре 23 К натрий переходит из о.ц.к. в г.п.у. фазу («мартенситное» превращение). Предполагая, что при таком превращении плотность остается постоянной, найдите постоянную решетки a для гексагональной фазы, если в кубической фазе $a = 4{,}23$Å и отношение c/a не отличается от своего идеального значения.

6. Г.ц.к. решетка *является наиболее плотной, а простая кубическая — наименее плотной* из трех кубических решеток Бравэ. Структура типа алмаза является менее плотной, чем любая из них. Это видно из координационных чисел решеток: 12 — для г.ц.к., 8 — для о.ц.к., 6 — для простой кубической (п.к.) и 4 — для алмаза. Другая характеристика такова. Предположим, что мы поместили в пространстве идентичные твердые сферы таким образом, чтобы центры сфер лежали в точках каждой из четырех структур и сферы с центрами в соседних точках лишь касались друг друга, не перекрываясь. (Такое расположение сфер называют плотноупакованным.) Считая, что сферы имеют плотность, равную единице, покажите, что плотность системы плотноупакованных сфер для каждой из указанных выше четырех структур («упаковочный множитель») есть

г.ц.к.	$\sqrt{2}\pi/6 = 0{,}74$
о.ц.к.	$\sqrt{3}\pi/8 = 0{,}68$
п.к.	$\pi/6 = 0{,}52$
алмаз	$\sqrt{3}\pi/16 = 0{,}34$

7. Пусть N_n есть число n-х ближайших соседей данной точки решетки Бравэ. (Например, в простой кубической решетке Бравэ $N_1 = 6$, $N_2 = 12$ и т. д.) Пусть r_n — расстояние до n-го ближайшего соседа, выраженное как отношение к расстоянию до первого ближайшего соседа (например, в простой кубической решетке Бравэ $r_1 = 1$, $r_2 = \sqrt{2} = 1{,}414$). Составьте таблицу значений N_n и r_n при $n = 1, \ldots, 6$ для г.ц.к., о.ц.к. и п.к. решеток Бравэ.

8. а) Пусть дана некоторая решетка Бравэ и $\mathbf{a}_1$ — вектор, соединяющий ее точку P с одним из ближайших соседей этой точки. Пусть P' — точка решетки, которая не лежит на прямой, проходящей через P в направлении $\mathbf{a}_1$, но наиболее близка к этой прямой, а вектор $\mathbf{a}_2$ соединяет P и P'. Пусть P'' — точка решетки, которая не лежит в плоскости, проходящей через P и определяемой векторами $\mathbf{a}_1$ и $\mathbf{a}_2$, но наиболее близка к этой плоскости из всех других точек решетки, а вектор $\mathbf{a}_3$ соединяет P с P''. Докажите, что $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ и $\mathbf{a}_3$ образуют тройку основных векторов для этой решетки Бравэ.

б) Докажите, что решетку Бравэ можно определить как дискретный набор векторов, не лежащих в одной плоскости, и являющийся полным в отношении сложения и вычитания (как это говорилось на стр. 82).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Wyckoff R. W. G.*, Crystal Structures, 2nd ed., Interscience, New York, 1963.

ГЛАВА 5

ОБРАТНАЯ РЕШЕТКА

ОПРЕДЕЛЕНИЯ И ПРИМЕРЫ
ПЕРВАЯ ЗОНА БРИЛЛЮЭНА
АТОМНЫЕ ПЛОСКОСТИ И ИНДЕКСЫ МИЛЛЕРА

В большинстве случаев обратная решетка играет важную роль при анализе периодических структур. К ней приходится обращаться в таких разных задачах, как теория дифракции в кристалле и абстрактное исследование функций с периодичностью решетки Бравэ или при решении вопроса о том, что остается от закона сохранения импульса, когда полная трансляционная симметрия свободного пространства снижается до симметрии периодического потенциала. Настоящая короткая глава посвящена общему описанию ряда важных элементарных свойств обратной решетки, без связи с какими-либо конкретными приложениями.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБРАТНОЙ РЕШЕТКИ

Возьмем множество точек $\mathbf{R}$, составляющее решетку Бравэ, и плоскую волну $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$. При произвольном $\mathbf{k}$ такая волна, конечно, не имеет периодичности решетки Бравэ, однако она может иметь ее при определенном выборе волнового вектора. *Множество волновых векторов* $\mathbf{K}$ *называют обратной решеткой, если плоская волна с* $\mathbf{k} = \mathbf{K}$ *имеет периодичность данной решетки Бравэ.* Аналитически это означает, что $\mathbf{K}$ принадлежит обратной решетке данной решетки Бравэ с точками $\mathbf{R}$, если для любого $\mathbf{r}$ и всех $\mathbf{R}$ из решетки Бравэ справедливо равенство

$$e^{i\mathbf{K}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} = e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}. \tag{5.1}$$

Поделив левую и правую части равенства (5.1) на $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$, мы видим, что обратную решетку можно описать как множество таких волновых векторов $\mathbf{K}$, для которых

$$e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} = 1 \tag{5.2}$$

при всех $\mathbf{R}$, принадлежащих решетке Бравэ.

Заметим, что обратная решетка определена обязательно по отношению к некоторой конкретной решетке Бравэ. Решетку Бравэ, соответствующую данной обратной решетке, принято называть *прямой решеткой.* Подчеркнем также, что хотя набор векторов $\mathbf{K}$, удовлетворяющих условию (5.2), можно

определить для любого множества векторов, тем не менее такой набор векторов называют обратной решеткой лишь в том случае, если множество векторов $\mathbf{R}$ является решеткой Бравэ [1]).

ОБРАТНАЯ РЕШЕТКА КАК РЕШЕТКА БРАВЭ

То обстоятельство, что обратная решетка представляет собой решетку Бравэ, наиболее непосредственно следует из определения решетки Бравэ, приведенного в примечании на стр. 82, если заметить, что, когда векторы $\mathbf{K}_1$ и $\mathbf{K}_2$ удовлетворяют условию (5.2), ему удовлетворяет также сумма и разность этих векторов.

Полезно, однако, рассмотреть более громоздкое доказательство, дающее явный алгоритм построения обратной решетки. Пусть $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ и $\mathbf{a}_3$ — набор основных векторов прямой решетки. Тогда обратную решетку порождают следующие три основных вектора:

$$\begin{aligned}
\mathbf{b}_1 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \\
\mathbf{b}_2 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \\
\mathbf{b}_3 &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}.
\end{aligned} \tag{5.3}$$

Чтобы убедиться, что (5.3) действительно образуют набор основных векторов для обратной решетки, заметим вначале, что векторы $\mathbf{b}_i$ удовлетворяют соотношению [2])

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij}, \tag{5.4}$$

где δ_{ij} — дельта-символ Кронекера:

$$\begin{aligned}
\delta_{ij} &= 0, \qquad i \neq j, \\
\delta_{ij} &= 1, \qquad i = j.
\end{aligned} \tag{5.5}$$

Далее, любой вектор $\mathbf{k}$ можно записать в виде линейной комбинации [3]) векторов $\mathbf{b}_i$:

$$\mathbf{k} = k_1\mathbf{b}_1 + k_2\mathbf{b}_2 + k_3\mathbf{b}_3. \tag{5.6}$$

Если $\mathbf{R}$ — произвольный вектор прямой решетки, то

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3, \tag{5.7}$$

где n_i — целые числа. Из (5.4) следует, что

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{R} = 2\pi\,(k_1n_1 + k_2n_2 + k_3n_3). \tag{5.8}$$

Чтобы величина $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$ равнялась единице для всех $\mathbf{R}$ [см. (5.2)], произведение $\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}$ должно быть равно целому числу, умноженному на 2π, независимо от вы-

---

[1]) В частности, если имеется решетка с базисом, то используют обратную решетку, относящуюся к соответствующей решетке Бравэ, а не набор векторов $\mathbf{K}$, который удовлетворял бы условию (5.2) для всех векторов $\mathbf{R}$, описывающих как решетку Бравэ, так и точки базиса.

[2]) *При $i \neq j$ соотношение (5.4) следует из того, что векторное произведение* двух векторов ортогонально им обоим. При $i = j$ оно следует из векторного тождества

$$\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) = \mathbf{a}_2 \cdot (\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1) = \mathbf{a}_3 \cdot (\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2).$$

[3]) Это справедливо для любых трех векторов, которые не лежат все в одной плоскости. Можно показать, что векторы $\mathbf{b}_i$ действительно не лежат в одной плоскости, если векторы $\mathbf{a}_i$ не лежат в одной плоскости.

бора целых чисел n_i. Это означает, что коэффициенты k_i должны быть целыми. Следовательно, условие (5.2), определяющее вектор обратной решетки $\mathbf{K}$, выполняется только для тех векторов $\mathbf{K}$, которые могут быть представлены в виде комбинаций (5.6) из векторов $\mathbf{b}_i$ с целыми коэффициентами. Поэтому [см. (4.1)] обратная решетка является решеткой Бравэ и векторы $\mathbf{b}_i$ могут быть взяты в качестве основных векторов.

РЕШЕТКА, ОБРАТНАЯ К ОБРАТНОЙ

Обратная решетка сама является решеткой Бравэ, поэтому можно построить *ее* обратную решетку. Оказывается, что она представляет собой просто исходную прямую решетку.

Один из способов доказательства заключается в построении по векторам $\mathbf{b}_i$ векторов $\mathbf{c}_1$, $\mathbf{c}_2$ и $\mathbf{c}_3$ согласно формулам (5.3), использованным для построения $\mathbf{b}_i$ по $\mathbf{a}_i$. Тогда из простых векторных тождеств находим (см. задачу 1), что $\mathbf{c}_i = \mathbf{a}_i$, $i = 1, 2, 3$.

Можно дать и более простое доказательство исходя из того, что, согласно основному определению (5.2), решетка, обратная к обратной, представляет собой совокупность всех векторов $\mathbf{G}$, удовлетворяющих условию

$$e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{K}} = 1 \tag{5.9}$$

для всех векторов $\mathbf{K}$, принадлежащих обратной решетке. Поскольку таким свойством обладает любой вектор прямой решетки $\mathbf{R}$ [опять в силу (5.2)], отсюда следует, что все векторы прямой решетки принадлежат решетке, являющейся обратной к обратной. Никаких других векторов, кроме этих, быть не может, поскольку, если вектор не принадлежит прямой решетке, то он имеет вид $\mathbf{r} = x_1\mathbf{a}_1 + x_2\mathbf{a}_2 + x_3\mathbf{a}_3$, где по меньшей мере один из коэффициентов x_i является не целым числом. Для этого значения i имеем $e^{i\mathbf{b}_i\cdot\mathbf{r}} = e^{2\pi i x_i} \neq 1$ и условие (5.9) для вектора обратной решетки $\mathbf{K} = \mathbf{b}_i$ нарушается.

ВАЖНЫЕ ПРИМЕРЫ

Обратной решеткой по отношению к *простой кубической* решетке Бравэ, сторона кубической элементарной ячейки которой равна a, является простая кубическая решетка с кубической элементарной ячейкой со стороной $2\pi/a$. Это видно, например, из построения (5.3), поскольку, если

$$\mathbf{a}_1 = a\hat{\mathbf{x}}, \qquad \mathbf{a}_2 = a\hat{\mathbf{y}}, \qquad \mathbf{a}_3 = a\hat{\mathbf{z}}, \tag{5.10}$$

то

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\hat{\mathbf{x}}, \quad \mathbf{b}_2 \quad \frac{2\pi}{a}\hat{\mathbf{y}}, \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a}\hat{\mathbf{z}}. \tag{5.11}$$

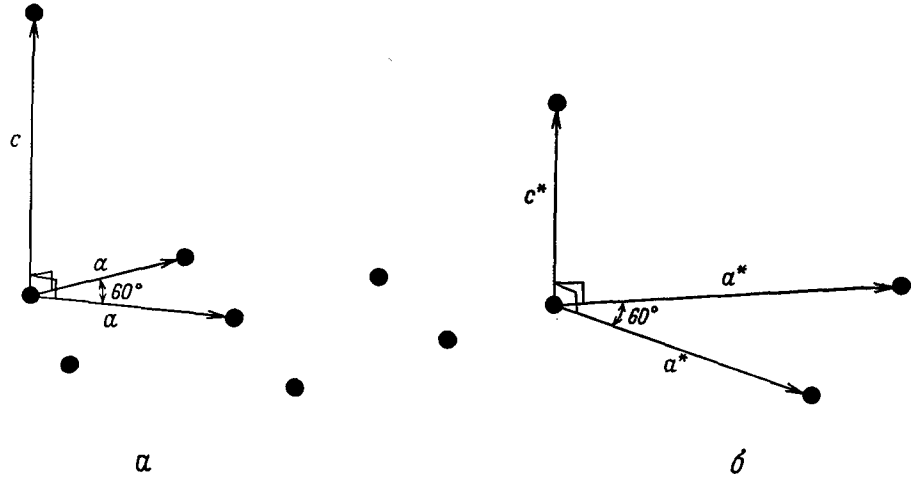
Для *гранецентрированной кубической* решетки Бравэ со стороной условной кубической ячейки a обратной решеткой является объемноцентрированная кубическая решетка со стороной условной кубической ячейки $4\pi/a$. Это можно показать, применяя построение (5.3) к основным векторам (4.5) гранецентрированной кубической решетки. В результате получаем

$$\mathbf{b}_1 = \frac{4\pi}{a}\frac{1}{2}(\hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}} - \hat{\mathbf{x}}), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{4\pi}{a}\frac{1}{2}(\hat{\mathbf{z}} + \hat{\mathbf{x}} - \hat{\mathbf{y}}),$$

$$\mathbf{b}_3 = \frac{4\pi}{a}\frac{1}{2}(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} - \hat{\mathbf{z}}). \tag{5.12}$$

По форме эти векторы совпадают с основными векторами о. ц. к. решетки [см.(4.4)] при условии, что сторона кубической ячейки взята равной $4\pi/a$.

Для *объемноцентрированной кубической* решетки со стороной условной кубической ячейки a обратной является г.ц.к. решетка со стороной условной кубической ячейки $4\pi/a$. Это вновь можно доказать, используя построение (5.3), однако можно воспользоваться и полученным выше результатом для решетки,



Фиг. 5.1. *а* — основные векторы для простой гексагональной решетки Бравэ; *б* — основные векторы для решетки, обратной той, которая порождена основными векторами решетки *а*.

Оси c и c* параллельны. Ось a* повернута на 30° по отношению к оси a в плоскости, перпендикулярной осям c и c* . Обратная решетка также является простой гексагональной.

обратной по отношению к г. ц. к., если учесть теорему о том, что решетка, обратная к обратной, представляет собой исходную решетку.

Мы оставляем читателю в качестве упражнения (см. задачу 2) проверку того, что решетка, обратная к *простой гексагональной решетке* Бравэ с постоянными решетки c и a (фиг. 5.1, *а*), есть также простая гексагональная решетка с постоянными решетки $2\pi/c$ и $4\pi/\sqrt{3}a$ (фиг. 5.1, *б*), повернутая на 30° вокруг c-оси по отношению к прямой решетке [1]).

ОБЪЕМ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ ОБРАТНОЙ РЕШЕТКИ

Если v — объем элементарной ячейки прямой решетки [2]), то элементарная ячейка обратной решетки имеет объем $(2\pi)^3/v$. Это доказано в задаче 1.

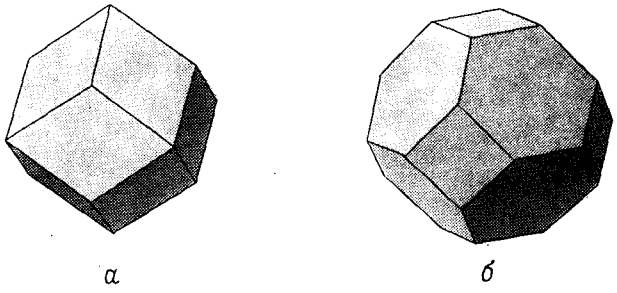
ПЕРВАЯ ЗОНА БРИЛЛЮЭНА

Элементарную ячейку Вигнера — Зейтца (см. стр. 85) для обратной решетки называют *первой зоной Бриллюэна*. Как и предполагает такое название, можно определить также следующие зоны Бриллюэна, которые являются элементарными ячейками иного рода. Они возникают в теории электронных уровней в периодическом потенциале и будут описаны в гл. 9.

[1]) Г. п. у. *структура* не является решеткой Бравэ, поэтому при изучении твердых тел с такой структурой используют решетку, являющуюся обратной к простой гексагональной (см. примечание 1 на стр. 96).

[2]) Как было доказано в гл. 4, объем элементарной ячейки не зависит от ее выбора.

Хотя термины «ячейка Вигнера — Зейтца» и «первая зона Бриллюэна» относятся к идентичным геометрическим построениям, тем не менее последний из них фактически используется лишь для обозначения ячейки в k-пространстве. В частности, когда говорят о первой зоне Бриллюэна некоторой решетки Бравэ в r-пространстве (связанной с какой-то кристаллической структурой),



а *б*

Фиг. 5.2. Первая зона Бриллюэна для о. ц. к. (*а*) и г. ц. к. (*б*) решетки.

то всегда имеют в виду ячейку Вигнера — Зейтца для соответствующей обратной решетки. Например, поскольку обратной для о. ц. к. решетки является г. ц. к. решетка, то первая зона Бриллюэна о. ц. к. решетки (фиг. 5.2, *а*) есть просто г. ц. к. ячейка Вигнера — Зейтца (см. фиг. 4.16). Наоборот, первая зона Бриллюэна г. ц. к. решетки (фиг. 5. 2,*б*) есть просто о. ц. к. ячейка Вигнера — Зейтца (см. фиг. 4.15).

АТОМНЫЕ ПЛОСКОСТИ

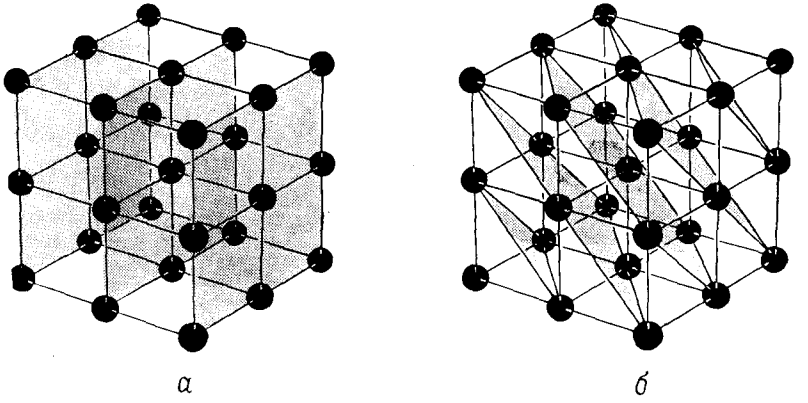
Существует тесная связь между векторами обратной решетки и атомными плоскостями прямой решетки. Такая связь оказывается важной для понимания фундаментальной роли обратной решетки в теории дифракции, как мы увидим в следующей главе. Здесь же мы рассмотрим это соотношение с общей геометрической точки зрения.

Атомная плоскость некоторой решетки Бравэ определяется как любая из плоскостей, содержащих по меньшей мере три не лежащих на одной прямой точки этой решетки. Из-за трансляционной симметрии решетки Бравэ любая такая плоскость в действительности содержит бесконечно много точек решетки, которые образуют на плоскости двумерную решетку Бравэ. Некоторые плоскости простой кубической решетки Бравэ изображены на фиг. 5.3.

Семейством атомных плоскостей решетки мы называем множество параллельных равноотстоящих друг от друга атомных плоскостей, которые в совокупности содержат все точки трехмерной решетки Бравэ. Любая атомная плоскость является членом какого-либо семейства. Очевидно, разбиение решетки Бравэ на семейство атомных плоскостей далеко не однозначно (см. фиг. 5.3). Обратная решетка позволяет очень просто классифицировать всевозможные семейства атомных плоскостей. Классификация основана на следующей теореме:

> Для всякого семейства атомных плоскостей, отстоящих друг от друга на расстояние d, существуют такие векторы обратной решетки, которые перпендикулярны к этим атомным плоскостям, причем наименьший из них имеет длину $2\pi/d$. Наоборот, для всякого вектора $\mathbf{K}$ обратной решетки существует семейство атомных плоскостей, которые перпендикулярны вектору $\mathbf{K}$ и отстоят друг от друга на расстояние d, где $2\pi/d$ — наименьший вектор обратной решетки, параллельный $\mathbf{K}$.

Эта теорема непосредственно следует, во-первых, из определения (5.2) векторов обратной решетки как волновых векторов таких плоских волн, которые обращаются в единицу на всех узлах решетки Бравэ, и, во-вторых, из того



Фиг. 5.3. Некоторые атомные плоскости (темные) простой кубической решетки Бравэ. Показаны два различных способа (*а* и *б*) разбиения решетки на семейства атомных плоскостей.

факта, что плоская волна принимает одинаковые значения во всех точках, принадлежащих семейству плоскостей, которые перпендикулярны волновому вектору и отстоят на целое число длин волн друг от друга.

Докажем вначале первую часть теоремы. Пусть дано некоторое семейство плоскостей решетки и $\hat{\mathbf{n}}$ — единичный вектор нормали к плоскостям. Тогда $\mathbf{K} = 2\pi\mathbf{n}/d$ является вектором обратной решетки; это следует из того, что плоская волна $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$ постоянна в плоскостях, перпендикулярных вектору $\mathbf{K}$, и имеет одинаковое значение в плоскостях, отстоящих друг от друга на расстояние $\lambda = 2\pi/K = d$. Так как одна из атомных плоскостей содержит точку $\mathbf{r} = 0$ в решетке Бравэ, величина $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$ должна быть равна единице для любой точки $\mathbf{r}$ на любой из этих плоскостей. Поскольку такие плоскости содержат все точки решетки Бравэ, то $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} = 1$ для всех $\mathbf{R}$ и $\mathbf{K}$ действительно представляет собой вектор обратной решетки. Кроме того, вектор $\mathbf{K}$ является наименьшим вектором обратной решетки, перпендикулярным данным плоскостям, поскольку любой вектор, имеющий меньшую величину, чем $\mathbf{K}$, давал бы плоскую волну с длиной волны больше $2\pi/K = d$. Такая плоская волна не будет иметь одинакового значения во всех плоскостях семейства, а поэтому не может представлять собой плоскую волну, обращающуюся в единицу во всех точках решетки Бравэ.

Докажем обратное утверждение теоремы. Пусть дан некоторый вектор обратной решетки, и пусть $\mathbf{K}$ — наименьший параллельный ему вектор обратной решетки. Рассмотрим множество таких плоскостей в реальном пространстве, на которых плоская волна $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$ имеет значение, равное единице. Эти плоскости (одна из которых содержит точку $\mathbf{r} = 0$) перпендикулярны вектору $\mathbf{K}$ и отстоят друг от друга на расстояние $d = 2\pi/K$. Так как любой из векторов $\mathbf{R}$ решетки Бравэ удовлетворяет условию $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} = 1$ для каждого вектора обратной решетки, то все они должны лежать в указанных плоскостях, т. е. это семейство плоскостей должно содержать в себе семейство атомных плоскостей. Кроме того, расстояние между плоскостями решетки также равно d (а не целому числу d), поскольку, если бы лишь каждая n-я плоскость из этого семейства

содержала в себе точки решетки Бравэ, то тогда в соответствии с первой частью теоремы нормальный к плоскостям вектор длиной $2\pi/nd$, т. е. вектор $\mathbf{K}/n$, являлся бы вектором обратной решетки. Это противоречило бы нашему первоначальному предположению о том, что не существует вектора обратной решетки, который был бы параллелен вектору $\mathbf{K}$ и имел меньшую длину.

ИНДЕКСЫ МИЛЛЕРА АТОМНЫХ ПЛОСКОСТЕЙ

Соответствие между векторами обратной решетки и семействами атомных плоскостей дает удобный способ указания ориентации атомной плоскости. Вообще говоря, ориентация плоскости описывается путем задания вектора нормали к этой плоскости. Поскольку мы знаем, что для всякого семейства атомных плоскостей существуют нормальные к нему векторы обратной решетки, то естественно выбрать в качестве нормали такой вектор обратной решетки. Чтобы сделать этот выбор однозначным, выбирают наименьший из указанных векторов. Таким путем мы определяем *индексы Миллера* данной плоскости.

Индексы Миллера некоторой атомной плоскости — это координаты наименьшего вектора обратной решетки, перпендикулярного данной плоскости, в системе координат, заданной основными векторами обратной решетки. Следовательно, плоскость, имеющая индексы Миллера h, k, l, перпендикулярна вектору обратной решетки $h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$.

Определенные подобным образом индексы Миллера должны быть целыми числами, поскольку любой вектор обратной решетки представляет собой линейную комбинацию трех основных векторов, взятых с целыми коэффициентами. Так как для задания нормали к поверхности используется наименьший перпендикулярный вектор обратной решетки, индексы h, k, l не могут иметь общего множителя. Заметим также, что индексы Миллера зависят от выбора основных векторов.

В простой кубической решетке Бравэ обратная решетка также является простой кубической и индексы Миллера служат координатами вектора нормали к плоскости, взятыми в выбранной очевидным образом кубической координатной системе. Г. ц. к. и о. ц. к. решетки Бравэ обычно описывают с помощью условной кубической ячейки, т. е. как простые кубические решетки с базисами. Поскольку каждая атомная плоскость в г. ц. к. и о. ц. к. решетках представляет собой также атомную плоскость соответствующей простой кубической решетки, для обозначения атомных плоскостей можно воспользоваться тем же способом задания индексов, что и в простой кубической решетке. На практике только при рассмотрении некубических кристаллов существенно, что индексы Миллера представляют собой координаты нормали в системе, определяемой не прямой, а обратной решеткой.

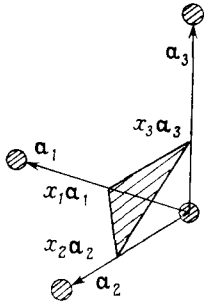
Существует одна геометрическая интерпретация индексов Миллера для прямой решетки, которую иногда используют в качестве альтернативного способа их определения. Поскольку плоскость решетки с индексами Миллера h, k, l перпендикулярна вектору обратной решетки $\mathbf{K} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3$, то при определенном выборе постоянной A она будет содержаться в геометрической плоскости, определяемой уравнением $\mathbf{K}\cdot\mathbf{r} = A$. Эта плоскость пересекает оси, направленные по основным векторам $\mathbf{a}_i$ прямой решетки, в некоторых точках $x_1\mathbf{a}_1$, $x_2\mathbf{a}_2$ и $x_3\mathbf{a}_3$ (фиг. 5.4), где x_i определяются требованием того, что величина $x_i\mathbf{a}_i$ удовлетворяла уравнению плоскости: $\mathbf{K}\cdot(x_i\,\mathbf{a}_i) = A$. Так как $\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}_1 = 2\pi h$, $\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}_2 = 2\pi k$ и $\mathbf{K}\cdot\mathbf{a}_3 = 2\pi l$, получаем

$$x_1 = \frac{A}{2\pi h}, \quad x_2 = \frac{A}{2\pi k}, \quad x_3 = \frac{A}{2\pi l}. \tag{5.13}$$

Следовательно, отрезки, отсекаемые на осях кристалла атомной плоскостью, обратно пропорциональны индексам Миллера этой плоскости.

Кристаллографы переворачивают всю проблему с ног на голову и *определяют* индексы Миллера как набор не имеющих общего множителя целых чисел, которые обратно пропорциональны длинам отрезков, отсекаемых кристаллической плоскостью на осях кристалла:

$$h : k : l = \frac{1}{x_1} : \frac{1}{x_2} : \frac{1}{x_3}. \qquad (5.14)$$

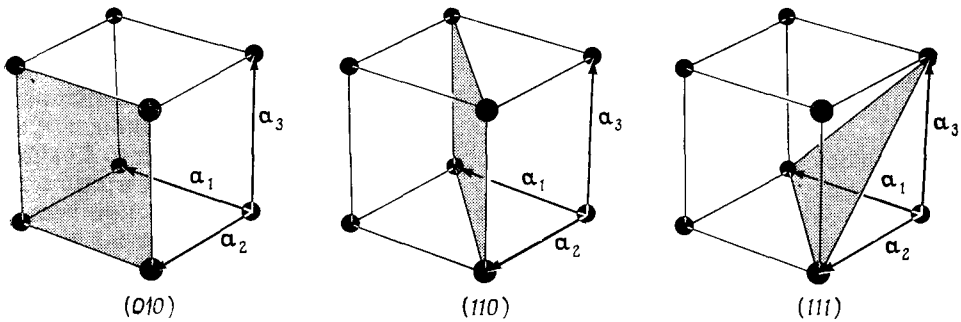


Фиг. 5.4. Кристаллографическое определение индексов Миллера атомных плоскостей.

Заштрихованная плоскость может представлять собой часть атомной плоскости или же любую плоскость, параллельную атомной плоскости. Индексы Миллера обратно пропорциональны x_i.

НЕКОТОРЫЕ ПРАВИЛА ОБОЗНАЧЕНИЯ НАПРАВЛЕНИЙ

Атомные плоскости обычно обозначают, указывая в скобках их индексы Миллера (h, k, l). Например, в кубической системе плоскость с нормалью (4, —2, 1) [или с кристаллографической точки зрения плоскость, отсекающую отрезки (1, —2, 4) на осях куба] называют плоскостью (4, —2, 1). Запятые опускают и, чтобы не возникло путаницы, записывают $\bar{n}$ вместо $-n$, получая тем самым более простое обозначение ($4\bar{2}1$). Чтобы такие символы можно было однозначно интерпретировать, необходимо знать, как выбраны используемые оси. Когда кристалл имеет кубическую



Фиг. 5.5. Три атомные плоскости и их индексы Миллера для простой кубической решетки Бравэ.

симметрию, всегда принято использовать оси простой кубической ячейки. Некоторые примеры плоскостей для кубических кристаллов показаны на фиг. 5.5.

Аналогичные обозначения используются для направлений в прямой решетке, но при этом, однако, чтобы избежать путаницы с индексами Миллера (для направлений в обратной решетке), применяют квадратные, а не круглые скобки. Так, пространственная диагональ простой кубической решетки имеет направление [1 1 1], а в общем случае радиус-вектор $n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$ имеет направление $[n_1 n_2 n_3]$ по отношению к началу отсчета.

Существует также обозначение, указывающее не только одно семейство атомных плоскостей, но и все другие семейства, которые эквивалентны ему

в силу симметрии кристалла. Например, в кубическом кристалле плоскости (100), (010) и (00$\bar{1}$) эквивалентны. В совокупности их обозначают как плоскости {100}; в общем случае для обозначения плоскостей (hkl) и всех других плоскостей, эквивалентных им в силу симметрии кристалла, пользуются символом {hkl}. Сходное правило применяют и в отношении направлений: направления [100], [010], [001], [$\bar{1}$00], [0$\bar{1}$0] и [00$\bar{1}$] в кубическом кристалле называют направлениями $\langle 100 \rangle$.

На этом завершается наше общее геометрическое обсуждение свойств обратной решетки. В гл. 6 мы встретимся с важным примером практического использования этого понятия в теории дифракции рентгеновских лучей в кристалле и убедимся в его эффективности.

ЗАДАЧИ

1. а) Докажите, что определяемые выражениями (5.3) основные векторы обратной решетки удовлетворяют соотношению

$$\mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3) = \frac{(2\pi)^3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}. \tag{5.15}$$

[*Указание.* Запишите $\mathbf{b}_1$ (но не $\mathbf{b}_2$ или $\mathbf{b}_3$) через $\mathbf{a}_i$ и воспользуйтесь соотношением ортогональности (5.4).]

б) Предположим, что основные векторы построены из $\mathbf{b}_i$ тем же самым образом [см. (5.3)], как $\mathbf{b}_i$ построены из $\mathbf{a}_i$. Докажите, что эти векторы тогда просто совпадают с $\mathbf{a}_i$, т. е. покажите, что

$$2\pi \frac{\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3}{\mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3)} = \mathbf{a}_1, \quad \text{и т. д.} \tag{5.16}$$

[*Указание.* Выразите $\mathbf{b}_3$ (но не $\mathbf{b}_2$) в числителе через $\mathbf{a}_i$, используйте векторное тождество $\mathbf{A} \times (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) = \mathbf{B}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{C}) - \mathbf{C}(\mathbf{A} \cdot \mathbf{B})$ и воспользуйтесь соотношением ортогональности (5.4), а также полученным выше результатом (5.15).]

в) Докажите, что объем элементарной ячейки решетки Бравэ равен

$$v = |\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)|, \tag{5.17}$$

где $\mathbf{a}_i$ — три основных вектора. [В сочетании с (5.15) это показывает, что объем элементарной ячейки обратной решетки равен $(2\pi)^3/v$.]

2. а) Воспользовавшись основными векторами (4.9) и построением (5.3) (или поступая каким-либо иным образом), покажите, что решетка, обратная к простой гексагональной решетке Бравэ, также является простой гексагональной, причем для нее постоянные решетки равны $2\pi/c$ и $4\pi/\sqrt{3}a$ и она повернута на 30° вокруг оси c по отношению к прямой решетке.

б) При каком значении c/a это отношение одинаково как в прямой, так и в обратной решетках? Если отношение c/a имеет идеальное значение в прямой решетке, каково его значение для обратной решетки?

в) Решетку Бравэ, порождаемую тремя основными векторами равной длины a, составляющими равные углы θ друг с другом, называют тригональной решеткой (см. гл. 7). Покажите, что решетка, обратная к тригональной решетке Бравэ, также является тригональной, причем угол θ^* дается выражением $\cos\theta^* = \cos\theta/[1 + \cos\theta]$, а длина a^* основных векторов такова: $a^* = (2\pi/a)\,(1 + 2\cos\theta\,\cos\theta^*)^{-1/2}$.

3. а) Покажите, что плотность точек решетки (в расчете на единицу площади) в атомной плоскостях равна d/v, где v — объем элементарной ячейки, а d — расстояние между соседними плоскостями в семействе, которому принадлежит данная плоскость.

б) Докажите, что в г.ц.к. решетке Бравэ плотность точек максимальна в атомных плоскостях {111}, а в о.ц.к. решетке Бравэ — в плоскостях {110}. (*Указание.* Легче всего это сделать, воспользовавшись соотношением между семействами плоскостей решетки и векторами обратной решетки.)

4. Докажите, что любой вектор $\mathbf{K}$ обратной решетки является целым кратным наименьшего из параллельных ему векторов обратной решетки $\mathbf{K}_0$. (*Указание.* Предположите обратное и покажите, что, поскольку обратная решетка является решеткой Бравэ, должен существовать вектор обратной решетки, параллельный $\mathbf{K}$ и меньший $\mathbf{K}_0$.)

ГЛАВА 6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР С ПОМОЩЬЮ ДИФРАКЦИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

ФОРМУЛИРОВКИ БРЭГГА И ЛАУЭ
УСЛОВИЕ ЛАУЭ И ПОСТРОЕНИЕ ЭВАЛЬДА
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ: МЕТОД ЛАУЭ,
МЕТОД ВРАЩАЮЩЕГОСЯ КРИСТАЛЛА, ПОРОШКОВЫЙ МЕТОД
ГЕОМЕТРИЧЕСКИЙ СТРУКТУРНЫЙ ФАКТОР
АТОМНЫЙ ФОРМ-ФАКТОР

Типичные межатомные расстояния в твердом теле имеют порядок ангстрема (10^{-8} см). Следовательно, для электромагнитного зондирования микроскопической структуры твердых тел необходимо использовать излучение с длиной волны, не превышающей этого расстояния, и соответственно с энергиями порядка

$$\hbar\omega = \frac{hc}{\lambda} = \frac{hc}{10^{-8}\text{ см}} \approx 12{,}3 \cdot 10^3 \text{ эВ}. \tag{6.1}$$

Подобными энергиями — порядка нескольких тысяч электрон-вольт (килоэлектрон-вольт, или кэВ) — обладают рентгеновские лучи.

В настоящей главе мы покажем, каким образом распределение рентгеновских лучей, рассеянных на жесткой [1]) периодической [2]) ионной решетке, позволяет определить положение ионов в этой структуре. Существуют два эквивалентных способа рассмотрения рассеяния рентгеновских лучей на идеальной периодической структуре, которые были предложены Брэггом и Лауэ. Оба способа широко применяются до настоящего времени. Подход Лауэ, основанный на использовании обратной решетки, ближе по духу к современной физике твердого тела, тем не менее подход Брэгга все еще широко применяется специалистами по рентгеновской кристаллографии. Оба они описаны ниже наряду с доказательством их эквивалентности.

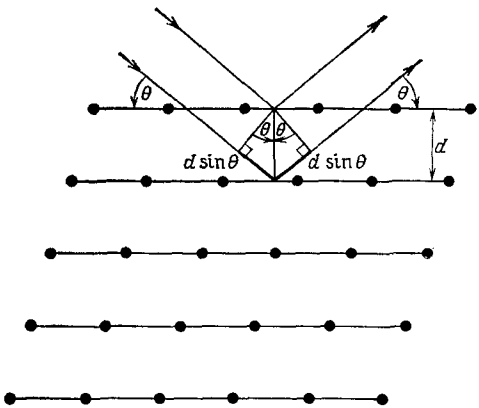
---

[1]) В действительности ионы колеблются около своих положений равновесия (см. гл. 21—26). Это не влияет на выводы, к которым мы приходим в настоящей главе (хотя в первое время исследователям, занимавшимся рентгеновской дифракцией, оставалось неясным, почему такие колебания не размывают картины, характерной для рассеяния на периодической структуре). Оказывается, что колебания приводят к двум основным следствиям (см. т. 2, приложение О): а) интенсивность типичных максимумов, позволяющих восстановить структуру кристалла, понижается, но не обращается в нуль; б) возникает более слабое непрерывное фоновое излучение («диффузный фон»).

[2]) Аморфные твердые тела и жидкости имеют примерно ту же плотность, что и кристаллические твердые тела, поэтому для их «зондирования» также могут быть использованы рентгеновские лучи. Однако характерные для кристаллов дискретные острые максимумы рассеянного излучения в этом случае не обнаруживаются.

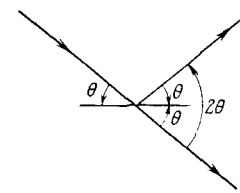
ФОРМУЛИРОВКА БРЭГГА УСЛОВИЯ ДИФРАКЦИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ НА КРИСТАЛЛЕ

В 1913 г. У. Г. Брэгг и У. Л. Брэгг обнаружили, что вещества, являющиеся по своей макроскопической форме кристаллами, дают чрезвычайно характерные картины отражения рентгеновского излучения, совершенно непохожие на те, которые получаются для жидкостей. Они обнаружили, что в кристаллических



Фиг. 6.1. Брэгговское отражение от определенного семейства атомных плоскостей, отстоящих на расстояние d.

Показаны падающий и отраженный лучи для двух соседних плоскостей. Разность хода равна $2d \sin \theta$.



Фиг. 6.2. Брэгговский угол θ, равный половине полного угла отклонения падающего луча.

веществах для некоторых четко определенных длин волн и направлений падения наблюдаются интенсивные максимумы рассеянного излучения (называемые теперь брэгговскими максимумами).

У. Л. Брэгг показал, что явление можно объяснить, считая кристалл состоящим из параллельных плоскостей ионов, отстоящих друг от друга на расстояние d (т. е. из атомных плоскостей, описанных в гл. 5). Условия возникновения острого максимума в интенсивности рассеянного излучения заключаются в следующем: 1) рентгеновские лучи должны испытывать зеркальное отражение [1]) от ионов каждой из плоскостей, 2) лучи, отраженные от соседних плоскостей, должны интерферировать с взаимным усилением (конструктивно). На фиг. 6.1 показаны лучи, испытавшие зеркальное отражение от двух соседних плоскостей. Разность хода двух лучей равна $2d \sin \theta$, где θ—угол падения [2]). Чтобы лучи интерферировали с усилением, разность хода должна составлять целое число длин волн, что приводит к знаменитому условию Брэгга [3]):

$$n\lambda = 2\, d \sin \theta. \qquad (6.2)$$

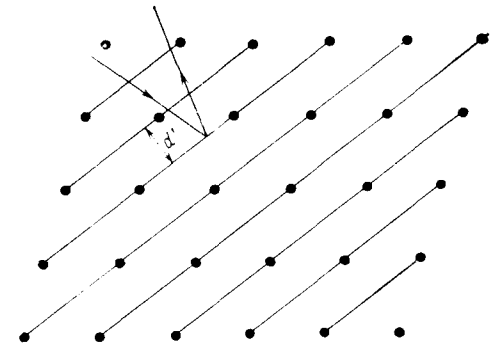
---

[1]) При зеркальном отражении угол падения равен углу отражения.

[2]) В рентгеновской кристаллографии угол падения принято отсчитывать от плоскости отражения, а не от нормали к этой плоскости (как в обычной оптике). Заметим, что угол θ равен половине угла отклонения падающего луча (фиг. 6.2).

[3]) Соотношение (6.2) в нашей литературе называют условием Брэгга — Вульфа.— *Прим. ред.*

Целое число n называют порядком соответствующего отражения. Для пучка рентгеновских лучей, содержащего широкий диапазон различных длин волн («белое излучение»), наблюдается много различных отражений. Наряду с отражениями более высокого порядка от заданного множества атомных плоскостей необходимо учитывать также, что существует большое число различных способов разбиения кристалла на плоскости решетки и каждый из них в свою очередь приводит к новым отражениям (см., например, фиг. 5.3 или фиг. 6.3).



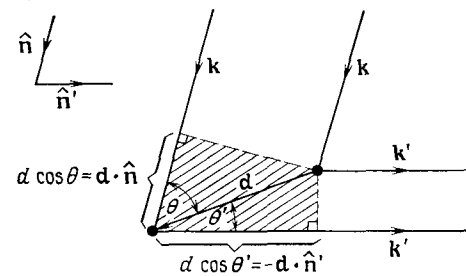
Фиг. 6.3. Иное разбиение на атомные плоскости части решетки Бравэ, показанной на фиг. 6.1.

Падающий луч направлен так же, как и на фиг. 6.1, однако направление (указанное на фигуре) и длина волны отраженного луча [определяемая условием Брэгга (6.2) с заменой d на d'] теперь иные. Отражения возможны, вообще говоря, для любого из бесконечного числа всевозможных способов разбиения решетки на плоскости.

ФОРМУЛИРОВКА ЛАУЭ УСЛОВИЯ ДИФРАКЦИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ НА КРИСТАЛЛЕ

Подход Лауэ отличается от подхода Брэгга тем, что в нем не выделяется никакой конкретный способ разбиения кристалла на атомные плоскости и не используется специальное предположение относительно зеркального характера отражения [1]). Вместо этого Лауэ считал, что кристалл состоит из тождественных микроскопических объектов (групп атомов или ионов), размещенных в узлах $\mathbf{R}$ решетки Бравэ, причем каждый из них может рассеивать во всех направлениях падающее на него излучение. Острые максимумы наблюдаются только в тех направлениях и для тех длин волн, для которых лучи, рассеянные всеми точками решетки, испытывают конструктивную интерференцию.

Чтобы найти условие конструктивной интерференции, рассмотрим вначале два рассеивающих центра, смещенных относительно друг друга на вектор $\mathbf{d}$ (фиг. 6.4). Пусть от бесконечно удаленного рентгеновского источника вдоль направления $\hat{\mathbf{n}}$ падает луч с длиной волны λ и волновым вектором $\mathbf{k} = 2\pi\hat{\mathbf{n}}/\lambda$. Тогда рассеянный луч с длиной волны [2]) λ будет наблюдаться в направлении $\hat{\mathbf{n}}'$ и иметь волновой вектор $\mathbf{k}' = 2\pi\hat{\mathbf{n}}'/\lambda$ при условии, что разность хода двух лучей, рассеянных двумя ионами, равна целому числу длин волн. Из фиг. 6.4 видно, что эту разность хода можно за-



Фиг. 6.4. Построение, показывающее, что разность хода лучей, рассеянных на двух точках, находящихся на расстоянии $\mathbf{d}$ друг от друга, определяется выражением (6.3) или (6.4).

[1]) Предположение Брэгга о зеркальном характере отражения эквивалентно, однако, предположению, что лучи, рассеянные на отдельных ионах в каждой атомной плоскости, интерферируют с усилением. Таким образом, как подход Брэгга, так и подход Лауэ основаны на одних и тех же физических предположениях, поэтому они должны быть эквивалентны друг другу (см. стр. 108).

[2]) Здесь (как и в подходе Брэгга) мы предполагаем, что падающее и рассеянное излучение имеют одну и ту же длину волны. Это означает, что при рассеянии не происходит

писать следующим образом:

$$d\cos\theta + d\cos\theta' = \mathbf{d}\cdot(\hat{\mathbf{n}} - \hat{\mathbf{n}}'). \tag{6.3}$$

Условие конструктивной интерференции имеет поэтому вид

$$\mathbf{d}\cdot(\hat{\mathbf{n}} - \hat{\mathbf{n}}') = m\lambda, \tag{6.4}$$

где m — целое число. Умножая обе стороны соотношения (6.4) на $2\pi/\lambda$, получаем условие для волновых векторов падающего и рассеянного лучей

$$\mathbf{d}\cdot(\mathbf{k} - \mathbf{k}') = 2\pi m, \tag{6.5}$$

где m — целое число.

Теперь рассмотрим бесконечное число рассеивающих центров, расположенных в узлах решетки Бравэ. Поскольку узлы решетки смещены один от другого на векторы решетки Бравэ $\mathbf{R}$, условие конструктивной интерференции всех рассеянных лучей заключается в одновременном выполнении условия (6.4) для всех значений $\mathbf{d}$, представляющих собой векторы решетки Бравэ:

$$\mathbf{R}\cdot(\mathbf{k} - \mathbf{k}') = 2\pi m \qquad \text{для целых } m \text{ и всех векторов } \mathbf{R} \text{ решетки Бравэ.} \tag{6.6}$$

Его можно переписать в эквивалентной форме

$$e^{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{R}} = 1, \qquad \text{для всех векторов } \mathbf{R} \text{ решетки Бравэ.} \tag{6.7}$$

Сравнивая это условие с определением обратной решетки (5.2), мы приходим к полученному Лауэ выводу, согласно которому *для конструктивной интерференции необходимо, чтобы изменение волнового вектора* $\mathbf{K} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ *было равно одному из векторов обратной решетки.*

Иногда удобно иметь другую формулировку условия Лауэ, в которой используется лишь волновой вектор $\mathbf{k}$ падающего луча. Для этого заметим прежде всего, что обратная решетка является решеткой Бравэ, а поэтому, если $\mathbf{k}' - \mathbf{k}$ — вектор обратной решетки, то таким вектором является и $\mathbf{k} - \mathbf{k}'$. Обозначая последний как $\mathbf{K}$, мы можем записать условие равенства длины векторов $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$ в виде

$$k = |\,\mathbf{k} - \mathbf{K}\,|\,. \tag{6.8}$$

Возводя обе части выражения (6.8) в квадрат, получаем условие [1])

$$\mathbf{k}\cdot\hat{\mathbf{K}} = \frac{1}{2}K, \tag{6.9}$$

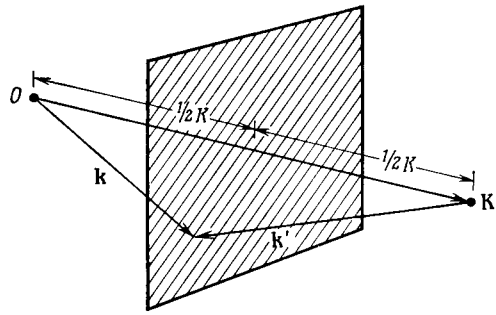
которое означает, что проекция волнового вектора $\mathbf{k}$ падающего луча на направление вектора $\mathbf{K}$ обратной решетки должна составлять половину от длины вектора $\mathbf{K}$.

Поэтому волновой вектор $\mathbf{k}$ падающего луча удовлетворяет условию Лауэ в том и только в том случае, если конец этого вектора лежит в плоскости, которая перпендикулярна отрезку прямой, соединяющему начальную точку в $\mathbf{k}$-пространстве с точкой $\mathbf{K}$ обратной решетки, и делит этот отрезок пополам (фиг. 6.5). Такие плоскости в $\mathbf{k}$-пространстве называют *брэгговскими плоскостями.*

потери энергии, т. е. оно является упругим, или, если использовать представление о фононах, — происходит без излучения или поглощения фононов. С хорошей степенью точности основная часть излучения *действительно* рассеивается упругим образом, однако изучение малой компоненты излучения, испытавшей неупругое рассеяние, также очень важно и позволяет получить ценную информацию (см. гл. 24 и приложение О).

[1]) Здесь $\hat{\mathbf{K}} = \mathbf{K}/K$. — *Прим. перев.*

Из эквивалентности подходов Брэгга и Лауэ, которая доказывается в следующем разделе, следует, что всякая брэгговская плоскость k-пространства, соответствующая определенному дифракционному максимуму в формулировке



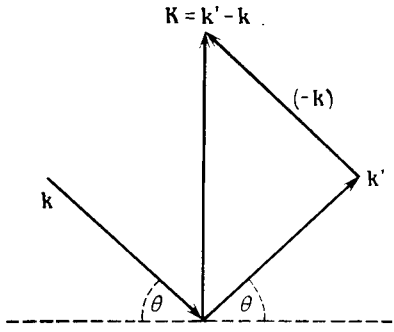
Фиг. 6.5. Условие Лауэ.

Если сумма векторов $\mathbf{k}$ и $-\mathbf{k}'$ равна вектору $\mathbf{K}$, а $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$ имеют одинаковую длину, то конец вектора $\mathbf{k}$ находится на равном расстоянии от начальной точки O и от конца вектора $\mathbf{K}$ и лежит поэтому в плоскости, которая делит пополам отрезок, соединяющий начальную точку с концом вектора $\mathbf{K}$, и перпендикулярна вектору $\mathbf{K}$.

Лауэ, параллельна семейству атомных плоскостей прямой решетки, ответственных за этот максимум в формулировке Брэгга.

ЭКВИВАЛЕНТНОСТЬ ФОРМУЛИРОВОК БРЭГГА И ЛАУЭ

Эквивалентность двух критериев конструктивной интерференции рентгеновских лучей на кристалле следует из соотношения между векторами обратной решетки и семействами атомных плоскостей (см. гл. 5). Предположим, что волновые векторы $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$ падающего и рассеянного лучей удовлетворяют условию Лауэ, согласно которому вектор $\mathbf{K} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$ должен принадлежать обратной решетке. Поскольку падающая и рассеянная волна имеют равные длины волн [1]), длина векторов $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$ одинакова. Следовательно (фиг. 6.6), $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$ образуют равные углы θ с плоскостью, перпендикулярной вектору $\mathbf{K}$. Поэтому рассеяние можно рассматривать как брэгговское отражение с брэгговским углом θ от семейства атомных плоскостей, перпендикулярных вектору $\mathbf{K}$ обратной решетки.



Фиг. 6.6. Волновой вектор $\mathbf{k}$ падающего луча, волновой вектор $\mathbf{k}'$ отраженного луча и вектор их разности $\mathbf{K} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$, удовлетворяющий условию Лауэ.

Все эти векторы лежат в плоскости чертежа. Поскольку рассеяние упругое ($k' = k$), направление $\mathbf{K}$ делит пополам угол между $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$. Пунктирной линией показано пересечение плоскости, перпендикулярной вектору $\mathbf{K}$, с плоскостью чертежа.

Чтобы показать, что такое отражение удовлетворяет условию Брэгга (6.2), заметим, что вектор $\mathbf{K}$ в целое число раз [2]) больше вектора $\mathbf{K}_0$ — наименьшего из векторов обратной решетки, параллельных $\mathbf{K}$. В соответствии с теоремой на стр. 99 длина вектора $\mathbf{K}_0$ равна $2\pi/d$, где d — расстояние между соседними пло-

[1]) См. примечание 2 на стр. 106.

[2]) Это следует элементарно из того, что обратная решетка является решеткой Бравэ. См. гл. 5, задачу 4.

скостями, перпендикулярными $\mathbf{K}_0$ или $\mathbf{K}$. Поэтому

$$K = \frac{2\pi n}{d}. \tag{6.10}$$

С другой стороны, из фиг. 6.6 следует, что $K = 2k \sin\theta$ и, таким образом,

$$k \sin\theta = \frac{\pi n}{d}. \tag{6.11}$$

Поскольку $k = 2\pi/\lambda$, формула (6.11) означает, что длина волны удовлетворяет условию Брэгга (6.2).

Итак, *дифракционный максимум Лауэ, соответствующий изменению волнового вектора на вектор* $\mathbf{K}$ *обратной решетки, соответствует брэгговскому отражению от семейства атомных плоскостей прямой решетки, перпендикулярного вектору* $\mathbf{K}$. *Порядок n брэгговского отражения равен длине вектора* $\mathbf{K}$, *деленной на длину наименьшего вектора обратной решетки, параллельного вектору* $\mathbf{K}$.

Поскольку обратную решетку, соответствующую данной решетке Бравэ, гораздо легче и нагляднее представлять, чем множество всевозможных плоскостей, на которые можно разбить решетку Бравэ, на практике для нахождения дифракционных максимумов гораздо проще пользоваться условием Лауэ, а не условием Брэгга. В остающейся части главы мы применим условие Лауэ для описания трех наиболее важных методов рентгеновского кристаллографического анализа реальных образцов и обсудим, каким образом можно получить информацию не только о решетке Бравэ, но и о расположении ионов в отдельной элементарной ячейке.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ, ОСНОВАННЫЕ НА УСЛОВИИ ЛАУЭ

Для волнового вектора $\mathbf{k}$ падающей волны дифракционный максимум (или «брэгговское отражение») имеет место в том и только том случае, когда конец этого вектора лежит на одной из брэгговских плоскостей в k-пространстве. Поскольку множество всех брэгговских плоскостей дискретно, они не способны заполнить все трехмерное пространство и в общем случае конец вектора $\mathbf{k}$ не будет лежать на брэгговской плоскости. Поэтому при фиксированном волновом векторе падающей волны, т. е. при произвольно выбранных длине волны и направлении падения рентгеновского излучения относительно осей кристалла, в общем случае дифракционные максимумы отсутствуют.

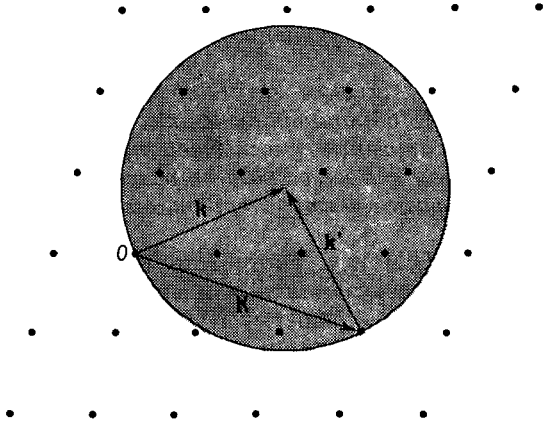
Чтобы обнаружить брэгговские максимумы на опыте, приходится поэтому отказаться от условия постоянства $\mathbf{k}$ и либо менять величину вектора $\mathbf{k}$ (изменяя длину волны падающего луча), либо варьировать его направление (практически это делается путем изменения ориентации кристалла по отношению к направлению падения).

ПОСТРОЕНИЕ ЭВАЛЬДА

Эвальду принадлежит простое геометрическое построение, позволяющее наглядно представить различные экспериментальные методы и облегчающее восстановление структуры кристалла по обнаруженным максимумам. Построим в k-пространстве сферу с центром в конце волнового вектора $\mathbf{k}$ падающей волны и с радиусом k (так что она проходит через начало отсчета). Легко видеть (фиг. 6.7), что для *существования* волнового вектора $\mathbf{k}'$, удовлетворяющего условию Лауэ, необходимо и достаточно, чтобы на поверхности сферы лежала

одна из точек обратной решетки (кроме начальной). При выполнении такого условия имеет место брэгговское отражение от семейства плоскостей прямой решетки, перпендикулярных этому вектору обратной решетки.

В общем случае поверхность сферы в k-пространстве, на которой лежит начальная точка, не содержит других точек обратной решетки, и поэтому построение Эвальда лишь подтверждает наше замечание, согласно которому



Фиг. 6.7. Построение Эвальда.

Для заданного волнового вектора k падающего луча построена сфера радиусом k с центром в точке k. Дифракционные максимумы, соответствующие векторам обратной решетки K, будут наблюдаться только в том случае, если K определяет точку обратной решетки, лежащую на поверхности сферы. Такой вектор обратной решетки показан на схеме наряду с волновым вектором k' отраженного луча.

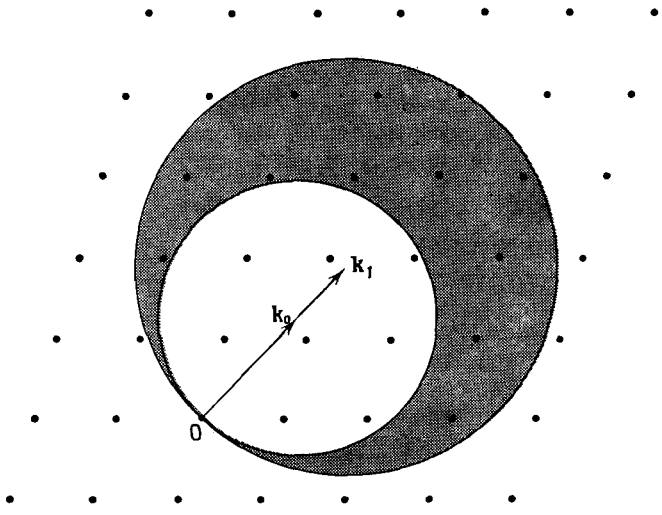
при произвольном волновом векторе падающего луча брэгговские максимумы отсутствуют. Существует, однако, несколько экспериментальных методов, позволяющих обнаружить такие максимумы.

1. Метод Лауэ. Пусть по-прежнему рентгеновские лучи испытывают рассеяние на монокристалле, имеющем фиксированную ориентацию по отношению к заданному направлению падения $\hat{\mathbf{n}}$, но используемое рентгеновское излучение не является монохроматическим, а содержит все длины волн от λ_1 до λ_0. В этом случае сфера Эвальда преобразуется в область, заключенную между двумя сферами, определяемыми векторами $\mathbf{k}_0 = 2\pi\hat{\mathbf{n}}/\lambda_0$ и $\mathbf{k}_1 = 2\pi\hat{\mathbf{n}}/\lambda_1$. Тогда должны наблюдаться брэгговские максимумы, которые соответствуют всем векторам обратной решетки, оказавшимся внутри этой области (фиг. 6.8). Увеличивая разброс по длинам волн, можно добиться того, чтобы внутри такой области заведомо оказались точки обратной решетки; с другой стороны, сохраняя его не слишком большим, можно избежать появления чересчур большого числа брэгговских отражений, чтобы наблюдаемая картина была достаточно простой.

Метод Лауэ наиболее удобен для определения ориентации монокристаллических образцов с известной структурой. Например, если направление падения совпадает с одной из осей симметрии кристалла, то такую же симметрию имеет и дифракционная картина, образованная лучами, которые испытали брэгговское отражение. Поскольку физикам-«твердотельщикам» обычно приходится иметь дело с веществами, кристаллическая структура которых известна, метод Лауэ, по-видимому, представляет наибольший практический интерес.

2. Метод вращающегося кристалла. В этом методе используется монохроматическое рентгеновское излучение, но переменный угол падения. Практи-

чески направление пучка рентгеновских лучей поддерживается постоянным, а изменяется ориентация кристалла. В методе вращающегося кристалла его поворачивают вокруг определенных фиксированных осей, регистрируя на фотопленке все брэгговские максимумы, возникающие при повороте. При вращении кристалла его обратная решетка поворачивается на тот же самый угол вокруг той же самой оси. Следовательно, сфера Эвальда (определяемая фиксированным волновым вектором $\mathbf{k}$ падающего луча) неподвижна в k-пространстве, в то время



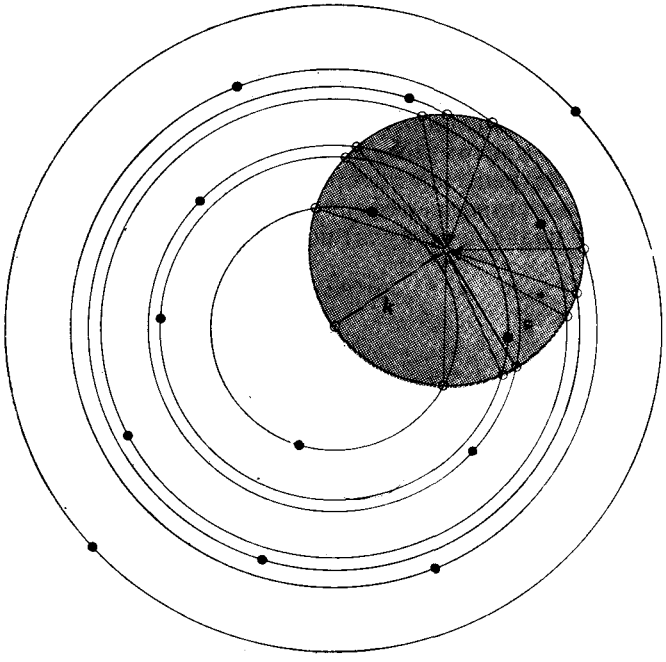
Фиг. 6.8. Построение Эвальда для метода Лауэ.

Положение кристалла и направление падающего рентгеновского луча фиксированы, а длина волны рентгеновских лучей меняется непрерывно, так что абсолютная величина соответствующих волновых векторов заключена между k_0 и k_1. Сферы Эвальда для всех волновых векторов падающего луча заполняют темную область, расположенную между сферой с центром в конце вектора $\mathbf{k}_0$ и сферой с центром в конце вектора $\mathbf{k}_1$. Будут наблюдаться брэгговские максимумы, отвечающие всем точкам обратной решетки, лежащим внутри темной области. (Для упрощения построения принято, что направление падения лежит в атомной плоскости, и показаны только те точки обратной решетки, которые лежат в этой плоскости.)

как вся обратная решетка поворачивается вокруг оси вращения кристалла. При повороте каждая точка обратной решетки движется по некоторой окружности; брэгговское отражение происходит каждый раз, когда эта окружность пересекает сферу Эвальда. Соответствующее построение для случая особенно простой геометрии дано на фиг. 6.9.

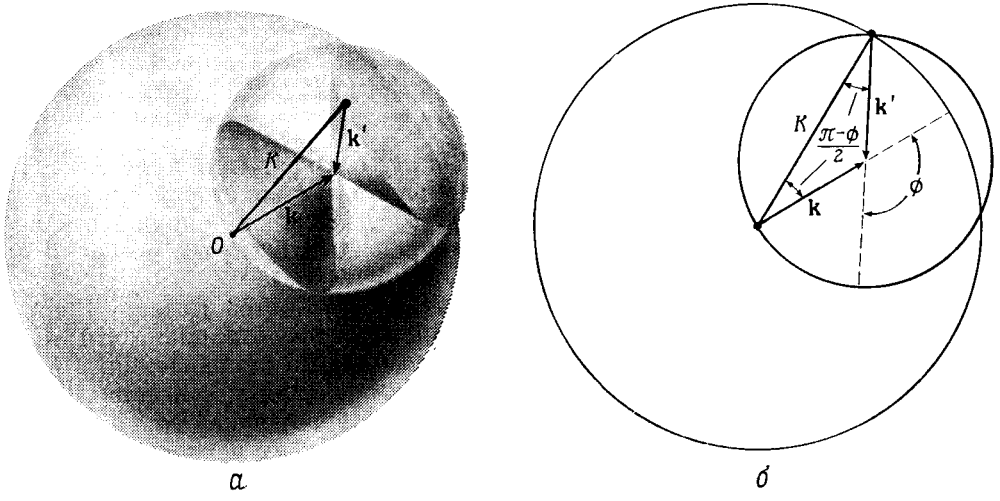
3. Порошковый метод (метод Дебая — Шеррера). Метод Дебая — Шеррера эквивалентен методу вращающегося кристалла, с тем отличием, что теперь ось вращения не фиксирована, а имеет все возможные направления. Практически изотропное усреднение по направлениям падения достигается за счет применения поликристаллического образца или же порошка, зерна которого все еще имеют огромные размеры по атомным масштабам и способны поэтому обусловливать дифракцию рентгеновских лучей. Поскольку кристаллические оси отдельных зерен ориентированы случайным образом, дифракционная картина для порошка совпадает с той, которая получилась бы при объединении дифракционных картин, относящихся ко всем возможным ориентациям монокристалла.

Чтобы найти брэгговские отражения, теперь необходимо зафиксировать вектор $\mathbf{k}$ падающего луча, а вместе с ним сферу Эвальда и разрешить обратной решетке поворачиваться на все возможные углы вокруг начальной точки. Тогда



Фиг. 6.9. Построение Эвальда для метода вращающегося кристалла.

Для простоты показан случай, когда волновой вектор падающего луча лежит в атомной плоскости, а ось вращения перпендикулярна этой плоскости. Концентрические окружности — это орбиты, описываемые при вращении векторами обратной решетки, лежащими в плоскости, содержащей k и перпендикулярной оси вращения. Каждая точка пересечения такой окружности со сферой Эвальда дает волновой вектор отраженного брэгговского луча. (Другие волновые векторы отраженных брэгговских лучей, связанные с векторами обратной решетки, лежащими в других плоскостях, на фигуре не показаны.)



Фиг. 6.10. Построение Эвальда для порошкового метода

а — центр сферы Эвальда (меньшей по размерам) совпадает с концом волнового вектора k падающего луча, а радиус равен k, поэтому начальная точка O лежит на ее поверхности. Центр большей сферы расположен в начальной точке, а ее радиус равен K. Две сферы пересекаются по окружности (с учетом перспективы на фигуре она имеет вид эллипса). Брэгговские отражения имеют место для любого волнового вектора k′, соединяющего любую точку, лежащую на этой окружности, с концом вектора k. Рассеянные лучи образуют конус, открытый в направлении, противоположном k.

б — плоское сечение фигуры *а*, содержащее волновой вектор падающего луча. Треугольник — равнобедренный, поэтому $K = 2k \sin {}^1/_2\,\phi$.

каждый вектор **K** обратной решетки производит сферу радиусом K с центром в начальной точке. Если K меньше $2k$, то такая сфера пересекает по окружности сферу Эвальда (фиг. 6.10, *а*). Вектор, соединяющий любую точку на этой окружности с концом вектора **k** падающего луча, представляет собой волновой вектор **k′**, для которого наблюдается рассеянное излучение. Следовательно, каждый вектор обратной решетки с длиной меньше $2k$ дает конус рассеянного излучения, образующий угол ϕ с направлением падения, причем (фиг. 6.10, *б*)

$$K = 2k \sin \tfrac{1}{2} \phi. \tag{6.12}$$

Таким образом, измеряя углы ϕ, при которых наблюдаются брэгговские отражения, можно определить длины всех векторов обратной решетки, меньшие $2k$. Располагая этой информацией, а также сведениями о макроскопической симметрии кристалла и учитывая, что обратная решетка является решеткой Бравэ, обычно удается построить саму обратную решетку (см., например, задачу 1).

ДИФРАКЦИЯ НА МОНОАТОМНОЙ РЕШЕТКЕ С БАЗИСОМ. ГЕОМЕТРИЧЕСКИЙ СТРУКТУРНЫЙ ФАКТОР

Предыдущее обсуждение было основано на условии (6.7), согласно которому лучи, рассеянные каждой из элементарных ячеек, испытывают конструктивную интерференцию. Пусть кристаллическая стуктура представляет собой моноатомную решетку с n-атомным базисом (например, углерод в структуре алмаза или же бериллий с гексагональной плотноупакованной структурой, для которых $n = 2$); тогда сами атомы в каждой элментарной ячейке следует рассматривать как набор идентичных рассеивающих центров, расположенных в точках $\mathbf{d}_1, \ldots, \mathbf{d}_n$ внутри ячейки. Интенсивность излучения в отдельном брэгговском максимуме зависит от того, каким образом интерферируют друг с другом лучи, рассеянные на узлах базиса; она наибольшая при чисто конструктивной интерференции и обращается в нуль при чисто деструктивной интерференции [1]).

Если брэгговскому максимуму соответствует изменение волнового вектора $\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{K}$, то разность хода (см. фиг. 6.4) лучей, рассеянных в точках $\mathbf{d}_i$ и $\mathbf{d}_j$, равна $\mathbf{K} \cdot (\mathbf{d}_i - \mathbf{d}_j)$, и фазы двух лучей отличаются на множитель $e^{i\mathbf{K}\cdot(\mathbf{d}_i - \mathbf{d}_j)}$. Следовательно, фазы лучей, рассеянных в точках $\mathbf{d}_1, \ldots, \mathbf{d}_n$, относятся друг к другу как $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{d}_1}, \ldots, e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{d}_n}$. В целом излучение, рассеянное всей элементарной ячейкой, является суперпозицией всех отдельных лучей, поэтому его амплитуда содержит множитель

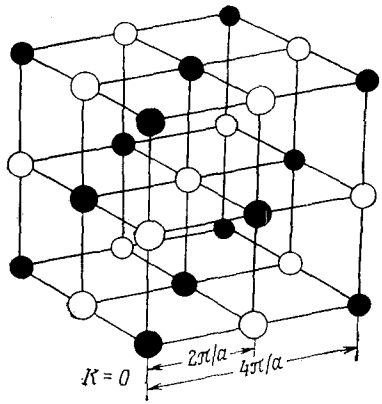
$$S_{\mathbf{K}} = \sum_{j=1}^{n} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{d}_j}. \tag{6.13}$$

Величина $S_{\mathbf{K}}$, называемая *геометрическим структурным фактором*, показывает, в какой мере интерференция волн, рассеянных на идентичных ионах внутри базиса, уменьшает интенсивность брэгговского максимума, связанного с вектором обратной решетки **K**. Интенсивность брэгговского максимума пропорциональна квадрату абсолютной величины амплитуды и поэтому содержит множитель $|S_{\mathbf{K}}|^2$. Подчеркнем, что зависимость интенсивности от **K** обусловлена не только этим множителем. Дополнительная зависимость от **K** возникает

---

[1]) Непривычные эпитеты «конструктивная» и «деструктивная» при слове «интерференция» подчеркивают, что в результате интерференции сигналы могут и усиливаться и ослабляться. — *Прим. ред.*

как из-за того, что любое рассеяние электромагнитных волн характеризуется угловой зависимостью, так и из-за того, что на рассеяние влияют особенности внутренней структуры отдельных ионов в базисе. Поэтому, зная только структурный фактор, нельзя предсказать абсолютную интенсивность брэгговского максимума [1]. Однако он может приводить к специфической зависимости от $\mathbf{K}$, которую легко выделить даже в том случае, когда на нее налагаются другие, менее характерные зависимости от $\mathbf{K}$. Наконец, с полной уверенностью структурным фактором можно пользоваться в случае, когда он обращается в нуль. Это происходит, если элементы базиса расположены таким образом, что для рассматриваемого вектора $\mathbf{K}$ имеет место чисто деструктивная интерференция; тогда интенсивность суммарного луча обязательно равна нулю, какими бы свойствами ни обладали лучи, рассеянные отдельными элементами базиса.



Фиг. 6.11. Простая кубическая обратная решетка со стороной $2\pi/a$, содержащая точки, для которых структурный фактор (6.16) обращается в нуль (белые кружки).

До этих точек можно дойти из начальной точки, пройдя нечетное число связей между соседними узлами. Если такие точки удалить, остающиеся узлы (черные кружки) образуют г. ц. к. решетку, сторона кубической ячейки которой равна $4\pi/a$.

Чтобы показать, насколько важную роль играет обращение в нуль структурного фактора, рассмотрим два примера [2].

1. *Объемноцентрированная кубическая решетка, рассматриваемая как простая кубическая решетка с базисом.* О.ц.к. решетка представляет собой решетку Бравэ, поэтому, как мы знаем, брэгговские отражения должны наблюдаться в случае, если изменение $\mathbf{K}$ волнового вектора является вектором обратной г. ц. к. решетки. Иногда, однако, удобно рассматривать о. ц. к. решетку как простую кубическую решетку, которая порождается основными векторами $a\hat{\mathbf{x}}$, $a\hat{\mathbf{y}}$, $a\hat{\mathbf{z}}$ и имеет двухточечный базис, состоящий из точек $\mathbf{d}_1 = \mathbf{0}$ и $\mathbf{d}_2 = (a/2)(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}})$. В таком случае обратная решетка также является простой кубической и имеет кубическую ячейку со стороной длиной $2\pi/a$. Однако теперь каждому брэгговскому отражению соответствует свой структурный фактор $S_{\mathbf{K}}$. Тогда из (6.13) следует, что

$$S_{\mathbf{K}} = 1 + \exp\left[i\mathbf{K}\cdot\frac{1}{2}a(\hat{\mathbf{x}}+\hat{\mathbf{y}}+\hat{\mathbf{z}})\right], \tag{6.14}$$

Произвольный вектор в простой кубической обратной решетке имеет вид

$$\mathbf{K} = \frac{2\pi}{a}(n_1\hat{\mathbf{x}} + n_2\hat{\mathbf{y}} + n_3\hat{\mathbf{z}}). \tag{6.15}$$

Подставляя (6.15) в (6.14), находим структурный фактор

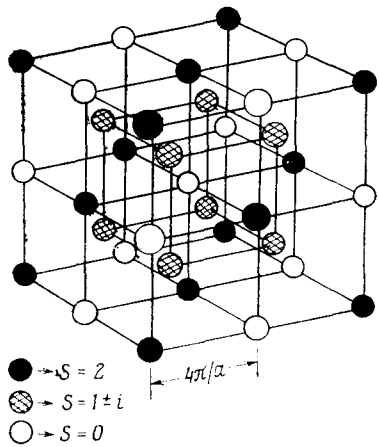
$$S_{\mathbf{K}} = 1 + e^{i\pi(n_1+n_2+n_3)} = 1 + (-1)^{n_1+n_2+n_3} = \begin{cases} 2, & n_1+n_2+n_3 \text{ — четное число,} \\ 0, & n_1+n_2+n_3 \text{ — нечетное число.} \end{cases} \tag{6.16}$$

[1]) Краткое, но глубокое обсуждение рассеяния электромагнитного излучения кристаллами, включающее вывод подробных формул для интенсивности в случае различных описанных выше геометрий эксперимента, содержится в книге Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшица [1].

[2]) Другие примеры можно найти в задачах 2 и 3.

Мы видим, что с точками простой кубической обратной решетки, сумма координат которых относительно кубических основных векторов нечетна, в действительности не связано никакого брэгговского отражения. Таким образом, простая кубическая обратная решетка превращается в г.ц.к. структуру, которая получалась бы, если бы мы рассматривали о. ц. к. прямую решетку не как решетку с базисом, а как решетку Бравэ (фиг. 6.11).

Следовательно, если по небрежности или в целях большей симметрии описания решетка Бравэ рассматривается как решетка с базисом, то все равно получается правильное описание дифракции рентгеновских лучей при учете обращения в нуль структурного фактора.



Фиг. 6.12. О. ц. к. решетка с кубической ячейкой со стороной $4\pi/a$.

Эта решетка является обратной к г. ц. к. решетке со стороной кубической ячейки, равной a. Если г. ц. к. решетка соответствует структуре типа алмаза, то белые кружки представляют собой узлы с нулевым значением структурного фактора. (Черные кружки — узлы со структурным фактором, равным 2, а заштрихованные — узлы со структурным фактором $1 \pm i$.)

2. ***Моноатомная решетка типа алмаза.*** Моноатомная решетка типа алмаза (углерод, кремний, германий и серое олово) не является решеткой Бравэ и должна быть описана как решетка с базисом. В основе ее лежит г. ц. к. решетка Бравэ, а в качестве базиса можно взять точки $\mathbf{d}_1 = 0$ и $\mathbf{d}_2 = (a/4)(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}})$, где векторы $\hat{\mathbf{x}}$, $\hat{\mathbf{y}}$, $\hat{\mathbf{z}}$ направлены по осям куба и a — сторона условной кубической ячейки. Обратная решетка является гранецентрированной кубической и имеет условную кубическую ячейку со стороной $4\pi/a$. Если взять в качестве основных векторы

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a}(\hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}} - \hat{\mathbf{x}}), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a}(\hat{\mathbf{z}} + \hat{\mathbf{x}} - \hat{\mathbf{y}}), \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{a}(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} - \hat{\mathbf{z}}), \tag{6.17}$$

то структурный фактор (6.13) для $\mathbf{K} = \sum n_i \mathbf{b}_i$ принимает вид

$$S_{\mathbf{K}} = 1 + \exp\left[\frac{1}{2} i\pi (n_1 + n_2 + n_3)\right] =$$

$$= \begin{cases} 2, & n_1 + n_2 + n_3 \text{ — удвоенное четное число,} \\ 1 \pm i, & n_1 + n_2 + n_3 \text{ — нечетное число,} \\ 0, & n_1 + n_2 + n_3 \text{ — удвоенное нечетное число.} \end{cases} \tag{6.18}$$

Чтобы понять, каков геометрический смысл условий, налагаемых на $\sum n_i$, заметим, что если в $\mathbf{K} = \sum n_i \mathbf{b}_i$ подставить выражения (6.17), то произвольный вектор обратной решетки можно записать в виде

$$\mathbf{K} = \frac{4\pi}{a}(\nu_1 \hat{\mathbf{x}} + \nu_2 \hat{\mathbf{y}} + \nu_3 \hat{\mathbf{z}}), \tag{6.19}$$

где

$$\nu_j = \frac{1}{2}(n_1 + n_2 + n_3) - n_j, \quad \sum_{j=1}^{3} \nu_j = \frac{1}{2}(n_1 + n_2 + n_3). \tag{6.20}$$

Мы знаем (см. гл. 5), что решеткой, обратной к г.ц.к. решетке с кубической ячейкой со стороной a, является о. ц. к. решетка с кубической ячейкой со сто-

роной $4\pi/a$. Будем рассматривать ее как состоящую из двух простых кубических решеток со стороной $4\pi/a$. Для первой из них, содержащей начальную точку $\mathbf{K} = 0$, все ν_i должны быть целыми [согласно (6.19)], поэтому сумма $n_1 + n_2 + n_3$, входящая в выражение для $\mathbf{K}$, должна быть четной [согласно (6.20)]. Для второй из них, содержащей «объемноцентрированную точку» $(4\pi/a)\frac{1}{2}(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}})$, все ν_i должны иметь вид «целое число $+ {}^1/_2$ [согласно (6.19)] и сумма $n_1 + n_2 + n_3$ в выражении для $\mathbf{K}$ должна быть нечетной» [согласно (6.20)].

Сравнивая это с (6.18), мы видим, что точки со структурным фактором $1 \pm i$ относятся к простой кубической подрешетке, состоящей из «объемноцентрированных» точек. Точки со структурным фактором S, равным 2 или 0, принадлежат простой кубической подрешетке, содержащей начальную точку, причем сумма $\sum \nu_i$ четна при $S = 2$ и нечетна при $S = 0$. Следовательно, точки с нулевым структурным фактором можно вновь удалить, производя показанное на фиг. 6.11 построение для простой кубической решетки, содержащей начальную точку, в результате чего она превращается в гранецентрированную кубическую структуру (фиг. 6.12).

ДИФРАКЦИЯ НА ПОЛИАТОМНОМ КРИСТАЛЛЕ. АТОМНЫЙ ФОРМ-ФАКТОР

Если ионы в базисе не идентичны, структурный фактор (6.13) принимает вид

$$S_{\mathbf{K}} = \sum_{j=1}^{n} f_j(\mathbf{K})\, e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{d}_j}, \tag{6.21}$$

где *атомный форм-фактор* f_j полностью определяется внутренней структурой того иона, который занимает положение $\mathbf{d}_j$ в базисе. Идентичные ионы имеют одинаковые форм-факторы (независимо от того, где они находятся), поэтому в моноатомном случае выражение (6.21) переходит в выражение (6.13), умноженное на общий форм-фактор.

При элементарном рассмотрении атомный форм-фактор, связанный с брэгговским отражением, которое определяется вектором $\mathbf{K}$ обратной решетки, можно считать пропорциональным фурье-образу от распределения электронного заряда в соответствующем ионе [1]):

$$f_j(\mathbf{K}) = -\frac{1}{e}\int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \rho_j(\mathbf{r}). \tag{6.22}$$

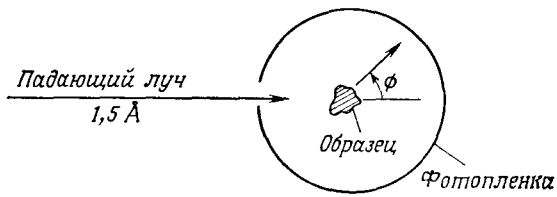
Следовательно, атомный форм-фактор зависит как от $\mathbf{K}$, так и от конкретных особенностей распределения заряда в ионе, занимающем положение $\mathbf{d}_j$ в базисе. В результате структурный фактор не обращается в нуль ни при каких $\mathbf{K}$; исключение составляют лишь те случаи, когда между форм-факторами различных типов случайно выполняются некоторые соотношения. Если сделать разумные предположения относительно зависимости различных форм-факторов от $\mathbf{K}$, то путем изучения зависимости интенсивности брэгговских максимумов от $\mathbf{K}$ часто удается вполне достоверно установить, какую из возможных структур имеет исследуемый кристалл (см., например, задачу 5).

[1]) Ион типа j, расположенный в точке $\mathbf{r} = 0$, обладает электронной плотностью заряда $\rho_j(\mathbf{r})$; таким образом, вклад иона, расположенного в точке $\mathbf{R} + \mathbf{d}_j$, в электронную плотность заряда кристалла равен $\rho_j(\mathbf{r} - [\mathbf{R} + \mathbf{d}_j])$. (Обычно заряд электрона выносят из форм-фактора в качестве отдельного множителя, чтобы сделать форм-фактор безразмерным.)

На этом мы завершаем обсуждение брэгговской дифракции рентгеновских лучей. В проведенном анализе не было использовано никаких других свойств рентгеновских лучей, кроме их волновой природы [1]). Впоследствии с многими понятиями и результатами этой главы мы встретимся вновь при обсуждении других волновых явлений в твердых телах, а именно дифракции электронов (гл. 9) и нейтронов (гл. 24) [2]).

ЗАДАЧИ

1. Измельченные в порошок образцы трех различных моноатомных кубических кристаллов анализируются с помощью камеры Дебая—Шеррера. Известно, что один из образцов — гранецентрированный кубический, другой — объемноцентрированный кубический и третий



Фиг. 6.13. Схематическое изображение камеры Дебая — Шеррера.
Дифракционные максимумы регистрируются на полоске фотопленки.

имеет структуру типа алмаза. Примерные положения первых четырех дифракционных колец характеризуются в каждом случае следующими данными (фиг. 6.13):

Значения ϕ для образцов

A	*B*	*C*
42,2°	28,8°	42,8°
49,2	41,0	73,2
72,0	50,8	89,0
87,3	59,6	115,0

а) Определите кристаллическую структуру образцов *A*, *B* и *C*.

б) Если длина волны падающих рентгеновских лучей равна 1,5 Å, чему равна длина стороны условной кубической ячейки в каждом из указанных случаев?

в) При каких углах будут наблюдаться первые четыре кольца, если структуру типа алмаза заменить на структуру типа цинковой обманки, при той же длине стороны кубической ячейки?

2. Г.ц.к. кубическую решетку Бравэ часто бывает удобно представлять в виде простой кубической решетки с четырехточечным базисом, у которой сторона кубической элементарной ячейки равна a.

а) Покажите, что структурный фактор (6.13) для всех точек простой кубической обратной решетки равен тогда либо 4, либо 0.

б) Покажите, что, если удалить точки с нулевым структурным фактором, то остающиеся точки обратной решетки образуют о.ц.к. решетку со стороной условной ячейки $4\pi/a$. Почему можно было ожидать такой результат?

---

[1]) В результате мы не смогли получить точных выражений для абсолютной интенсивности брэгговских максимумов и не имели возможности рассмотреть диффузный фон излучения в направлениях, не разрешенных условием Брэгга.

[2]) С точки зрения квантовой механики частицу с импульсом p можно рассматривать как волну с длиной волны $\lambda = h/p$.

3. а) *Покажите, что в том случае, когда вектор* **K** *отвечает точкам простой гексагональной* обратной решетки, структурный фактор для моноатомной гексагональной плотноупакованной кристаллической структуры может принимать одно из шести возможных значений $1 + e^{in\pi/3}$, $n = 1, \ldots, 6$.

б) Покажите, что в плоскости, перпендикулярной c-оси и содержащей точку $\mathbf{K} = 0$, все точки обратной решетки имеют не обращающийся в нуль структурный фактор.

в) Покажите, что точки с нулевым структурным фактором лежат в каждой второй из плоскостей обратной решетки, перпендикулярных c-оси.

г) Покажите, что в любой из таких плоскостей точка, смещенная от $\mathbf{K} = 0$ на вектор, параллельный c-оси, должна иметь нулевой структурный фактор.

д) Покажите, что после удаления из такой плоскости всех точек с нулевым структурным фактором треугольная сеть точек обратной решетки преобразуется в решетку «пчелиных сот» (фиг. 4.3).

4. Рассмотрим решетку с базисом, состоящим из n ионов. Предположим, что, если i-й ион базиса перенести в точку $\mathbf{r} = 0$, то его можно считать состоящим из m_i точечных частиц с зарядами $-z_{ij}e$, расположенных в точках $\mathbf{b}_{ij}$, $j = 1, \ldots, m_i$.

а) Покажите, что атомный форм-фактор f_i тогда имеет вид

$$f_i = \sum_{j=1}^{m_i} z_{ij} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{b}_{ij}}. \tag{6.23}$$

б) Покажите, что с учетом (6.23) полный структурный фактор (6.21) совпадает со структурным фактором, который мы получили бы, если бы воспользовались эквивалентным описанием этой решетки, выбрав базис из $m_1 + \ldots + m_n$ точечных ионов.

5. а) Структуру хлорида натрия (см. фиг. 4.24) можно рассматривать как г.ц.к. решетку Бравэ со стороной куба a и с базисом, состоящим из положительно заряженного иона в начальной точке и отрицательно заряженного иона в точке $(a/2)\hat{\mathbf{x}}$. Обратная решетка — объемноцентрированная кубическая, а произвольный вектор обратной решетки имеет вид (6.19), где все коэффициенты ν_i либо целые числа, либо сумма целого числа и $^1/_2$. Если атомные форм-факторы этих двух ионов есть f_+ и f_-, покажите, что структурный фактор $S_{\mathbf{K}}$ равен $f_+ + f_-$, если ν_i — целые числа, и $f_+ - f_-$, если ν_i — сумма целого числа и $^1/_2$. (Почему S обращается в нуль при $f_+ = f_-$ в последнем случае?)

б) Структура типа цинковой обманки (см. фиг. 4.18) также описывается как гранецентрированная кубическая решетка Бравэ со стороной куба a и с базисом, состоящим из положительно заряженного иона в начальной точке 0 и отрицательно заряженного иона в точке $(a/4)(\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}})$. Покажите, что для структурного фактора $S_{\mathbf{K}}$ справедливы следующие соотношения: $S_{\mathbf{K}} = f_+ \pm if_-$, если ν_i — целые числа $+ ^1/_2$; $S_{\mathbf{K}} = f_+ + f_-$, если ν_i — целые числа и $\Sigma\nu_i$ — четное число; $S_{\mathbf{K}} = f_+ - f_-$, если ν_i — целые числа, а $\Sigma\nu_i$ — нечетное число.

в) Пусть известно, что кубический кристалл образован ионами с заполненными оболочками (которые поэтому сферически симметричны), а следовательно, $f_\perp(\mathbf{K})$ зависят только от *абсолютной величины* **K**. *Положения брэгговских максимумов* указывают на то, что решетка Бравэ является гранецентрированной кубической. Обсудите, как по структурным факторам, связанным с брэгговскими максимумами, можно было бы определить, какая кристаллическая структура более вероятна — типа хлорида натрия или же типа цинковой обманки?

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Электродинамика сплошных сред. — М.: Гостехиздат, 1957, гл. 15.

ГЛАВА 7

КЛАССИФИКАЦИЯ РЕШЕТОК БРАВЭ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

ОПЕРАЦИИ СИММЕТРИИ И КЛАССИФИКАЦИЯ РЕШЕТОК БРАВЭ
СЕМЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ
И ЧЕТЫРНАДЦАТЬ РЕШЕТОК БРАВЭ
КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ТОЧЕЧНЫЕ ГРУППЫ
И ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ГРУППЫ
ОБОЗНАЧЕНИЯ ШЕНФЛИСА И МЕЖДУНАРОДНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ
ПРИМЕРЫ СРЕДИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

В гл. 4 и 5 мы описывали и использовали только *трансляционную* симметрию решеток Бравэ. Например, существование и важнейшие свойства обратной решетки зависят лишь от существования тройки основных векторов $\mathbf{a}_i$ прямой решетки, а не от выполнения каких-либо особых соотношений между ними [1]). Несомненно, трансляционная симметрия имеет наибольшее значение для общей теории твердого тела. Тем не менее из уже описанных примеров видно, что в основе естественного разделения решеток Бравэ по классам должна все же лежать не трансляционная, а какая-то иная симметрия. Так, независимо от величины отношения c/a простые гексагональные решетки Бравэ гораздо более походят друг на друга, чем на любую кубическую решетку Бравэ из трех описанных типов.

Систематизацией и строгим определением таких различий занимается кристаллография [2]). В этой главе мы лишь познакомим читателя с основами искусно разработанной кристаллографической классификации, некоторыми из ее главных категорий и с языком, используемым для их описания. В большинстве практических приложений гораздо важнее знать особенности каждого конкретного случая, чем систематическую общую теорию, поэтому полное изучение кристаллографии необходимо лишь немногим специалистам по физике твердого тела. Фактически читатель, которому этот предмет доставляет мало удовольствия, может целиком пропустить настоящую главу без ущерба для понимания последующего материала, а затем возвращаться к ней время от времени, чтобы выяснять значения отдельных терминов

КЛАССИФИКАЦИЯ РЕШЕТОК БРАВЭ

Проблема классификации всевозможных кристаллических структур слишком сложна, чтобы к ней можно было приступить прямо, поэтому мы прежде всего рассмотрим классификацию решеток Бравэ [3]). С точки зрения симметрии

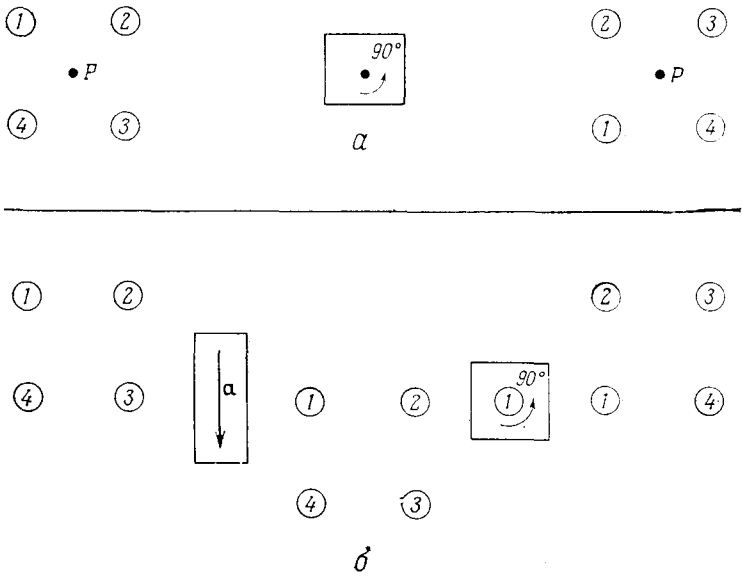
[1]) Примером подобного соотношения является условие ортогональности $\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j = a^2\delta_{ij}$, выполняющееся для некоторых основных векторов простой кубической решетки Бравэ.

[2]) Подробное изложение этого предмета можно найти в учебнике Бюргера [1].

[3]) В этой главе мы будем называть решеткой Бравэ такую кристаллическую структуру, которая получается, если в каждой точке абстрактной решетки Бравэ поместить базис, обладающий максимальной возможной симметрией (например, сферу с центром в точке решетки), так что никакая из симметрий точечной решетки Бравэ не теряется в результате внесения этого базиса.

решетка Бравэ задается путем указания всех жестких операций [1]), которые переводят решетку в саму себя. Совокупность таких операций образует *группу симметрии*, или *пространственную группу* решетки Бравэ [2]).

В число операций группы симметрии решетки Бравэ входят все трансляции на векторы решетки. Кроме того, в нее в общем случае входят также повороты, отражения и инверсии [3]), которые переводят решетку в саму себе. Например, простая кубическая решетка Бравэ переходит в саму себя при повороте на 90° вокруг любой прямой, содержащей точки решетки и имеющей направление



Фиг. 7.1. *а* — построение, показывающее, что простая кубическая решетка переходит в саму себя при повороте на 90° вокруг оси, не содержащей точек решетки.

Ось поворота перпендикулярна плоскости чертежа; показаны только четыре точки решетки, лежащие ближе всего к оси в одной атомной плоскости.

б — построение, показывающее, что того же самого результата можно добиться, проделав последовательно трансляцию на длину постоянной решетки (слева) и поворот вокруг точки решетки с номером 1 (справа).

⟨100⟩, при повороте на 120° вокруг любой прямой, содержащей точки решетки и имеющей направление ⟨111⟩, при отражении всех точек относительно плоскости решетки {100} и т. д. Простая гексагональная решетка Бравэ переходит в себя при повороте на 60° вокруг любой прямой, содержащей точки решетки и параллельной *c*-оси, при отражении относительно атомной плоскости, перпендикулярной *c*-оси и т. д.

---

[1]) То есть операций, сохраняющих расстояния между всеми точками решетки.

[2]) Мы не будем использовать язык математической теории групп, поскольку ниже не применяются аналитические результаты этой теории.

[3]) Отражение относительно некоторой плоскости заменяет предмет его зеркальным изображением в этой плоскости; инверсия относительно некоторой точки P переводит точку с координатами $\mathbf{r}$ (при выборе P в качестве начальной точки) в точку—$\mathbf{r}$. Все решетки Бравэ обладают симметрией инверсии относительно произвольной точки решетки (задача 1).

Любую операцию симметрии решетки Бравэ можно построить из трансляции $T_{\mathbf{R}}$ на вектор $\mathbf{R}$ решетки и жесткой операции, оставляющей неподвижной по крайней мере одну из точек решетки [1]). Это не столь очевидно. Например, *простая кубическая решетка* Бравэ переходит в себя при повороте на 90° вокруг оси ⟨100⟩, проходящей через центр кубической элементарной ячейки, в которой точки решетки размещены в восьми вершинах куба. Такая жесткая операция не оставляет неподвижной ни одну из точек решетки. Ее, однако, можно построить из трансляции на вектор решетки Бравэ и поворота вокруг определенной прямой, содержащей точки решетки, как это показано на фиг. 7.1. Подобное построение всегда возможно — это видно из следующих рассуждений.

Пусть имеется операция симметрии S, которая *не* оставляет неподвижной ни одну точку решетки. Предположим, она переводит начальную точку решетки $\mathbf{O}$ в точку $\mathbf{R}$. Рассмотрим теперь преобразование, получаемое в результате последовательного применения операции S и трансляции $T_{-\mathbf{R}}$ на вектор решетки — $\mathbf{R}$. Данная составная операция, которую мы обозначим как $T_{-\mathbf{R}}S$, также относится к числу операций симметрии решетки, однако она оставляет начальную точку неподвижной, поскольку операция S переносит начальную точку в точку $\mathbf{R}$, а затем операция $T_{-\mathbf{R}}$ возвращает $\mathbf{R}$ в начало решетки. Таким образом, операция $T_{-\mathbf{R}}S$ оставляет неподвижной хотя бы одну точку решетки (а именно ее начальную точку). Если, однако, после проведения операции $T_{-\mathbf{R}}S$ мы проделаем операцию $T_{\mathbf{R}}$, то результат будет эквивалентен выполнению одной операции S, поскольку заключительное применение операции $T_{\mathbf{R}}$ компенсирует предыдущее применение операции $T_{-\mathbf{R}}$. Поэтому операцию S можно построить из операции $T_{-\mathbf{R}}S$, оставляющей неподвижной одну точку, и операции $T_{\mathbf{R}}$, являющейся чистой трансляцией.

Итак, полная группа симметрии решетки Бравэ [2]) содержит лишь операции следующего вида:

1. Трансляции на векторы решетки Бравэ.
2. Операции, которые оставляют неподвижной некоторую точку решетки.
3. Операции, которые можно построить путем последовательного применения операций типа 1 и 2.

СЕМЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

При изучении операций симметрии, отличных от трансляционной, часто рассматривают не всю пространственную группу решетки Бравэ, а лишь те операции, которые оставляют неподвижной одну из ее точек (т. е. операции, относящиеся к указанной выше категории 2). Это подмножество полной группы симметрии решетки Бравэ называют *точечной группой* решетки Бравэ.

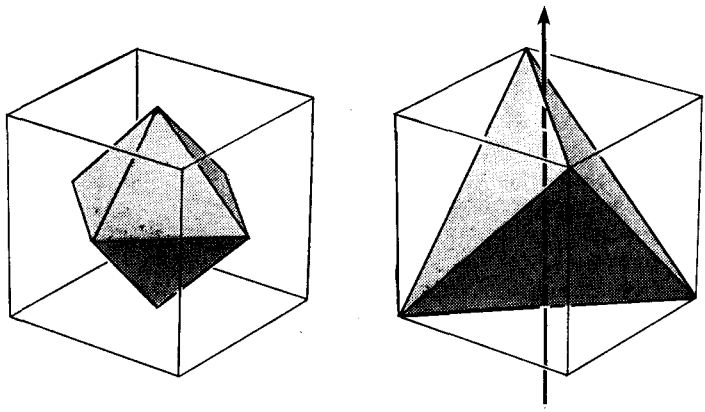
Существуют только семь различных точечных групп, которые может иметь решетка Бравэ [3]). Любая кристаллическая структура принадлежит к одной

---

[1]) Заметим, что трансляция на любой вектор решетки (кроме $\mathbf{O}$) не оставляет неподвижной ни одну точку.

[2]) Ниже мы увидим, что общая кристаллическая структура может иметь дополнительные операции симметрии, не относящиеся к типам 1, 2 или 3. Это «винтовые оси» и «плоскости скольжения».

[3]) Две точечные группы тождественны, если они содержат совершенно одинаковые операции. Например, множество всех операций симметрии куба тождественно множеству всех операций симметрии правильного октаэдра, как это легко можно увидеть, вписав соответствующим образом октаэдр в куб (фиг. 7.2, *а*). С другой стороны, группа симметрии куба не эквивалентна группе симметрии правильного тетраэдра. Куб имеет больше операций симметрии (фиг. 7.2, *б*).



Фиг. 7.2. *а* — всякая операция симметрии куба является также операцией симметрии правильного октаэдра, и наоборот, поэтому группа симметрии куба идентична группе октаэдра. *б* — не всякая операция симметрии куба является операцией симметрии правильного тетраэдра; например, поворот на 90° вокруг указанной вертикальной оси переводит в себя куб, но не тетраэдр.

из *семи кристаллических систем* в зависимости от того, какая из семи точечных групп является точечной группой лежащей в ее основе решетки Бравэ. Семь кристаллических систем перечислены в следующем разделе.

ЧЕТЫРНАДЦАТЬ РЕШЕТОК БРАВЭ

Если не ограничиваться точечными операциями и рассматривать полную группу симметрии решетки Бравэ, то оказывается, что решетка Бравэ может иметь одну из четырнадцати различных пространственных групп [1]). Следовательно, с точки зрения симметрии существует четырнадцать видов решеток Бравэ. Впервые их перечислил Франкгейм (1842 г.). Однако Франкгейм ошибся в подсчетах и сообщил о пятнадцати возможных решетках. Бравэ (1845 г.) первым провел правильный подсчет.

[1]) Эквивалентность двух пространственных групп решетки Бравэ — более тонкое понятие, чем эквивалентность двух точечных групп (хотя они оба и сводятся к понятию «изоморфизма» в абстрактной теории групп). Операции двух одинаковых пространственных групп могут все же отличаться в «несущественных» деталях, поэтому нельзя просто сказать, что две пространственные группы эквивалентны, если они содержат одни и те же операции. Например, две простые кубические решетки Бравэ с различными постоянными решетки a и a' принято считать имеющими одинаковые пространственные группы, несмотря на то, что в одном случае шаг трансляций равен a, а в другом a'. Сходным образом желательно было бы считать, что независимо от значения c/a, которое, очевидно, не влияет на полную симметрию структуры, пространственные группы всех простых гексагональных решеток Бравэ тождественны.

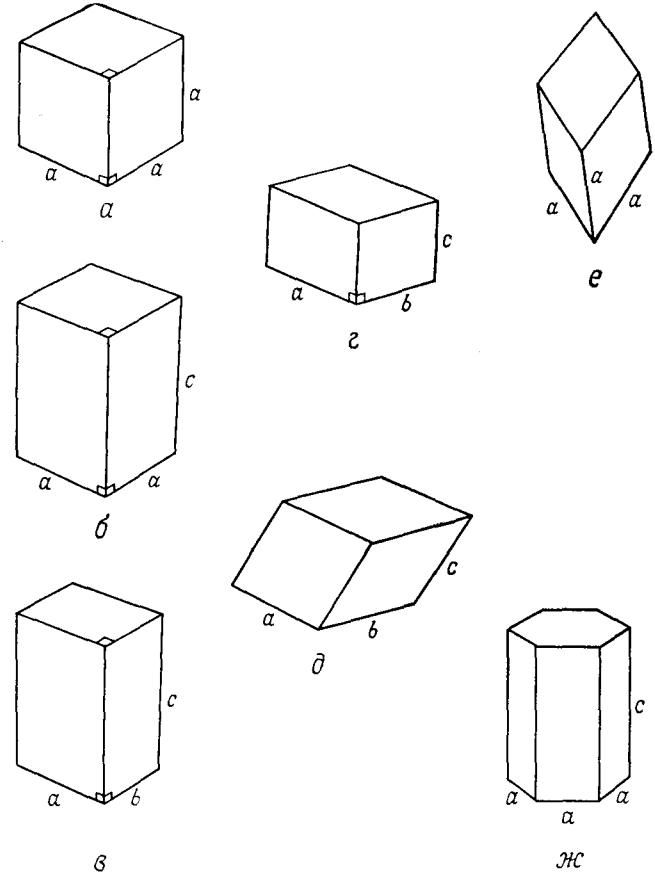
Чтобы подойти к решению этой проблемы, заметим, что в подобных задачах всегда можно путем непрерывной деформации перевести структуру заданного типа в другую структуру того же типа, не потеряв при этом ни одной из операций симметрии. Например, все время сохраняя простую кубическую симметрию, можно равномерно растянуть оси куба от a до a'. Сохраняя простую гексагональную симметрию, можно вытянуть (или сжать) c-ось (или a-ось). Следовательно, можно сказать, что две решетки Бравэ имеют одинаковую пространственную группу, если путем непрерывной трансформации удается преобразовать одну из них в другую таким образом, чтобы каждая операция симметрии первой решетки непрерывно трансформировалась в операцию симметрии второй из них, а во второй решетке нет ни одной дополнительной операции симметрии, которая не получалась бы так из операции симметрии первой решетки Бравэ.

ПЕРЕЧИСЛЕНИЕ СЕМИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ И ЧЕТЫРНАДЦАТИ РЕШЕТОК БРАВЭ

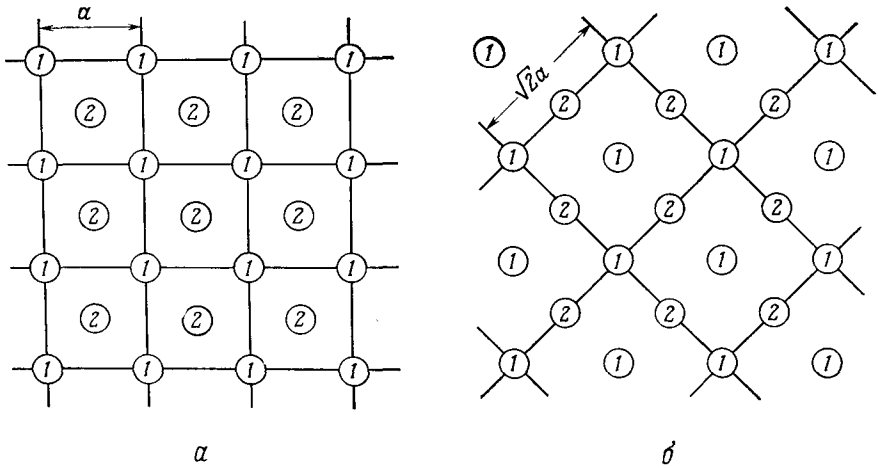
Ниже мы перечисляем все семь кристаллических систем, а также решетки Бравэ, принадлежащие каждой из них. Число решеток Бравэ в системе указано в скобках после названия системы.

***Кубическая система* (3).** Кубическая система содержит те решетки Бравэ, точечная группа которых совпадает с группой симметрии куба (фиг. 7.3, *а*). Три решетки Бравэ с неэквивалентными пространственными группами обладают кубической точечной группой: *простая кубическая*, *объемноцентрированная кубическая* и *гранецентрированная кубическая*. Все они были описаны в гл. 4.

***Тетрагональная система* (2).** Чтобы понизить симметрию куба, можно взять его за противоположные грани и вытянуть в прямую призму с квадратным основанием, но с высотой, не равной сторонам квадрата (фиг. 7.3, *б*). Группа симметрии такого объекта есть тетрагональная группа. Растягивая подобным образом простую кубическую решетку, можно получить *простую*



Фиг. 7.3. Объекты с симметриями точечных групп решеток Бравэ, принадлежащих семи кристаллическим системам: кубической (*а*), тетрагональной (*б*), ромбической (*в*), моноклинной (*г*), триклинной (*д*), тригональной (*е*), гексагональной (*ж*).



Фиг. 7.4. Два способа представления центрированной тетрагональной решетки Бравэ (вид вдоль c-оси).

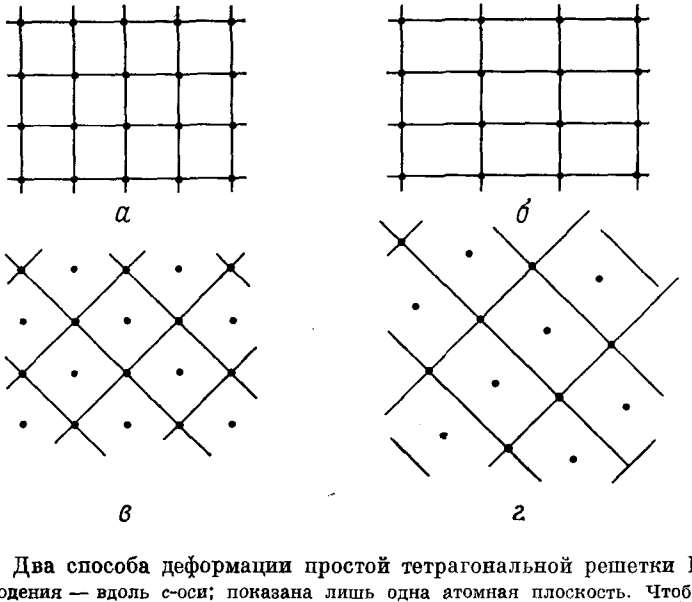
Точки, обозначенные цифрами 1, лежат в атомной плоскости, перпендикулярной c-оси, а точки, обозначенные цифрами 2,— в параллельной плоскости, отстоящей от первой на расстояние $c/2$. Если точки 1 соединить так, чтобы они образовывали простую квадратную сетку ($а$), то видно, что центрированная тетрагональная решетка получается при искажении о. ц. к. решетки. Можно также считать, что точки 1 лежат в узлах центрированной квадратной сетки ($б$); тогда становится понятным, что центрированную тетрагональную решетку можно получить и путем искажения г. ц. к. решетки.

тетрагональную решетку Бравэ. Последняя определяется как решетка Бравэ, порождаемая тройкой взаимно перпендикулярных основных векторов, из которых лишь два имеют равную длину. Третью ось называют c-осью. Растягивая аналогичным образом объемноцентрированную и гранецентрированную кубические решетки, удается получить лишь одну решетку тетрагональной системы — *центрированную тетрагональную.*

Чтобы убедиться, что объемноцентрированная и гранецентрированная тетрагональные решетки не отличаются друг от друга, рассмотрим фиг. 7.4, $а$, где изображена центрированная тетрагональная решетка Бравэ, если смотреть на нее вдоль c-оси. Точки 2 лежат в плоскости решетки, отстоящей на расстояние $c/2$ от плоскости решетки, содержащей точки 1. Если $c = a$, то эта структура представляет собой о. ц. к. решетку, если же c имеет произвольную величину, то ее, очевидно, можно рассматривать как результат растяжения о. ц. к. решетки вдоль c-оси. Однако в точности ту же самую решетку при взгляде вдоль той же c-оси можно изобразить так, как показано на фиг. 7.4, $б$, считая атомные плоскости центрированными квадратными сетками со стороной, равной $a' = \sqrt{2}a$. Если $c = a'/2 = a/\sqrt{2}$, то эта структура есть просто г. ц. к. решетка Бравэ. При произвольном c ее можно рассматривать как результат растяжения г. ц. к. решетки вдоль c-оси.

Иначе говоря, как г. ц. к., так и о. ц. к. решетки представляют собой частные случаи центрированной тетрагональной решетки. Они возникают лишь при определенном значении отношения c/a, при котором имеет место дополнительная симметрия. Происхождение такой симметрии легче всего понять, представив решетку так, как это показано на фиг. 7.4, $а$ (о. ц. к.) или на фиг. 7.4, $б$ (г. ц. к.).

Ромбическая система (4). Переходя к менее симметричным деформациям куба, мы можем понизить тетрагональную симметрию, преобразовав



Фиг. 7.5. Два способа деформации простой тетрагональной решетки Бравэ.
Направление наблюдения — вдоль c-оси; показана лишь одна атомная плоскость. Чтобы подчеркнуть, что точки в этой плоскости образуют простую квадратную сетку, они соединены линиями (*а*). При растяжении таких сеток в направлении одной из сторон получается система наложенных друг на друга прямоугольных сеток (*б*), т. е. простая ромбическая решетка Бравэ. На схеме *в* линии проведены другим образом, чтобы подчеркнуть, что ту же самую сетку точек, изображенную на схеме *а*, можно рассматривать как центрированную квадратную сетку. При растяжении таких сеток в направлении одной из сторон [т. е. вдоль диагонали квадратной сетки (*а*)] получаются наложенные друг на друга центрированные прямоугольные сетки (*г*). Они образуют базоцентрированную ромбическую решетку Бравэ.

в прямоугольники квадратные грани объекта, показанного на фиг. 7.3, *б*. В результате получается объект с тремя взаимно перпендикулярными ребрами неравной длины (фиг. 7.3, *в*), группу симметрии которого называют ромбической. Вытягивая простую тетрагональную решетку вдоль одной из a-осей (фиг. 7.5, *а* и *б*), мы приходим к *простой ромбической* решетке Бравэ. Если, однако, простую тетрагональную решетку растянуть вдоль диагонали квадрата основания (фиг. 7.5, *в* и *г*), то получится вторая решетка Бравэ с ромбической точечной группой симметрии, называемая *базоцентрированной ромбической*.

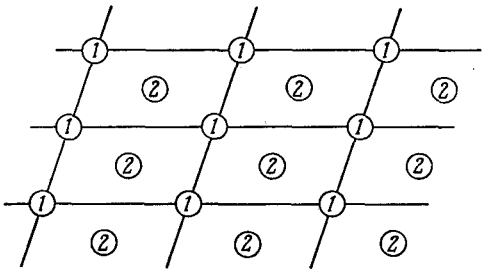
Поступая таким же образом, можно понизить двумя способами точечную симметрию центрированной тетрагональной решетки, превратив ее в ромбическую. Растягивая ее вдоль одной из параллельных прямых, проведенных на фиг. 7.4, *а*, мы получим *объемноцентрированную ромбическую* решетку Бравэ, тогда как растяжение вдоль одной из параллельных прямых на фиг. 7.4, *б* дает *гранецентрированную ромбическую* решетку.

Этими четырьмя решетками Бравэ полностью исчерпывается ромбическая система.

***Моноклинная система* (2).** Ромбическую симметрию можно понизить, превратив прямоугольные грани, перпендикулярные c-оси на фиг. 7.3, *в*, в произвольные параллелограммы. Получающийся объект (фиг. 7.3, *г*) имеет моноклинную группу симметрии. Искажая таким образом простую ромбическую решетку, мы получаем *простую моноклинную* решетку Бравэ, не имеющую никаких других элементов симметрии, помимо возникающих из-за того, что такая решетка порождается тройкой основных векторов, один из которых перпендикулярен плоскости, где лежат два других. Искажая аналогичным образом

базоцентрированную ромбическую решетку Бравэ, мы тоже получаем простую *моноклинную пространственную группу*. Однако если исказить подобным образом гранецентрированную или объемноцентрированную ромбические решетки Бравэ, то в результате возникнет *центрированная моноклинная* решетка Бравэ (фиг. 7.6).

Заметим, что двум тетрагональным решеткам Бравэ соответствуют две моноклинные решетки. Удвоение числа решеток в ромбическом случае связано с тем, что прямоугольная и центрированная прямоугольная сетки имеют различные двумерные группы симметрии, тогда как группы симметрии квадратной и центрированной квадратной сеток совпадают, как и группы симметрии сетки параллелограммов и центрированной сетки параллелограммов.



Фиг. 7.6. Центрированная моноклинная решетка Бравэ при наблюдении вдоль *c*-оси.

Точки, обозначенные цифрами 1, лежат в атомной плоскости, перпендикулярной *c*-оси. Точки, обозначенные цифрами 2, лежат в параллельной плоскости, расположенной на расстоянии *c*/2 от первой; эти точки находятся прямо над центрами параллелограммов, образованных точками 1.

Триклинная система (1). Искажение куба завершится, если наклонить *c*-ось на фиг. 7.3, *г* так, чтобы она более не была перпендикулярна двум другим осям. Получающийся в результате объект изображен на фиг. 7.3, *д*; он не должен удовлетворять никаким ограничениям, кроме требования параллельности противоположных граней. Искажая таким путем любую из моноклинных решеток Бравэ, можно построить *триклинную* решетку Бравэ. Эта решетка Бравэ порождается тройкой основных векторов, не связанных какими-либо соотношениями, следовательно, она представляет собой решетку Бравэ с минимальной симметрией. Все же триклинная группа не является группой объекта без всякой симметрии, поскольку решетка Бравэ всегда инвариантна относительно инверсии с центром в любой точке решетки. Это, однако, единственная симметрия, требуемая общим определением решетки Бравэ, а следовательно, единственная операция, входящая в триклинную точечную группу [1]).

Исказив таким образом куб, мы получили двенадцать из четырнадцати решеток Бравэ и пять из семи кристаллических систем. Чтобы найти тринадцатую и шестую, вернемся к исходному кубу и исказим его несколько иным способом.

Тригональная система (1). Тригональная точечная группа описывает симметрию объекта, который получается, если растянуть куб вдоль объемной диагонали (фиг. 7.3, *е*). В результате такого искажения любой из трех кубических решеток Бравэ возникает *ромбоэдрическая* (или *тригональная*) решетка Бравэ. Она порождается тремя основными векторами равной длины, образующими равные углы друг с другом [2]).

Наконец, последняя из систем не имеет отношения к кубу.

Гексагональная система (1). Гексагональная точечная группа есть группа симметрии правильной шестиугольной призмы (фиг. 7.3, *ж*). *Простая гексагональная* решетка Бравэ (описанная в гл. 4) имеет гексагональную точеч-

---

[1]) Помимо тождественной операции (оставляющей все точки решетки на своих местах, которую всегда учитывают наравне с другими элементами группы симметрии.

[2]) При особых значениях этого угла могут появляться дополнительные элементы симметрии. Тогда решетка в действительности относится к одному из трех кубических типов. См., например, задачу 2, п. «а».

ную группу и является единственной решеткой Бравэ в гексагональной системе [1]).

Описанные выше семь кристаллических систем и четырнадцать решеток Бравэ исчерпывают все возможные случаи. Это далеко не очевидно (иначе мы называли бы теперь эти решетки решетками Франкгейма). С практической точки зрения, однако, совершенно не обязательно понимать, почему существуют только перечисленные случаи. Достаточно знать, почему возникают такие категории и каковы они.

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ТОЧЕЧНЫЕ ГРУППЫ И ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ГРУППЫ

Опишем теперь результаты аналогичного анализа, проведенного не для решеток Бравэ, а для произвольных кристаллических структур. Обратимся к структурам, которые получаются, если произвольный объект подвергнуть трансляциям, образующим решетку Бравэ, и попытаемся классифицировать группы симметрии таких структур. Они зависят как от симметрии объекта, так и от симметрии решетки Бравэ. Поскольку мы теперь не требуем, чтобы объекты имели максимальную (т. е. сферическую) симметрию, число групп симметрии значительно возрастает: существует 230 различных групп симметрии решеток с базисами — 230 *пространственных групп*. (Сравните это с четырнадцатью пространственными группами, которые возникают, когда наложено условие полной симметрии базиса.)

Таблица 7.1

Точечные и пространственные группы решеток Бравэ и кристаллических структур

	Решетка Бравэ (сферически-симметричный базис)	Кристаллическая структура (базис произвольной симметрии)
Число точечных групп	7 (7 кристаллических систем)	32 (32 кристаллографические точечные группы)
Число пространственных групп	14 (14 решеток Бравэ)	230 (230 пространственных групп)

Точечные группы, возможные для произвольной кристаллической структуры, также все перечислены. Они описывают операции симметрии, переводящие кристаллическую структуру в саму себя и оставляющие при этом неподвижной одну из ее точек, т. е. нетрансляционные элементы симметрии. Кристаллическая структура может иметь тридцать две различные точечные группы; их называют *тридцатью двумя кристаллографическими точечными группами*. (Сравните это с семью точечными группами, которые получаются при требовании полной симметрии базиса.)

Числа различных групп сопоставляются в табл. 7.1.

[1]) Если попытаться построить новые решетки Бравэ путем искажения простой гексагональной решетки, то легко обнаружить, что изменение угла между двумя основными векторами равной длины, перпендикулярными c-оси, дает базоцентрированную ромбическую решетку, изменение и угла и длины векторов приводит к моноклинной решетке, а отклонение c-оси от перпендикуляра дает в общем случае триклинную решетку.

Тридцать две кристаллографические точечные группы можно построить из семи точечных групп решетки Бравэ, рассматривая систематически все возможные способы понижения симметрии объектов на фиг. 7.3, описываемых этими группами.

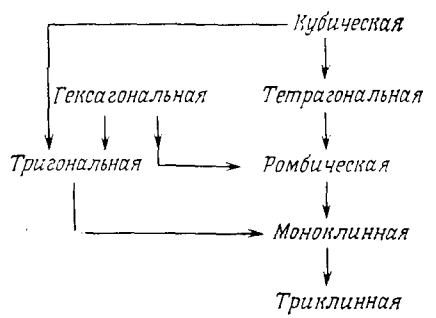
Построение дает двадцать пять новых групп. Каждая из них связана с одной из семи кристаллических систем в соответствии со следующим правилом. Любая группа, построенная путем понижения симметрии объекта, описываемого некоторой кристаллической системой, продолжает принадлежать этой системе до тех пор, пока симметрия не понизится настолько, что все оставшиеся операции симметрии объекта могут быть найдены также и в менее симметричной кристаллической системе; когда это происходит, группу симметрии объекта относят к менее симметричной системе. Следовательно, кристаллографическая точечная группа принадлежит к кристаллической системе, обладающей наименьшей симметрией из семи точечных групп решетки Бравэ, содержащих в себе все операции симметрии данной кристаллографической группы [1]).

Объекты с симметрией пяти кристаллографических точечных групп, относящихся к кубической системе, изображены в табл. 7.2. Объекты с симметрией двадцати семи некубических кристаллографических групп показаны в табл. 7.3.

Кристаллографические точечные группы могут содержать операции симметрии следующего вида.

1. Повороты на угол, кратный $2\pi/n$, вокруг некоторой оси. Такую ось называют осью n-го порядка. Легко показать (задача 6), что решетка Бравэ

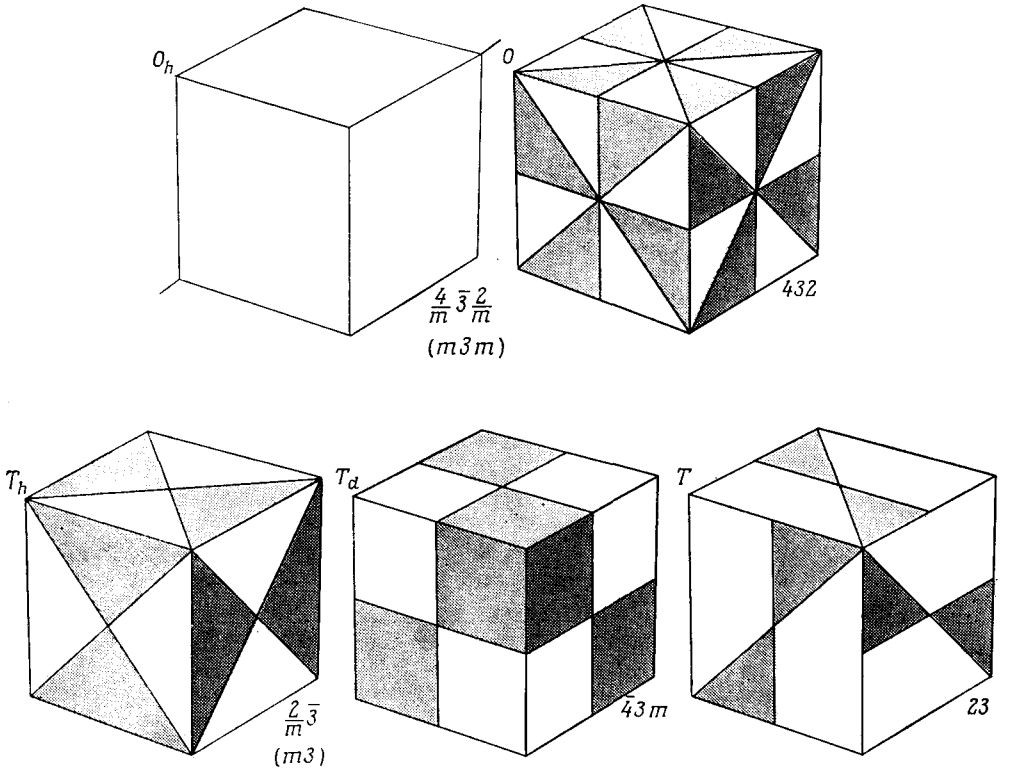
[1]) Понятие иерархии симметрий кристаллических систем требует некоторого разъяснения. На фиг. 7.7 каждая из кристаллических систем обладает более высокой симметрией по сравнению с теми, которых можно достигнуть, двигаясь от нее по направлению стрелок. Иначе говоря, соответствующая точечная группа решетки Бравэ не содержит операций, не имевшихся в группах, из которых ее можно достигнуть. На первый взгляд такая схема неоднозначна, поскольку четыре пары: кубическая — гексагональная, тетрагональная — гексагональная, тетрагональная и тригональная — ромбическая — тригональная системы — не соединены стрелками. Поэтому, казалось бы, можно представить себе объект, все операции симметрии которого принадлежат как к тетрагональной, так и к тригональной группе, но не к группе, лежащей ниже их обеих. Про группу симметрии подобного объекта можно было бы сказать, что она принадлежит сразу тетрагональной и тригональной системам, поскольку для нее нет однозначной системы с более низкой симметрией. Оказывается, однако, что как в этом, так и в трех других неоднозначных случаях все элементы симметрии, общие двум группам из пары, принадлежат группе, находящейся ниже их обеих в иерархии. (Например, любой элемент, общий для тетрагональной и тригональной групп, принадлежит также моноклинной группе.) Поэтому всегда существует только одна-единственная группа с низшей симметрией.



Фиг. 7.7. Иерархия симметрий для семи кристаллических систем.
Каждая точечная группа решетки Бравэ содержит в себе все другие группы, которых можно достичь, двигаясь в направлении стрелок.

Таблица 7.2

Объекты с симметрией пяти кубических кристаллографических точечных групп [a])



[a]) Слева от каждого объекта указано обозначение Шенфлиса для его группы симметрии, а справа — международное обозначение. Неизображенные здесь грани можно представить, учитывая, что для всех пяти объектов поворот на 120° вокруг пространственной диагонали куба является операцией симметрии. (Такая ось показана для незаштрихованного куба.)

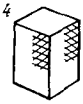
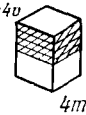
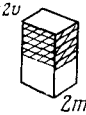
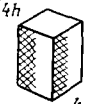
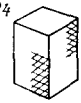
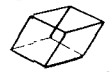
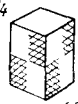
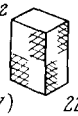
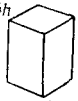
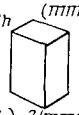
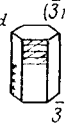
может иметь только оси 2-, 3-, 4- и 6-го порядка. Поскольку кристаллографические точечные группы содержатся в точечных группах решеток Бравэ, они также могут иметь лишь оси этого порядка.

2. Повороты с отражениями. Даже если поворот на угол $2\pi/n$ не является элементом симметрии, иногда такой поворот с последующим отражением в плоскости, перпендикулярной его оси, может принадлежать группе симметрии. Тогда подобную ось называют зеркально-поворотной осью n-го порядка. Например, группы S_6 и S_4 (см. табл. 7.3) имеют зеркально-поворотные оси 6-го и 4-го порядка.

3. Повороты с инверсией. Аналогично иногда поворот на угол $2\pi/n$ с последующей инверсией относительно точки, лежащей на оси поворота, оказывается элементом симметрии, хотя сам такой поворот им не является. Тогда эту ось называют инверсионной осью n-го порядка. Ось в группе S_4 (см. табл. 7.3) представляет собой, например, также и инверсионную ось 4-го порядка. Ось в группе S_6 является, однако, лишь инверсионной осью 3-го порядка.

Таблица 7.3

Некубические кристаллографические точечные группы [а])

Классы Шенфлиса	*Гексагональная*	*Тетрагональная*	*Тригональная*	*Ромбическая*	*Моноклинная*	*Триклинная*	*Классы международн. системы*
C_n	C_6  6	C_4  4	C_3  3		C_2  2	C_1  1	n
C_{nv}	C_{6v}  6mm	C_{4v}  4mm	C_{3v}  3m	C_{2v}  2mm			nmm (n-четное) nm (n-нечетное)
C_{nh}	C_{6h}  6/m	C_{4h}  4/m			C_{2h}  2/m		n/m
	C_{3h}  $\bar{6}$				C_{1h} ($\bar{2}$)  m		$\bar{n}$
S_n		S_4  $\bar{4}$	S_6  (C_{3i}) $\bar{3}$			S_2  (C_i) $\bar{1}$	
D_n	D_6  622	D_4  422	D_3  32	D_2  (V) 222			$n22$ (n-четное) $n2$ (n-нечетное)
D_{nh}	D_{6h}  6/mmm	D_{4h}  4/mmm		D_{2h} (mmm)  (V_h) 2/mmm			$\frac{n}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$ (n/mmm)
	D_{3h}  $\bar{6}2m$						$\bar{n}2m$ (n-четное)
D_{nd}		D_{2d}  (V_d) 42m	D_{3d} ($\bar{3}m$)  $\bar{3}\frac{2}{m}$				$\bar{n}\frac{2}{m}$ (n-нечетное)

[а]) Неизображенные грани можно представить, поворачивая объекты вокруг оси n-го порядка, которая всегда вертикальна. Обозначение Шенфлиса для группы дано слева от ее характерного объекта, а международное обозначение – справа. Группы распределены по вертикальным столбцам в соответствии с их кристаллической системой и по горизонтальным рядам – в соответствии с их типом в международной системе обозначений или в системе Шенфлиса. Обратите внимание, что группы распределяются по классам Шенфлиса (указаным с левой стороны таблицы) несколько иным образом, чем по классам международной системы обозначений (приведенным с правой стороны таблицы). В большинстве случаев (но не всегда) характерные объекты получены путем понижения симметрии объектов на фиг. 7.3, где представлены кристаллические системы (точечные группы Бравэ). Для понижения симметрии их грани штриховались соответствующим образом. Исключения составляют тригональные и две гексагональные группы, для которых выбраны объекты другой формы, чтобы подчеркнуть аналогию между объектами, относящимися к одному классу Шенфлиса (т. е. стоящими в одном горизонтальном ряду). По поводу представления тригональных групп с помощью штриховки объекта на фиг. 7.3, *ж* см. задачу 4.

4. Отражения. Отражение переводит каждую точку в ее зеркальное изображение относительно некоторой плоскости, называемой зеркальной.

5. Инверсии. При инверсии имеется всего одна неподвижная точка. Если эту точку взять за начало отсчета, то любая другая точка **r** переходит в **—r.**

ОБОЗНАЧЕНИЯ ТОЧЕЧНЫХ ГРУПП

Широко используются две системы обозначений — международная и предложенная Шенфлисом. Обе они приведены в табл. 7.2 и 7.3.

Обозначения Шенфлиса для некубических кристаллографических точечных групп. Как уже говорилось, горизонтальные ряды табл. 7.3 соответствуют указанным слева обозначениям Шенфлиса. Поясним эти обозначения [1]).

C_n: группы содержат только ось n-го порядка.

C_{nv}: кроме оси n-го порядка, группы имеют зеркальную плоскость, содержащую ось вращения, плюс такое число дополнительных зеркальных плоскостей, которого требует существование оси n-го порядка.

C_{nh}: кроме оси n-го порядка, группы содержат зеркальную плоскость, перпендикулярную этой оси.

S_n: группы содержат только зеркально-поворотную ось n-го порядка.

D_n: кроме оси n-го порядка, группы содержат ось 2-го порядка, перпендикулярную оси n-го порядка, плюс такое число дополнительных осей 2-го порядка, которого требует существование оси n-го порядка.

D_{nh}: эти (наиболее симметричные) группы содержат все элементы групп D_n плюс зеркальную плоскость, перпендикулярную оси n-го порядка

D_{nd}: группы содержат все элементы групп D_n плюс зеркальные плоскости, содержащие ось n-го порядка и делящие пополам углы между осями 2-го порядка.

Рекомендуем читателю самостоятельно убедиться в том, что приведенные в табл. 7.3 объекты действительно обладают симметрией, требуемой их обозначениями Шенфлиса.

Международные обозначения для некубических кристаллографических точечных групп. Ряды в табл. 7.3 сгруппированы также в соответствии с указанными справа международными обозначениями. Три символа, используемых в международных обозначениях, совпадают по смыслу с обозначениями Шенфлиса:

n совпадает с C_n.

nmm совпадает с C_{nv}. Два символа m указывают на наличие двух различных типов зеркальных (mirror) плоскостей, содержащих ось n-го порядка. Чтобы их представить, следует обратиться к изображениям объектов, принадлежащих группам 6 mm, $4mm$ и $2mm$. Они показывают, что ось $2j$-го порядка переводит вертикальную зеркальную плоскость в j зеркальных плоскостей, но при этом автоматически возникает еще j других плоскостей, которые делят пополам углы между смежными плоскостями в первом наборе. Ось $(2j + 1)$-го порядка, однако, переводит зеркальную плоскость в $2j + 1$ эквивалентных плоскостей, в связи с чем группу C_{3v} обозначают [2]) лишь как $3m$.

[1]) C означает «циклическая» (cyclic), D —«двусторонняя» (dihedral) и S —«зеркальная» (Spiegel). Нижние индексы h, v и d означают соответственно «горизонтальная» (horizontal), «вертикальная» (vertical) и «диагональная» (diagonal); они указывают на расположение зеркальных плоскостей по отношению к оси n-го порядка, которая считается направленной вертикально. («Диагональные» плоскости в группах D_{nd} являются вертикальными и делят пополам углы между осями 2-го порядка.)

[2]) Подчеркивая различие между осями четного и нечетного порядка, международная система обозначений в отличие от обозначений Шенфлиса рассматривает ось 3-го порядка как особый случай.

$n22$ совпадает с D_n. В этом случае справедливы те же рассуждения, что и для класса ntm, но теперь мы имеем перпендикулярные оси 2-го порядка, а не вертикальные зеркальные плоскости.

Приведем теперь другие классы международных обозначений и их связь с классами обозначений Шенфлиса.

n/m совпадает с группой C_{nh}, однако имеется следующее *различие*: в международной системе предпочитают считать, что группа C_{3h} содержит инверсионную ось 6-го порядка, поэтому ее обозначают $\bar{6}$ (см. следующий класс). Отметим также, что группу C_{1h} обозначают просто как m, а не как $1/m$.

$\bar{n}$ есть группа с инверсионной осью n-го порядка. Она содержит группу C_{3h}, скрывающуюся под обозначением $\bar{6}$. Она содержит также группу S_4, которая чудесным образом переходит в $\bar{4}$. Однако S_6 превращается в $\bar{3}$, а S_2 — в $\bar{1}$ из-за различия между зеркально-поворотной осью и инверсионной осью.

$\frac{n}{m}\frac{2}{m}\frac{2}{m}$, или кратко n/mmm, совпадает с классом D_{nh} со следующим *различием*: в международной системе предпочитают считать, что группа D_{3h} содержит инверсионную ось 6-го порядка, и обозначать эту группу как $\bar{6}2m$ (см. следующий класс; отметим аналогию с исключением группы C_{3h} из n/m и переходом ее в $\bar{n}$). Заметим также, что обозначение $2/mmm$ обычно еще более сокращают и записывают как mmm. В своей полной, несокращенной форме международные обозначения этих групп должны напоминать нам, что группу D_{nh} можно считать состоящей из оси n-го порядка с перпендикулярной ей зеркальной плоскостью; кроме того, ось n-го порядка украшена двумя наборами перпендикулярных ей осей 2-го порядка, каждая из которых обладает своей собственной зеркальной плоскостью.

$\bar{n}2m$ совпадает с D_{nd}, *за исключением* того, что в этот класс под обозначением $\bar{6}2m$ входит группа D_{3h}. Обозначение должно напоминать о наличии инверсионной оси n-го порядка с перпендикулярной ей осью 2-го порядка и о наличии вертикальной зеркальной плоскости. Случай $n = 3$ вновь является исключением. Его полное обозначение есть $\bar{3}\frac{2}{m}$ (или кратко $\bar{3}m$) — оно подчеркивает тот факт, что в этом случае вертикальная зеркальная плоскость перпендикулярна оси 2-го порядка.

Обозначения кубических кристаллографических точечных групп. Международные обозначения и обозначения Шенфлиса для пяти кубических групп приведены в табл. 7.2. Группа O_h есть полная группа симметрии куба (или октаэдра — отсюда O), включая несобственные операции [1]), допускаемые горизонтальной (horizontal) зеркальной плоскостью (h). Группа O представляет собой группу куба (или октаэдра), не содержащую несобственных операций; T_d есть полная группа симметрии правильного тетраэдра, включая все несобственные операции; T — группа правильного тетраэдра без несобственных операций; T_h получается, если к T добавить операцию инверсии.

Международные обозначения для кубических групп более удобны, чем обозначения других кристаллографических точечных групп, поскольку в качестве второго символа они содержат цифру 3, которая указывает на присутствие во всех кубических группах оси вращения 3-го порядка.

---

[1]) Любая операция, которая переводит правосторонний объект в левосторонний, называется *несобственной*. Все остальные операции — собственные. Несобственными являются операции, содержащие нечетное число инверсий или зеркальных отражений.

230 ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ГРУПП

К счастью, мы не будем долго говорить о 230 пространственных группах; отметим лишь, что их число больше, чем можно было бы ожидать. Для каждой кристаллической системы можно построить кристаллическую структуру с иной пространственной группой, помещая объект с симметрией каждой из точечных групп этой системы в каждую из решеток Бравэ системы. Таким способом, однако, удается получить лишь 61 пространственную группу, как это видно из табл. 7.4.

Таблица 7.4

Перечисление простых пространственных групп

Система	Число точечных групп	Число решеток Бравэ	Произведение
Кубическая	5	3	15
Тетрагональная	7	2	14
Ромбическая	3	4	12
Моноклинная	3	2	6
Триклинная	2	1	2
Гексагональная	7	1	7
Тригональная	5	1	5
Всего	32	14	61

Мы можем дополнительно насчитать еще пять групп, замечая, что объект с тригональной симметрией, будучи помещен в гексагональную решетку Бравэ, дает еще не учтенную нами пространственную группу [1]). Другие семь групп

[1]) Хотя тригональная точечная группа содержится в гексагональной, тригональную решетку Бравэ нельзя получить из простой гексагональной путем бесконечно малого искажения (в отличие от всех других пар систем, соединенных стрелками в иерархии симметрий на фиг. 7.7). Тригональная точечная группа содержится в гексагональной точечной группе, поскольку тригональную решетку Бравэ можно рассматривать как простую гексагональную с трехточечным базисом, образуемым точками

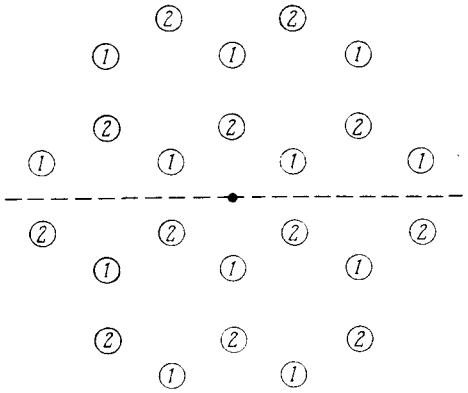
$$0;\ \frac{1}{3}\mathbf{a}_1,\quad \frac{1}{3}\mathbf{a}_2,\quad \frac{1}{3}\mathbf{c}\quad \text{и}\quad \frac{2}{3}\mathbf{a}_1,\quad \frac{2}{3}\mathbf{a}_2,\quad \frac{2}{3}\mathbf{c}.$$

В результате, помещая базис с тригональной точечной группой в гексагональную решетку Бравэ, мы получаем новую пространственную группу, отличающуюся от той, которую мы имели бы, если бы тот же базис был помещен в тригональную решетку. Это не справедливо ни в каком другом случае. Например, поместив базис с тетрагональной симметрией в простую кубическую решетку, мы получим точно ту же пространственную группу, которую имели бы, поместив его в простую тетрагональную решетку (при условии, что не выполняется какого-либо специального соотношения между размерами этого объекта и длиной c-оси). Физически это отражается в том, что существуют кристаллы, имеющие тригональные базисы в гексагональных решетках Бравэ, но не существует кристаллов с тетрагональными базисами в кубических решетках Бравэ. В последнем случае только по чистой случайности длины c-оси и a-осей могут быть равными (и соответственно решетка остаться кубической). Наоборот, простую гексагональную решетку нельзя перевести в тригональную путем непрерывного искажения, поэтому она может сохранять свою простую гексагональную форму даже при наличии базиса, имеющего всего лишь тригональную симметрию.

Поскольку тригональные точечные группы могут характеризовать кристаллическую структуру с гексагональной решеткой Бравэ, кристаллографы иногда утверждают, что имеется всего шесть кристаллических систем. Это происходит потому, что в кристаллографии большее внимание уделяется точечным, а не трансляционным элементам симметрии. Однако если рассматривать точечные группы решетки Бравэ, то несомненно, существуют семь кристаллических систем: точечные группы D_{3d} и D_{6h} обе являются точечными группами решетки Бравэ и не эквивалентны.

возникают в тех случаях, когда объект с симметрией данной точечной группы может быть ориентирован в решетке Бравэ несколькими различными способами, из-за чего появляется несколько пространственных групп. Все 73 такие пространственные группы называют *симморфными*.

Большинство пространственных групп *несимморфны* и содержат операции, которые не могут быть построены из трансляций, образующих решетку Бравэ, и операций точечных групп. Для наличия подобных добавочных операций необходимо существование каких-либо определенных соотношений между размерами базиса и периодами решетки Бравэ. Когда размеры базиса находятся в определенном соотношении с длинами основных векторов решетки, могут появляться два новых типа операций.



Фиг. 7.8. Гексагональная плотноупакованная структура при наблюдении вдоль *c*-оси.

Атомные плоскости, перпендикулярные *c*-оси, находятся на расстоянии $c/2$ друг от друга и содержат поочередно точки типа 1 и точки типа 2. Прямая, параллельная *c*-оси и проходящая через черную точку в центре фигуры, является винтовой осью: изображенная структура инвариантна относительно параллельного переноса (трансляции) на $c/2$ вдоль этой оси с последующим поворотом на 60° (но не инвариантна в отношении такого поворота или трансляции по отдельности). Плоскость, параллельная *c*-оси и пересекающая чертеж по пунктирной линии, является плоскостью скольжения: структура инвариантна относительно параллельного переноса на $c/2$ вдоль *c*-оси с последующим отражением в плоскости скольжения (но не инвариантна относительно такого переноса или отражения по отдельности).

1. Винтовые оси. Кристаллическая структура с винтовой осью переходит в саму себя при трансляции на вектор, не принадлежащий решетке Бравэ, с последующим поворотом вокруг оси, вдоль которой производилась трансляция.

2. Плоскости скольжения. Кристаллическая структура с плоскостью скольжения переходит в саму себя при трансляции на вектор, не принадлежащий решетке Бравэ, с последующим отражением в плоскости, содержащей этот вектор.

Как показано на фиг. 7.8, гексагональная плотноупакованная структура инвариантна относительно этих двух типов операций. Последнее происходит только потому, что расстояние между двумя точками базиса вдоль *c*-оси в точности равно здесь половине расстояния между плоскостями решетки.

Как международную систему, так и систему Шенфлиса, которые применяются для обозначения пространственных групп в тех редких случаях, когда это необходимо, можно найти, например, в книге Бюргера [1].

ПРИМЕРЫ СРЕДИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

В гл. 4 были перечислены химические элементы, имеющие г. ц. к., о. ц. к. и г. п. у. структуры, а также структуру типа алмаза. Более 70% всех элементов относится к этим четырем классам. Остающиеся элементы обладают самыми различными кристаллическими структурами, в основном с полиатомными элементарными ячейками, которые иногда бывают довольно сложными. В заключение настоящей главы в табл. 7.5—7.7 мы перечисляем ряд других примеров. Данные взяты из справочника Уикоффа [2] и соответствуют комнатной температуре и нормальному атмосферному давлению, если не оговорено иное.

Таблица 7.5

Элементы с ромбоэдрическими (тригональными) решетками Бравэ [а]

Элемент	a, Å	θ	Число атомов в элементарной ячейке	Базис
Hg (5 К)	2,99	70°45′	**1**	$x=0$
As	4,13	54°10′	**2**	$x=\pm 0{,}226$
Sb	4,51	57°6′	2	$x=\pm 0{,}233$
Bi	4,75	57°14′	2	$x=\pm 0{,}237$
Sm	9,00	23°13′	3	$x=0, \pm 0{,}222$

[а]) Здесь a — длина основных векторов, θ — угол между любыми двумя из них. Во всех случаях выражение, связывающее координаты точек базиса с векторами, имеет вид $x\,(\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2+\mathbf{a}_3)$. Отметим (см. задачу 2, п. «б»), что решетки мышьяка, сурьмы и висмута очень близки к простой кубической решетке и получаются из нее путем растяжения вдоль пространственной диагонали.

Таблица 7.6

Элементы с тетрагональными решетками Бравэ [а]

Элемент	a, Å	c, Å	Базис
In	4,59	4,94	В гранецентрированных позициях условной ячейки
Sn (белое)	5,82	3,17	В точках с координатами 000, $0\frac{1}{2}\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}0\frac{3}{4}$, $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ по отношению к осям условной ячейки

[а]) Два перпендикулярных основных вектора имеют длину a, длина третьего вектора, перпендикулярного им, равна c. Оба элемента имеют центрированную тетрагональную решетку Бравэ. индий с одноатомным, а белое олово с двухатомным базисами. Однако обычно для их описания используют простую тетрагональную решетку Бравэ с базисом. Условную ячейку для индия выбирают таким образом, чтобы подчеркнуть, что он имеет слегка деформированную (вдоль ребра куба) г. ц. к. структуру. Структуру белого олова можно рассматривать как структуру типа алмаза, сжатую вдоль одной из осей куба.

Таблица 7.7

Элементы с ромбическими решетками Бравэ [а]

Элемент	a, Å	b, Å	c, Å
Ga	4,511	4,517	7,645
P (черный)	3,31	4,38	10,50
Cl (113 К)	6,24	8,26	4,48
Br (123 К)	6,67	8,72	4,48
I	7,27	9,79	4,79
S (ромбическая)	10,47	12,87	24,49

[а]) Длины трех взаимно перпендикулярных основных векторов равны a, b и c. Структура ромбической серы весьма сложна — ее элементарная ячейка содержит 128 атомов. Другие структуры можно описать, используя элементарную ячейку с восемью атомами. Более подробную информацию читатель может найти в справочнике [2].

ЗАДАЧИ

1. а) Докажите, что любая решетка Бравэ обладает симметрией инверсии по отношению к любой точке решетки. (*Указание.* Представьте трансляции решетки в виде линейных комбинаций основных векторов с целочисленными коэффициентами.)

б) Докажите, что структура типа алмаза инвариантна относительно инверсии с центром в точке, являющейся серединой любой связи между ближайшими соседями.

в) Покажите, что структура типа алмаза не инварианта относительно инверсий с центрами в любых других точках.

2. а) Если три основных вектора тригональной решетки Бравэ образуют углы 90° друг с другом, то решетка, очевидно, имеет более высокую симметрию и является простой кубической. Покажите что если такие углы равны 60° или $\arccos(-1/3)$, то решетка опять имеет более высокую симметрию, чем тригональная, и оказывается г.ц.к. или о.ц.к. решеткой.

б) Покажите, что простую кубическую решетку можно представить в виде тригональной решетки с основными векторами $\mathbf{a}_i$, составляющими углы 60° друг с другом, и с двухточечным базисом $\pm 1/4\,(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3)$. (Сравните эти числа с данными для кристаллических структур в табл. 7.5.)

в) Какая получится структура, если в той же тригональной решетке в качестве базиса выбрать точки $\pm 1/8\,(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3)$?

3. Если две системы связаны стрелками в иерархии симметрий на фиг. 7.7, то решетку Бравэ из более симметричной системы можно сделать менее симметричной путем бесконечно малого искажения; исключение составляет лишь пара гексагональная—тригональная системы. Соответствующие способы искажения полностью описаны в тексте для всех случаев, за исключением двух пар: гексагональной—ромбической и тригональной—моноклинной систем.

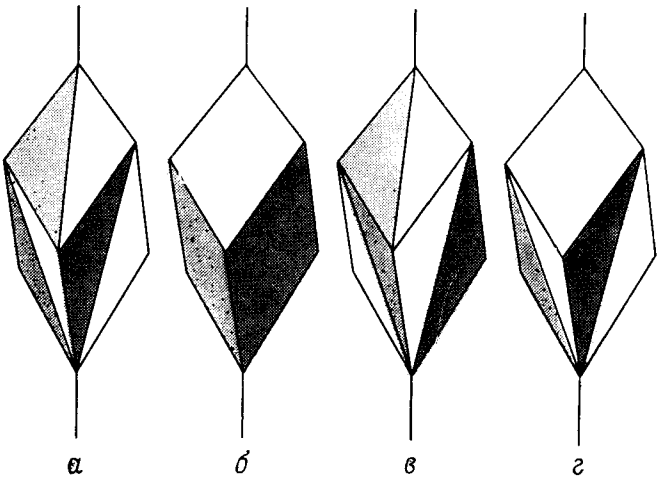
а) Опишите бесконечно малое искажение, переводящее простую гексагональную решетку в одну из решеток Бравэ ромбической системы.

б) Какой тип ромбической решетки Бравэ можно получить таким способом?

в) Опишите бесконечно малое искажение, переводящее тригональную решетку Бравэ в одну из решеток моноклинной системы.

г) Какой тип моноклинной решетки Бравэ можно получить таким способом?

4. а) Какая из тригональных точечных групп, приведенных в табл. 7.3, является точечной группой решетки Бравэ? Иначе говоря, какой из характерных объектов обладает симметрией объекта, изображенного на фиг. 7.3, *е*?



Фиг. 7.9. Объекты с симметрией, более низкой, чем симметрия тригональной группы.
Какова группа симметрии каждого из них?

б) На фиг. 7.9 грани объекта, изображенного на фиг. 7.3, *е*, раскрашены четырьмя различными понижающими симметрию способами, так чтобы полученные объекты обладали симметриями остальных тригональных точечных групп. Используя табл. 7.3, укажите симметрию точечной группы каждого объекта.

5. У каких из четырнадцати решеток Бравэ, кроме г.ц.к. и о.ц.к., обратные решетки не относятся к тому же самому типу?

6. а) Покажите, что при $n \geqslant 3$ существует семейство плоскостей решетки, перпендикулярных любой оси вращения n-го порядка решетки Бравэ. [Этот результат справедлив также и при $n = 2$, но тогда его вывод более сложен (см. задачу 7).]

б) Исходя из результата п. «а», покажите, что, если ни одна двумерная решетка Бравэ не имеет оси n-го порядка, то такую ось не может иметь также и ни одна трехмерная решетка Бравэ.

в) Докажите, что никакая двумерная решетка Бравэ не может иметь ось n-го порядка при $n = 5$ или $n \geqslant 7$. [*Указание.* Покажите вначале, что эту ось можно выбрать так, чтобы она проходила через какую-либо точку решетки. В дальнейшем доказательстве используется метод «доведения до абсурда»: исходя из множества точек, в которые переходит ближайший сосед неподвижной точки при n поворотах, постройте точку, лежащую ближе к неподвижной, чем ее «ближайший сосед». (Заметим, что случай $n = 5$ требует несколько иного подхода, чем все остальные.)]

7. а) Покажите, что, если решетка Бравэ имеет зеркальную плоскость, то существует целое семейство атомных плоскостей, параллельных этой плоскости. (*Указание.* На основе рассуждений, приведенных на стр. 121, покажите, что из существования зеркальной плоскости вытекает существование зеркальной плоскости, содержащей точку решетки. После этого достаточно доказать, что такая плоскость содержит две другие точки решетки, не лежащие на одной прямой с первой точкой.)

б) Покажите, что если решетка Бравэ имеет ось вращения 2-го порядка, то существует семейство атомных плоскостей, перпендикулярных этой оси.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Buerger M. J.*, Elementary Crystallography, Wiley, New York, 1963.
2. *Wyckoff R. W. G.*, Crystal Structures, Interscience, New York, 1963.

ГЛАВА 8

УРОВНИ ЭЛЕКТРОНА В ПЕРИОДИЧЕСКОМ ПОТЕНЦИАЛЕ. ОБЩИЕ СВОЙСТВА

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ И ТЕОРЕМА БЛОХА
ГРАНИЧНОЕ УСЛОВИЕ БОРНА — КАРМАНА
ВТОРОЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВО ТЕОРЕМЫ БЛОХА
ПОВЕРХНОСТЬ ФЕРМИ
ПЛОТНОСТЬ УРОВНЕЙ И ОСОБЕННОСТИ ВАН ХОВА

Ионы в идеальном кристалле расположены таким образом, что образуют регулярную периодическую структуру. Поэтому нам необходимо рассмотреть задачу об электроне в потенциале $U(\mathbf{r})$, который имеет периодичность решетки Бравэ, лежащей в основе этой структуры, т. е. удовлетворяет условию

$$U(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = U(\mathbf{r}) \tag{8.1}$$

для всех векторов $\mathbf{R}$, принадлежащих решетке Бравэ.

Поскольку характерный период потенциала U ($\sim 10^{-8}$ см) совпадает по порядку величины с типичной длиной волны де Бройля электрона в модели свободных электронов Зоммерфельда, для учета влияния периодичности на движение электронов следует пользоваться квантовой механикой. В этой главе рассмотрены свойства электронных уровней, зависящие лишь от периодичности потенциала и безразличные к его точному виду. Обсуждение будет продолжено в гл. 9 и 10, где мы обращаемся к двум предельным случаям, которые представляют большой физический интерес и могут служить более конкретными примерами применения результатов настоящей главы. В гл. 11 кратко описаны некоторые из методов, используемых при детальном расчете электронных уровней. В гл. 12 и 13 обсуждается значение полученных результатов для задач теории электронных явлений переноса, с которыми мы уже встречались в гл. 1 и 2; мы увидим, какое большое число противоречий теории свободных электронов (гл. 3) удается устранить с их помощью. В гл. 14 и 15 исследуются свойства конкретных металлов, иллюстрирующие и подтверждающие общую теорию.

С самого начала следует подчеркнуть, что полная периодичность — это идеализация. Реальные твердые тела никогда не бывают абсолютно чистыми [1], а по соседству с примесным атомом свойства твердого тела оказываются иными, чем в остальном кристалле. Кроме того, всегда существует небольшая зависящая от температуры вероятность обнаружения отсутствующих или неправильно расположенных атомов (гл. 30), что нарушает идеальную трансляционную симметрию даже абсолютно чистого кристалла. Наконец, ионы в действительности не неподвижны, а все время совершают тепловые колебания вокруг своих положений равновесия.

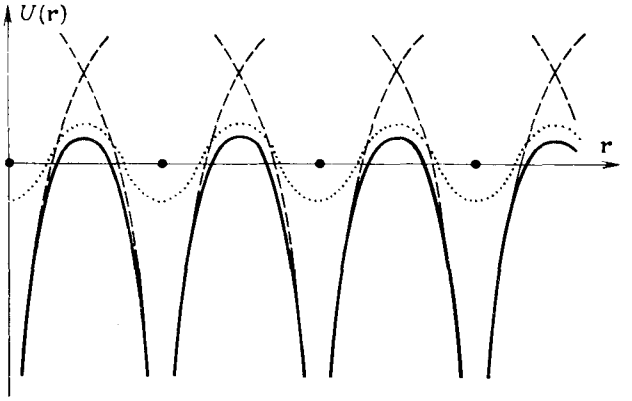
[1] То есть всегда содержат примеси.— *Прим. ред.*

Все такие нарушения идеальной периодичности очень важны. Например, именно они в конечном счете объясняют, почему электропроводность металла не бесконечна. При построении теории, однако, выгоднее искусственно разбить задачу на две части: а) рассмотрение гипотетического идеального кристалла с абсолютно периодическим потенциалом и б) изучение влияния на свойства этого кристалла всевозможных отклонений от полной периодичности, которые рассматриваются как малые возмущения.

Необходимо также подчеркнуть, что задача о поведении электронов в периодическом потенциале возникает не только при изучении металлов. Большинство наших общих выводов применимо ко всем кристаллическим твердым телам и будет играть важную роль при последующем рассмотрении диэлектриков и полупроводников.

ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ

Задача об электронах в твердом теле в принципе представляет собой многоэлектронную задачу, поскольку полный гамильтониан твердых тел содержит не только одноэлектронные потенциалы, описывающие взаимодействие электронов с массивными атомными ядрами, но и парные потенциалы, описывающие



Фиг. 8.1. Типичный кристаллический периодический потенциал, изображенный вдоль линии местонахождения ионов и вдоль линии, проходящей посередине между плоскостями ионов.

Черные кружки — равновесные положения ионов, сплошные кривые — потенциал вдоль линии ионов, точечная кривая — потенциал вдоль линии между плоскостями ионов, а штриховые кривые — потенциал отдельных изолированных ионов.

взаимодействие между электронами. В приближении независимых электронов это взаимодействие учитывается с помощью эффективного одноэлектронного потенциала $U(\mathbf{r})$. Проблема наилучшего выбора такого эффективного потенциала довольна сложна; к ней мы вернемся в гл. 11 и 17. Здесь же мы просто заметим, что какой бы ни была конкретная форма эффективного одноэлектронного потенциала, в случае идеально периодического кристалла этот потенциал должен удовлетворять условию (8.1). Только одно это обстоятельство позволяет получить много важных выводов.

Исходя из качественных соображений, можно примерно представить вид типичного кристаллического потенциала: вблизи иона он должен напоминать потенциал отдельного атома и выравниваться в области между ионами (фиг. 8.1).

Итак, нам необходимо изучить те общие свойства одноэлектронного уравнения Шредингера

$$H\psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\mathbf{r})\right)\psi = \mathscr{E}\psi, \tag{8.2}$$

которые обусловлены периодичностью (8.1) потенциала U. Уравнение Шредингера для свободных электронов (2.4) представляет собой частный случай уравнения (8.2) (хотя, как мы увидим, и весьма патологический в некотором отношении), поскольку нулевой потенциал можно считать простейшим примером периодического потенциала.

Независимые электроны, каждый из которых подчиняется одноэлектронному уравнению Шредингера с периодическим потенциалом, называют *блоховскими* (в отличие от «свободных», к которым блоховские электроны сводятся, если периодический потенциал тождественно равен нулю). Из периодичности потенциала U вытекает одно очень важное свойство стационарных состояний блоховских электронов.

ТЕОРЕМА БЛОХА

Теорема [1]. Собственные состояния ψ одноэлектронного гамильтониана $H = -\hbar^2\nabla^2/2m + U(\mathbf{r})$, где $U(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = U(\mathbf{r})$ при всех $\mathbf{R}$ из решетки Бравэ, могут быть выбраны так, чтобы их волновые функции имели форму плоской волны, умноженной на функцию с периодичностью решетки Бравэ, т. е.

$$\boxed{\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}),} \tag{8.3}$$

где

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \tag{8.4}$$

для всех $\mathbf{R}$, принадлежащих решетке Бравэ [2].

Заметим, что из (8.3) и (8.4) следует равенство

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \tag{8.5}$$

Иногда теорему Блоха формулируют иначе: собственные состояния ψ оператора H можно выбрать таким образом, чтобы с каждым из них был связан некоторый волновой вектор $\mathbf{k}$ и для любого $\mathbf{R}$ в решетке Бравэ выполнялось равенство [3]

$$\boxed{\psi(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}).} \tag{8.6}$$

Мы приводим два доказательства теоремы Блоха, одно из которых основано на общих квантовомеханических соображениях, а в другом используется явное построение [4].

ПЕРВОЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВО ТЕОРЕМЫ БЛОХА

Определим для каждого вектора $\mathbf{R}$ решетки Бравэ оператор трансляции $T_{\mathbf{R}}$, под действием которого аргумент любой функции $f(\mathbf{r})$ сдвигается на $\mathbf{R}$:

$$T_{\mathbf{R}}f(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r}+\mathbf{R}). \tag{8.7}$$

---

[1] В одномерном случае эту теорему впервые доказал Флоке, поэтому для одномерного случая ее часто называют *теоремой Флоке*.

[2] Здесь n называют *номером зоны*. Его появление связано с тем, что при фиксированном $\mathbf{k}$, как будет показано ниже, имеется много независимых собственных состояний.

[3] Из формулы (8.6) следуют соотношения (8.3) и (8.4), поскольку она требует, чтобы функция $u(\mathbf{r}) = \exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})$ обладала периодичностью решетки Бравэ.

[4] Первое доказательство основано на некоторых формальных результатах квантовой механики. Второе более элементарно, но в то же время и более громоздко.

В силу периодичности гамильтониана имеем

$$T_{\mathbf{R}}H\psi = H(\mathbf{r}+\mathbf{R})\,\psi(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = H(\mathbf{r})\,\psi(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = HT_{\mathbf{R}}\psi. \tag{8.8}$$

Поскольку уравнение (8.8) выполняется тождественно для любой функции ψ, справедливо следующее операторное тождество:

$$T_{\mathbf{R}}H = HT_{\mathbf{R}}. \tag{8.9}$$

Далее, результат двух последовательных трансляций не зависит от порядка их применения, поскольку для любой функции $\psi(\mathbf{r})$ имеем

$$T_{\mathbf{R}}T_{\mathbf{R}'}\psi(\mathbf{r}) = T_{\mathbf{R}'}T_{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}+\mathbf{R}+\mathbf{R}'). \tag{8.10}$$

Поэтому

$$T_{\mathbf{R}}T_{\mathbf{R}'} = T_{\mathbf{R}'}T_{\mathbf{R}} = T_{\mathbf{R}+\mathbf{R}'}. \tag{8.11}$$

Соотношения (8.9) и (8.11) показывают, что гамильтониан H и операторы $T_{\mathbf{R}}$ для всех векторов $\mathbf{R}$ решетки Бравэ образуют набор коммутирующих операторов. Из фундаментальной теоремы квантовой механики [1]) следует, что тогда собственные состояния гамильтониана H можно выбрать таким образом, чтобы они одновременно являлись собственными состояниями всех операторов $T_{\mathbf{R}}$:

$$\begin{aligned} H\psi &= \mathscr{E}\psi, \\ T_{\mathbf{R}}\psi &= c(\mathbf{R})\,\psi. \end{aligned} \tag{8.12}$$

Собственные значения $c(\mathbf{R})$ операторов трансляции связаны между собой в силу условия (8.11), поскольку, с одной стороны,

$$T_{\mathbf{R}}T_{\mathbf{R}'}\psi = c(\mathbf{R})\,T_{\mathbf{R}'}\psi = c(\mathbf{R})\,c(\mathbf{R}')\,\psi, \tag{8.13}$$

тогда как, согласно (8.11),

$$T_{\mathbf{R}'}T_{\mathbf{R}}\psi = T_{\mathbf{R}+\mathbf{R}}\,\psi = c(\mathbf{R}+\mathbf{R}')\,\psi. \tag{8.14}$$

Следовательно, для собственных значений должно выполняться равенство

$$c(\mathbf{R}+\mathbf{R}') = c(\mathbf{R})\,c(\mathbf{R}'). \tag{8.15}$$

Пусть теперь $\mathbf{a}_i$ — три основных вектора решетки Бравэ. Мы можем всегда записать $c(\mathbf{a}_i)$ в виде

$$c(\mathbf{a}_i) = e^{2\pi i x_i}, \tag{8.16}$$

выбрав соответствующим образом величины x_i [2]). Последовательное применение соотношений (8.15) показывает, что для произвольного вектора $\mathbf{R}$ решетки Бравэ, задаваемого выражением

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3, \tag{8.17}$$

справедливо равенство

$$c(\mathbf{R}) = c(\mathbf{a}_1)^{n_1}c(\mathbf{a}_2)^{n_2}c(\mathbf{a}_3)^{n_3}. \tag{8.18}$$

---

[1]) См., например, учебник Парка [1].

[2]) Мы увидим, что при определенных граничных условиях x_i оказываются действительными, однако пока будем считать эти величины произвольными комплексными числами. [Можно сделать вывод о том, что $\mathbf{k}$ — действительный вектор, не обращаясь к граничным условиям, а рассматривая бесконечный кристалл. Только при действительных волновых векторах функция $\psi(\mathbf{r})$, удовлетворяющая условию Блоха (8.21), не стремится к бесконечности с ростом $\mathbf{R}$.— *Прим. ред.*]

Но это равенство в точности эквивалентно равенству

$$c(\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}, \tag{8.19}$$

где

$$\mathbf{k} = x_1\mathbf{b}_1 + x_2\mathbf{b}_2 + x_3\mathbf{b}_3 \tag{8.20}$$

и $\mathbf{b}_i$ — векторы обратной решетки, удовлетворяющие соотношению (5.4): $\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$.

Итак, мы показали, что собственные состояния ψ гамильтониана H можно выбрать таким образом, чтобы для каждого вектора $\mathbf{R}$ решетки Бравэ выполнялось равенство

$$T_{\mathbf{R}}\psi = \psi(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = c(\mathbf{R})\,\psi = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}). \tag{8.21}$$

Но это как раз и есть теорема Блоха в формулировке (8.6).

ГРАНИЧНОЕ УСЛОВИЕ БОРНА—КАРМАНА

Налагая на волновые функции соответствующее граничное условие, можно показать, что волновой вектор $\mathbf{k}$ должен быть действительным, и получить условие, которому должны удовлетворять разрешенные значения $\mathbf{k}$. Обычно выбирается граничное условие, представляющее собой естественное обобщение условия (2.5), используемого для кубического «ящика» в теории свободных электронов Зоммерфельда. Как и в том случае, мы вводим в теорию «ящик», в который помещены электроны, и накладываем граничные условия Борна — Кармана (см. стр. 46), т. е. требование макроскопической периодичности. Если решетка Бравэ не является кубической и сторона куба L не равна целому числу постоянных решетки a, то выбор кубического «ящика» со стороной L не дает никаких преимуществ. Вместо этого гораздо удобнее работать с «ящиком», соразмерным элементарной ячейке соответствующей решетки Бравэ. Поэтому мы обобщим периодическое граничное условие (2.5), записав его в форме

$$\psi(\mathbf{r} + N_i\mathbf{a}_i) = \psi(\mathbf{r}), \quad i = 1,\ 2,\ 3. \tag{8.22}$$

Здесь $\mathbf{a}_i$ — тройка основных векторов, а все N_i — целые числа порядка $N^{1/3}$, где $N = N_1N_2N_3$ — полное число элементарных ячеек в кристалле.

Как и в гл. 2, принимая это граничное условие, мы предполагаем, что объемные свойства твердого тела не зависят от выбора граничных условий, которые поэтому могут быть продиктованы соображениями удобства вычислений.

Применяя к граничному условию (8.22) теорему Блоха (8.6), находим

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + N_i\mathbf{a}_i) = e^{iN_i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_i}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad i = 1,\ 2,\ 3 \tag{8.23}$$

и, таким образом,

$$e^{iN_i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}_i} = 1, \quad i = 1,\ 2,\ 3. \tag{8.24}$$

Если $\mathbf{k}$ имеет вид (8.20), то из равенства (8.24) следует, что

$$e^{2\pi i N_i x_i} = 1; \tag{8.25}$$

следовательно, должно выполняться условие

$$x_i = \frac{m_i}{N_i}, \qquad m_i \text{ — целое.} \tag{8.26}$$

Поэтому разрешенный блоховский волновой вектор должен иметь следующий общий вид [1]):

$$\mathbf{k} = \sum_{i=1}^{3} \frac{m_i}{N_i} \mathbf{b}_i, \qquad m_i \text{ — целое.} \tag{8.27}$$

Из (8.27) следует, что объем $\Delta\mathbf{k}$ в k-пространстве, приходящийся на одно разрешенное значение $\mathbf{k}$, равен объему маленького параллелепипеда с ребрами $\mathbf{b}_i/N_i$:

$$\Delta\mathbf{k} = \frac{\mathbf{b}_1}{N_1} \cdot \left(\frac{\mathbf{b}_2}{N_2} \times \frac{\mathbf{b}_3}{N_3} \right) = \frac{1}{N} \mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3). \tag{8.28}$$

Поскольку $\mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3)$ есть объем элементарной ячейки обратной решетки, формула (8.28) означает, что *число разрешенных волновых векторов, содержащихся в одной элементарной ячейке обратной решетки, равно числу ячеек в кристалле.*

Объем элементарной ячейки обратной решетки равен $(2\pi)^3/v$, где $v = V/N$ — объем элементарной ячейки прямой решетки. Следовательно, формулу (8.28) можно записать в другой форме:

$$\boxed{\Delta\mathbf{k} = \frac{(2\pi)^3}{V}}. \tag{8.29}$$

Это совпадает с результатом (2.18), который был нами получен в случае свободных электронов.

ВТОРОЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВО ТЕОРЕМЫ БЛОХА [2])

Второе доказательство теоремы Блоха демонстрирует ее значение с несколько иной точки зрения, которая получит дальнейшее развитие в гл. 9. Заметим прежде всего, что любую функцию, подчиняющуюся граничному условию Борна — Кармана (8.22), можно разложить по набору всех плоских волн, удовлетворяющих этому граничному условию и имеющих поэтому волновые векторы вида (8.27) [3])

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}. \tag{8.30}$$

Поскольку потенциал $U(\mathbf{r})$ имеет периодичность решетки, в его разложение по плоским волнам будут входить только плоские волны с периодичностью решетки, поэтому их волновые векторы являются векторами обратной решетки [4])

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} U_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}. \tag{8.31}$$

---

[1]) Заметим, что условие (8.27) сводится к условию (2.16), используемому в теории свободных электронов, если решетка Бравэ — простая кубическая и $\mathbf{a}_i$ — основные векторы кубической решетки, а $N_1 = N_2 = N_3 = L/a$.

[2]) Второе доказательство, хотя оно и элементарнее первого, более громоздко и представляет интерес главным образом в качестве исходной точки для расчетов в гл. 9. Поэтому в настоящий момент читатель может его пропустить.

[3]) В дальнейшем, если специально не оговорено иное, под суммированием по $\mathbf{k}$ понимается суммирование по векторам вида (8.27), разрешенным граничным условием Борна — Кармана.

[4]) Когда индекс суммирования обозначен через $\mathbf{K}$, то всегда предполагается, что суммирование ведется по всем векторам обратной решетки.

Фурье-коэффициенты $U_{\mathbf{K}}$ связаны с $U(\mathbf{r})$ соотношением [1])

$$U_{\mathbf{K}} = \frac{1}{v} \int\limits_{\text{(По ячейке)}} d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} U(\mathbf{r}). \tag{8.32}$$

Поскольку мы всегда можем изменить потенциальную энергию на аддитивную постоянную величину, выберем эту величину так, чтобы пространственное среднее значение U_0 потенциала, взятое по одной элементарной ячейке, обращалось в нуль:

$$U_0 = \frac{1}{v} \int\limits_{\text{(По ячейке)}} d\mathbf{r} U(\mathbf{r}) = 0. \tag{8.33}$$

Заметим, что поскольку потенциал $U(\mathbf{r})$ действителен, из (8.32) следует, что его фурье-компоненты удовлетворяют соотношению

$$U_{-\mathbf{K}} = U_{\mathbf{K}}^*. \tag{8.34}$$

Пусть кристалл обладает центром инверсии [2]), и, следовательно, при надлежащем выборе начала отсчета $U(\mathbf{r}) = U(-\mathbf{r})$; тогда (8.32) означает, что $U_{\mathbf{K}}$ — действительная величина, и поэтому

$$U_{-\mathbf{K}} = U_{\mathbf{K}} = U_{\mathbf{K}}^* \quad \text{(для кристаллов с центром инверсии)}. \tag{8.35}$$

Теперь подставим разложения (8.30) и (8.31) в уравнение Шредингера (8.2). Член с кинетической энергией дает

$$\frac{p^2}{2m}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi = \sum_{\mathbf{q}} \frac{\hbar^2}{2m} q^2 c_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}. \tag{8.36}$$

Член с потенциальной энергией может быть записан в форме [3])

$$U\psi = \Big(\sum_{\mathbf{K}} U_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}\Big)\Big(\sum_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}\Big) = \sum_{\mathbf{K}\mathbf{q}} U_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{q}} e^{i(\mathbf{K}+\mathbf{q})\cdot\mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{K}\mathbf{q}'} U_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{q}'-\mathbf{K}} e^{i\mathbf{q}'\cdot\mathbf{r}}. \tag{8.37}$$

Заменим обозначения индексов суммирования $\mathbf{K}$ и $\mathbf{q}'$ в (8.37) на $\mathbf{K}'$ и $\mathbf{q}$; тогда уравнение Шредингера принимает вид

$$\sum_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \left\{ \left(\frac{\hbar^2}{2m} q^2 - \mathscr{E} \right) c_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{K}'} U_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{q}-\mathbf{K}'} \right\} = 0. \tag{8.38}$$

Поскольку плоские волны, удовлетворяющие граничному условию Борна — Кармана, образуют ортогональный набор, коэффициент при каждом слагаемом в (8.38) должен быть равен нулю [4]), поэтому для всех разрешенных волновых векторов $\mathbf{q}$ получаем

$$\boxed{\left(\frac{\hbar^2}{2m} q^2 - \mathscr{E} \right) c_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{K}'} U_{\mathbf{K}'} c_{\mathbf{q}-\mathbf{K}'} = 0.} \tag{8.39}$$

---

[1]) См. приложение Г, где обсуждается значение обратной решетки при разложении в ряд Фурье периодических функций.

[2]) Предлагаем читателю провести рассуждения настоящей главы (и гл. 9), не используя предположения о симметрии относительно инверсии, которое сделано исключительно для того, чтобы избежать несущественных технических усложнений.

[3]) Убедиться в справедливости последнего равенства в (8.37) можно, если сделать подстановку $\mathbf{K} + \mathbf{q} = \mathbf{q}'$ и заметить, что, поскольку $\mathbf{K}$ — вектор обратной решетки, суммирование по всем векторам $\mathbf{q}$, имеющим форму (8.27), эквивалентно суммированию по всем векторам $\mathbf{q}'$, имеющим такую же форму.

[4]) В этом можно убедиться также исходя из равенства (Г.12) (см. приложение Г), если умножить уравнение (8.38) на соответствующую плоскую волну и проинтегрировать по объему кристалла.

Удобно записать $\mathbf{q}$ в форме $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{K}$, где $\mathbf{K}$ — вектор обратной решетки, выбранный таким образом, чтобы вектор $\mathbf{k}$ лежал в первой зоне Бриллюэна. Уравнение (8.39) тогда примет вид

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{k}-\mathbf{K})^2 - \mathscr{E}\right) c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} = \sum_{\mathbf{K}'} U_{\mathbf{K}'} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}-\mathbf{K}'} = 0, \tag{8.40}$$

или, если сделать замену переменных $\mathbf{K}' \to \mathbf{K}' - \mathbf{K}$,

$$\boxed{\left(\frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{k}-\mathbf{K})^2 - \mathscr{E}\right) c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} + \sum_{\mathbf{K}'} U_{\mathbf{K}'-\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}'} = 0.} \tag{8.41}$$

Подчеркнем, что (8.39) и (8.41) представляют собой всего лишь новую форму записи исходного уравнения (8.2) в импульсном пространстве, которая оказывается более простой из-за того, что в силу периодичности потенциала коэффициенты $U_{\mathbf{k}}$ отличны от нуля лишь для тех $\mathbf{k}$, которые являются векторами обратной решетки.

При фиксированном $\mathbf{k}$ из первой зоны Бриллюэна система уравнений (8.41) при любом значении вектора обратной решетки $\mathbf{K}$ связывает между собой только коэффициенты $c_{\mathbf{k}}$, $c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}$, $c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}'}$, $c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}''}$, . . ., у которых волновые векторы отличаются от $\mathbf{k}$ на один из векторов обратной решетки. Следовательно, исходная задача распалась на N независимых задач — для каждого разрешенного значения $\mathbf{k}$ в первой зоне Бриллюэна. Каждая такая задача имеет решение, которое является суперпозицией плоских волн, содержащих только волновой вектор $\mathbf{k}$ и волновые векторы, отличающиеся от $\mathbf{k}$ на какой-либо вектор обратной решетки.

Используя полученные результаты, вернемся к разложению (8.30) волновой функции ψ. Мы видим, что волновой вектор $\mathbf{q}$ принимает лишь значения $\mathbf{k}$, $\mathbf{k} - \mathbf{K}'$, $\mathbf{k} - \mathbf{K}''$, . . ., а волновая функция имеет следующий вид:

$$\psi_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}}. \tag{8.42}$$

Если переписать это выражение как

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \left(\sum_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}\right), \tag{8.43}$$

то видно, что функция имеет блоховскую форму (8.3), причем периодическая функция $u(\mathbf{r})$ дается выражением [1])

$$u(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}. \tag{8.44}$$

ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ О ТЕОРЕМЕ БЛОХА

1. Теорема Блоха вводит в теорию волновой вектор $\mathbf{k}$, который играет в общей задаче о движении в периодическом потенциале такую же роль, какую играет волновой вектор $\mathbf{k}$ свободного электрона в теории Зоммерфельда. Заметим, однако, что в то время как для свободных электронов волновой вектор равен $\mathbf{p}/\hbar$, где $\mathbf{p}$ — импульс электрона, в блоховском случае волновой вектор $\mathbf{k}$ не пропорционален импульсу электрона. Это ясно из общих соображений, так как гамильтониан в присутствии неоднородного потенциала не обладает полной

[1]) Заметим, что при фиксированном $\mathbf{k}$ существует (бесконечно) много решений (бесконечной) системы уравнений (8.41). Для их перечисления используют номер зоны n (см. примечание 2 на стр. 140).

трансляционной инвариантностью, поэтому его собственные состояния не *являются одновременно собственными состояниями оператора импульса*. Подобный вывод подтверждается и тем, что, подействовав оператором импульса $\mathbf{p} = (\hbar/i)\nabla$ на $\psi_{n\mathbf{k}}$, получаем

$$\frac{\hbar}{i}\nabla\psi_{n\mathbf{k}} = \frac{\hbar}{i}\nabla\left(e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})\right) = \hbar\mathbf{k}\psi_{n\mathbf{k}} + e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\frac{\hbar}{i}\nabla u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}); \tag{8.45}$$

последнее выражение, вообще говоря, не имеет вида $\text{const}\cdot\psi_{n\mathbf{k}}$; следовательно, $\psi_{n\mathbf{k}}$ не является собственным состоянием оператора импульса.

Тем не менее часто $\hbar\mathbf{k}$ служит естественным обобщением импульса $\mathbf{p}$ на случай периодического потенциала. Чтобы подчеркнуть сходство и указать на отличие $\hbar\mathbf{k}$ от истинного импульса, эту величину называют *квазиимпульсом* электрона. Чтобы понять динамическую роль волнового вектора $\mathbf{k}$, следует рассмотреть реакцию блоховских электронов на приложенные внешние электромагнитные поля (см. гл. 12). Только тогда полностью выявляется его сходство с $\mathbf{p}/\hbar$. Пока же читатель должен считать, что $\mathbf{k}$ представляет собой квантовое число, характеризующее трансляционную симметрию периодического потенциала, точно так же, как квантовое число $\mathbf{p}$ характеризует более полную трансляционную симметрию свободного пространства [1]).

2. Волновой вектор $\mathbf{k}$, входящий в теорему Блоха, можно всегда считать относящимся к первой зоне Бриллюэна (или к любой другой примитивной элементарной ячейке обратной решетки, выбор которой оказывается более удобным). Это справедливо потому, что, если вектор $\mathbf{k}'$ не лежит в первой зоне Бриллюэна, то его можно представить в виде

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{K}, \tag{8.46}$$

где $\mathbf{K}$ — вектор обратной решетки, а вектор $\mathbf{k}$ теперь лежит в первой зоне. Для любого вектора обратной решетки $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{R}} = 1$, поэтому, если соотношение Блоха (8.6) справедливо для $\mathbf{k}'$, оно справедливо также и для $\mathbf{k}$.

3. Номер зоны n появляется в теореме Блоха из-за того, что при заданном $\mathbf{k}$ имеется много решений уравнения Шредингера. Это отмечалось нами при втором доказательстве теоремы Блоха, но видно также и из следующих рассуждений.

Будем искать все решения уравнений Шредингера (8.2), которые могут быть представлены в блоховской форме

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u(\mathbf{r}) \tag{8.47}$$

с заданным волновым вектором $\mathbf{k}$ и с функцией u, обладающей периодичностью решетки. Подставляя это выражение в уравнение Шредингера, находим, что u определяется задачей на собственные значения

$$H_{\mathbf{k}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \left[\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{1}{i}\nabla + \mathbf{k}\right)^2 + U(\mathbf{r})\right]u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \mathscr{E}_{\mathbf{k}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \tag{8.48}$$

с граничным условием

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}). \tag{8.49}$$

Благодаря периодическому граничному условию уравнение (8.48) можно рассматривать как задачу на *собственные значения для эрмитова оператора* в отдельной элементарной ячейке кристалла. Так как это — задача на собственные значения для фиксированного конечного объема, из общих соображений

---

[1]) Лучше сказать, что существование (квази)волнового вектора $\mathbf{k}$ — *следствие* трансляционной симметрии кристалла.— *Прим. ред.*

следует ожидать, что должно существовать бесконечное семейство решений с *дискретными* собственными значениями [1]), которые мы различаем с помощью номера зоны n.

Заметим, что в задачу на собственные значения (8.48) — (8.49) волновой вектор $\mathbf{k}$ входит лишь в качестве параметра гамильтониана $H_{\mathbf{k}}$. Поэтому можно предполагать, что энергия уровней с волновым вектором $\mathbf{k}$ меняется непрерывно[2] с изменением $\mathbf{k}$. В результате мы приходим к описанию уровней электрона в периодическом потенциале посредством семейства непрерывных [3]) функций $\mathscr{E}_n(\mathbf{k})$.

4. Хотя для полного описания всей совокупности уровней достаточно ограничить область значений $\mathbf{k}$ одной элементарной ячейкой, часто оказывается полезным считать, что волновой вектор $\mathbf{k}$ может изменяться по всему k-пространству, хотя это и дает чрезвычайно избыточное описание. Поскольку для двух значений $\mathbf{k}$, отличающихся друг от друга на вектор обратной решетки, все волновые функции и энергетические уровни совпадают, мы можем приписать уровням индексы n таким образом, чтобы *при заданном n собственные состояния и собственные значения представляли собой периодические функции от $\mathbf{k}$ в обратной решетке*:

$$\boxed{\begin{aligned}\psi_{n,\,\mathbf{k}+\mathbf{K}}(\mathbf{r}) &= \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}),\\ \mathscr{E}_{n,\,\mathbf{k}+\mathbf{K}} &= \mathscr{E}_{n\mathbf{k}}.\end{aligned}} \tag{8.50}$$

Таким путем мы приходим к описанию энергетических уровней электрона в периодическом потенциале посредством семейства непрерывных функций $\mathscr{E}_{n\mathbf{k}}$ [или $\mathscr{E}_n(\mathbf{k})$], каждая из которых имеет периодичность обратной решетки. Эти функции определяют *зонную структуру* твердого тела.

Совокупность всех электронных уровней, описываемых функцией $\mathscr{E}_n(\mathbf{k})$ при фиксированном n, называют *энергетической зоной*. Происхождение термина «зона» станет ясным в гл. 10. Здесь же мы лишь заметим, что, поскольку каждая функция $\mathscr{E}_n(\mathbf{k})$ периодична по $\mathbf{k}$ и непрерывна, у нее существуют верхний и нижний пределы, а поэтому все уровни $\mathscr{E}_n(\mathbf{k})$ лежат в зоне энергий, расположенных между этими двумя пределами.

5. Можно показать весьма общим образом (см. приложение Д), что на уровне, заданном номером зоны n и волновым вектором $\mathbf{k}$, электрон имеет отличную от нуля среднюю скорость, определяемую выражением

$$\boxed{\mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar}\nabla_{\mathbf{k}}\mathscr{E}_n(\mathbf{k}).} \tag{8.51}$$

Это очень интересный результат. Согласно ему, электрон в периодическом потенциале имеет стационарные (т. е. не зависящие от времени) уровни, нахо-

---

[1]) Так, задача о свободном электроне в «ящике» постоянных конечных размеров имеет множество дискретных энергетических уровней; нормальные моды колебаний конечной мембраны имеют множество дискретных частот и т. п.

[2]) Подобное предположение неявно содержится, например, в обычной теории возмущений, которая возможна лишь благодаря тому, что малые изменения параметров гамильтониана приводят к малым изменениям энергий уровней. В приложении Д изменение энергии уровней при малых изменениях $\mathbf{k}$ рассчитано в явном виде.

[3]) То обстоятельство, что в силу граничного условия Борна — Кармана волновой вектор $\mathbf{k}$ может принимать лишь дискретные значения вида (8.27), не имеет отношения к непрерывности $\mathscr{E}_n(\mathbf{k})$ как функции от непрерывной переменной $\mathbf{k}$, поскольку в задачу на собственные значения (8.48) — (8.49) не входит размер всего кристалла и она имеет смысл при любом $\mathbf{k}$. Напомним также, что множество значений $\mathbf{k}$ вида (8.27) становится плотным в k-пространстве в пределе бесконечного кристалла.

дясь на которых он, несмотря на взаимодействие с неподвижной решеткой ионов, продолжает двигаться бесконечно долго, не теряя своей средней скорости. Подобный результат явно противоречит представлению Друде о том, что столкновения представляют собой просто соударения электрона с неподвижными ионами. Его последствия имеют фундаментальное значение и будут рассмотрены в гл. 12 и 13.

ПОВЕРХНОСТЬ ФЕРМИ

Основное состояние N свободных электронов [1]) строится путем заполнения всех одноэлектронных уровней $\mathbf{k}$ с энергиями $\mathscr{E}(\mathbf{k}) = \hbar^2k^2/2m$, меньшими $\mathscr{E}_F$, где $\mathscr{E}_F$ определяется из условия, что полное число одноэлектронных уровней с энергиями, меньшими $\mathscr{E}_F$, должно быть равно полному числу электронов (см. гл. 2).

Основное состояние N блоховских электронов строится аналогичным образом, за исключением того, что одноэлектронные уровни теперь задаются квантовыми числами n и $\mathbf{k}$, а $\mathscr{E}_n(\mathbf{k})$ уже не определяется простым явным выражением, как в теории свободных электронов; кроме того, если мы хотим учитывать каждый уровень всего один раз, то значения $\mathbf{k}$ должны быть ограничены одной элементарной ячейкой обратной решетки. После заполнения низших уровней определенным числом электронов могут получиться конфигурации двух совершенно различных типов.

1. Некоторые зоны могут оказаться полностью заполненными, а все остальные — пустыми. Разность энергий между самым высоким занятым уровнем и самым низким незанятым уровнем (т. е. между «вершиной» самой верхней занятой зоны и «дном» самой низкой пустой зоны) называют *запрещенной зоной* или *энергетической щелью*. Мы увидим, что твердые тела, у которых ширина запрещенной зоны значительно больше k_BT (для T, близких к комнатной температуре), предс авляют собой диэлектрики (см. гл. 12). Если ширина запрещенной зоны сравн ма с k_BT, то такое твердое тело называют *собственным полупроводником* (см. гл. 28). Поскольку число уровней в зоне равно полному числу элементарных ячеек в кристалле (см. стр. 143) и на каждом уровне могут быть размещены два электрона (по одному с каждым направлением спина), *для возникновения конфигурации с запрещенной зоной необходимо (однако не достаточно), чтобы число электронов в расчете на одну элементарную ячейку было четным.*

2. Некоторые зоны могут оказаться за олненными частично. Когда это имеет место, энергия наиболее высокого заполненного уровня, т. е. энергия Ферми, лежит внутри области энергий одной или более зон. В k-пространстве каждой частично заполненной зоне соответствует поверхность, отделяющая занятые уровни от незанятых. Вместе все такие поверхности называют *поверхностью Ферми*. Поверхность Ферми для блоховских электронов является обобщением сферы Ферми, рассмотренной ранее для свободных электронов. Части поверхности Ферми, соответствующие отдельным частично заполненным зонам,

---

[1]) Когда по смыслу ясно, что имеется в виду, мы пользуемся одинаковыми обозначениями для числа электронов проводимости и числа элементарных (примитивных) ячеек. Эти числа равны, однако, только для моновалентной моноатомной решетки Бравэ (например, в щелочных металлах). (Число свободных электронов металла равно числу *валентных* электронов; у щелочных металлов — по одному на атом. — *Прим. ред.*)

называют *полостями* поверхности Ферми [1]). Мы увидим (см. гл. 12), что, если у твердого тела существует поверхность Ферми, то оно представляет собой металл.

Аналитическое определение полости поверхности Ферми в n-й зоне таково: это есть поверхность в k-пространстве (если она существует), на которой [2])

$$\mathscr{E}_n(\mathbf{k}) = \mathscr{E}_F. \tag{8.52}$$

Следовательно, поверхность Ферми представляет собой просто поверхность постоянной энергии (или совокупность поверхностей постоянной энергии) в k-пространстве. В этом отношении она аналогична более знакомым нам эквипотенциалям в электростатике, которые также являются поверхностями постоянной энергии, но в реальном пространстве.

Поскольку функции $\mathscr{E}_n(\mathbf{k})$ периодичны в обратной решетке, полное решение уравнения (8.52) для каждого n представляет поверхность в k-пространстве, также обладающую периодичностью обратной решетки. Когда рассматривается полная периодическая структура полости поверхности Ферми, то говорят, что она описана в *схеме повторяющихся зон*. Часто, однако, бывает более удобным взять лишь часть каждой полости поверхности Ферми таким образом, чтобы каждый физически различный уровень был представлен всего одной точкой на поверхности. Этого можно добиться, представляя каждую полость той частью полной периодической поверхности, которая заключена в одной элементарной ячейке обратной решетки. Подобное представление называют *схемой приведенных зон*. В качестве элементарной ячейки обычно (но не всегда) выбирают первую зону Бриллюэна.

Геометрия поверхности Ферми и ее физическое значение обсуждаются во многих последующих главах, в особенности в гл. 9 и 15.

ПЛОТНОСТЬ УРОВНЕЙ[3])

Часто приходится вычислять величины, которые представляют собой взвешенные суммы различных одноэлектронных характеристик, взятые по всем электронным уровням. Такие величины имеют вид [4])

$$Q = 2\sum_{n,\mathbf{k}} Q_n(\mathbf{k}), \tag{8.53}$$

---

[1]) Во многих важных случаях поверхность Ферми принадлежит одной-единственной зоне. Вообще же число зон, в которых расположена поверхность Ферми, всегда невелико (см. гл. 15).

[2]) Если в общем случае величина $\mathscr{E}_F$ определена как энергия, отделяющая наивысший занятый уровень от наинизшего незанятого уровня, то тогда ее определение неоднозначно для твердого тела с энергетической щелью — любая энергия из области щели удовлетворяет такому критерию. Тем не менее для собственного полупроводника все же говорят об *определенной* «энергии Ферми». При этом имеют в виду химический потенциал, который хорошо определен для любой ненулевой температуры (см. приложение Б). При $T \to 0$ химический потенциал твердого тела с энергетической щелью стремится к энергии, отвечающей середине щели (см. т.2, стр. 197), поэтому в литературе иногда можно найти утверждения, что он и представляет собой «энергию Ферми» твердого тела с запрещенной зоной. Как при правильном (неоднозначном), так и при «жаргонном» определениях $\mathscr{E}_F$ из равенства (8.52) следует, что твердое тело с запрещенной зоной не имеет поверхности Ферми.

[3]) Этот раздел можно пропустить при первом чтении, в случае необходимости возвращаясь к нему при изучении последующих глав.

[4]) Множитель 2 появляется из-за того, что на каждом уровне, задаваемом значениями n и $\mathbf{k}$, могут быть размещены два электрона с противоположными спинами. Мы предположили, что $Q_n(\mathbf{k})$ не зависит от спина электрона s. В противном случае множитель 2 следует заменить суммированием по s_z.

где для каждого n сумма берется по всем разрешенным $\mathbf{k}$, которые соответствуют физически различным уровням, т. е. по всем волновым векторам $\mathbf{k}$ вида (8.27), принадлежащим одной элементарной ячейке [1]).

В предельном случае большого кристалла разрешенные значения $\mathbf{k}$ (8.27) располагаются очень близко друг к другу, поэтому суммирование можно заменить интегрированием. Поскольку на одно разрешенное значение $\mathbf{k}$ [формула (8.29)] приходится такой же объем в k-пространстве, как и в случае свободных электронов, остается справедливым и правило (2.29), найденное нами для *свободных электронов*. *В результате мы получаем* [2])

$$q = \lim_{V\to\infty} \frac{Q}{V} = 2 \sum_n \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} Q_n(\mathbf{k}), \tag{8.54}$$

где интегрирование ведется по объему одной элементарной ячейки.

Если, как это часто бывает [3]), $Q_n(\mathbf{k})$ зависит от n и $\mathbf{k}$ только через энергию $\mathscr{E}_n(\mathbf{k})$, то мы можем продолжить аналогию со случаем свободных электронов и определить $g(\mathscr{E})$ — плотность уровней на единицу объема (или просто «плотность уровней»). Тогда плотность q будет иметь вид [ср. (2.60)]

$$q = \int d\mathscr{E} g(\mathscr{E}) Q(\mathscr{E}). \tag{8.55}$$

Сравнивая (8.54) и (8.55), находим

$$g(\mathscr{E}) = \sum_n g_n(\mathscr{E}), \tag{8.56}$$

где плотность уровней в n-й зоне $g_n(\mathscr{E})$ дается выражением

$$g_n(\mathscr{E}) = \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \delta(\mathscr{E} - \mathscr{E}_n(\mathbf{k})); \tag{8.57}$$

здесь интегрирование проводится по любой элементарной ячейке.

Плотность уровней можно представить также и в иной форме, замечая, что, как и в случае свободных электронов [формула (2.62)], справедливо следующее соотношение:

$$g_n(\mathscr{E})\, d\mathscr{E} = (2/V) \times (\text{число разрешенных волновых векторов в } n\text{-й зоне в интервале энергий от } \mathscr{E} \text{ до } \mathscr{E} + d\mathscr{E}). \tag{8.58}$$

Число разрешенных волновых векторов в n-й зоне в этом интервале энергий равно просто объему той части элементарной ячейки в k-пространстве, в которой $\mathscr{E} \leqslant \mathscr{E}_n(\mathbf{k}) \leqslant \mathscr{E} + d\mathscr{E}$, деленному на объем $\Delta\mathbf{k} = (2\pi)^3/V$, приходящийся на одно разрешенное значение волнового вектора. Следовательно,

$$g_n(\mathscr{E})\, d\mathscr{E} = \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \times \begin{cases} 1, & \mathscr{E} \leqslant \mathscr{E}_n(\mathbf{k}) \leqslant \mathscr{E} + d\mathscr{E}, \\ 0 & \text{в остальных случаях} \end{cases} \tag{8.59}$$

Поскольку величина $d\mathscr{E}$ бесконечно мала, это выражение легко представить также в виде интеграла по поверхности. Пусть $S_n(\mathscr{E})$ — та часть поверхности $\mathscr{E}_n(\mathbf{k}) = \mathscr{E}$, которая лежит внутри данной элементарной ячейки, а $\delta k(\mathbf{k})$ — рас-

---

[1]) Функции $Q_n(\mathbf{k})$ обычно имеют периодичность обратной решетки, поэтому конкретный выбор элементарной ячейки не имеет значения.

[2]) При использовании этой формулы следует проявлять осторожность; см. замечание на стр. 50—51.

[3]) Например, если q — плотность числа электронов n, то $Q(\mathscr{E}) = f(\mathscr{E})$, где f — функция Ферми, если же q — плотность электронной энергии u, то $Q(\mathscr{E}) = \mathscr{E} f(\mathscr{E})$.

стояние по нормали между поверхностями $S_n(\mathscr{E})$ и $S_n(\mathscr{E}+d\mathscr{E})$ в точке $\mathbf{k}$. Тогда (фиг. 8.2)

$$g_n(\mathscr{E})\,d\mathscr{E} = \int\limits_{S_n(\mathscr{E})} \frac{dS}{4\pi^3}\,\delta k(\mathbf{k}). \tag{8.60}$$

Чтобы найти явное выражение для $\delta k(\mathbf{k})$, заметим, что $S_n(\mathscr{E})$ есть поверхность постоянной энергии. Отсюда вытекает, что градиент по $\mathbf{k}$ от $\mathscr{E}_n(\mathbf{k})$, т. е. $\nabla\mathscr{E}_n(\mathbf{k})$, представляет собой вектор, который перпендикулярен этой поверхности и имеет абсолютную величину, равную скорости изменения $\mathscr{E}_n(\mathbf{k})$ в направлении нормали. Поэтому

$$\mathscr{E} + d\mathscr{E} = \mathscr{E} + |\nabla\mathscr{E}_n(\mathbf{k})|\,\delta k(\mathbf{k}) \tag{8.61}$$

и, следовательно,

$$\delta k(\mathbf{k}) = \frac{d\mathscr{E}}{|\nabla\mathscr{E}_n(\mathbf{k})|}. \tag{8.62}$$

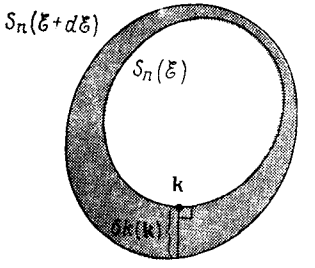
Подставляя (8.62) в (8.60), приходим к выражению

$$\boxed{g_n(\mathscr{E}) = \int\limits_{S_n(\mathscr{E})} \frac{dS}{4\pi^3}\,\frac{1}{|\nabla\mathscr{E}_n(\mathbf{k})|}}, \tag{8.63}$$

которое устанавливает в явной форме связь между плотностью уровней и зонной структурой.

Формула (8.63), так же как и анализ, который нас к ней привел, будут использованы в последующих главах [1]. В данный момент мы лишь отметим существование одного совершенно общего свойства плотности уровней.

Как уже говорилось, функция $\mathscr{E}_n(\mathbf{k})$ периодична в обратной решетке и при каждом значении n ограничена сверху и снизу, а, кроме того, в общем случае всюду дифференцируема; отсюда следует, что в каждой элементарной ячейке должны иметься такие точки $\mathbf{k}$, в которых $|\nabla\mathscr{E}| = 0$. Например, градиент любой дифференцируемой функции обращается в нуль в точках локальных максимумов и минимумов, а ограниченность и периодичность $\mathscr{E}_n(\mathbf{k})$ гарантируют, что при всяком n в каждой элементарной ячейке имеются по крайней мере один максимум и один минимум [2].



Фиг. 8.2. Двумерная иллюстрация построения, используемого при выводе формулы (8.60).

Замкнутые кривые — две поверхности постоянной энергии; между ними заключена (более темная) интересующая нас область; для одной точки $\mathbf{k}$ указано расстояние $\delta k(\mathbf{k})$.

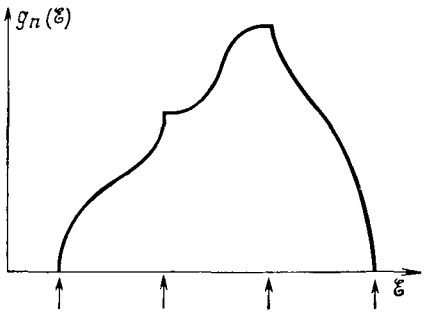
Когда градиент $\mathscr{E}_n$ обращается в нуль, в подынтегральном выражении в формуле (8.63) для плотности уровней появляется особенность. Можно показать, что в трехмерном случае [3] подобные особенности оказываются интегрируемыми и дают конечные значения для g_n. Однако они все же приводят к обращению в бесконечность величины $dg_n/d\mathscr{E}$, т. е. наклона кривой $g_n(\mathscr{E})$. Такие

[1] См. также задачу 2.

[2] Самое общее исследование числа точек с нулевым градиентом оказывается, однако, довольно сложным. См., например, [2].

[3] В одномерном случае в точке особенности ван Хова бесконечными становятся сами функции $g_n(\mathscr{E})$.

сингулярности называют *особенностями ван Хова* [1]). Они возникают при тех значениях $\mathscr{E}$, для которых поверхности постоянной энергии $S_n(\mathscr{E})$ содержат точки, где величина $\nabla\mathscr{E}_n(\mathbf{k})$ обращается в нуль. Производные от плотности уровней при энергии Ферми входят во все члены разложения Зоммерфельда, за исключением первого из них [2]); это означает, что в тех случаях, когда на поверхности Ферми есть точки с нулевым значением $\nabla\mathscr{E}_n(\mathbf{k})$, нам следует ожидать появления аномалий низкотемпературных свойств металлов [3]).



Фиг. 8.3. Особенности ван Хова в плотности уровней (указаны стрелками, перпендикулярными оси $\mathscr{E}$).

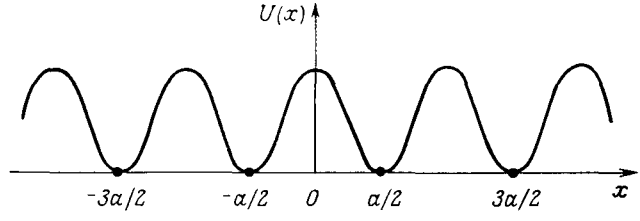
Типичные особенности ван Хова изображены на фиг. 8.3 и рассмотрены в задаче 2 в гл. 9.

На этом мы завершаем обсуждение общих свойств одноэлектронных уровней в периодическом потенциале [4]). В следующих двух главах исследуются два разных и очень важных предельных случая, которые можно рассматривать как конкретные иллюстрации довольно абстрактного анализа, проведенного в настоящей главе.

ЗАДАЧИ

1. *Периодические потенциалы в одномерном случае*

В одномерном случае оказывается возможным продолжить общее исследование уровней электрона в периодическом потенциале, не связанное с детальными характеристиками этого потенциала. Одномерный случай во многих отношениях не является типичным (так как в нем не требуется понятия поверхности Ферми) и может даже вводить в заблуждение (в нем исчезает возможность перекрытия зон, которое оказывается весьма вероятным в



Фиг. 8.4. Одномерный периодический потенциал $U(x)$.

Обратите внимание на то, что ионы расположены в узлах решетки Бравэ с постоянной решетки a. Удобно считать, что эти точки имеют координаты $(n + 1/2)a$, и выбрать потенциал таким образом, чтобы он достигал нулевого значения в точках расположения ионов.

случае двух и трех измерений). Тем не менее все же интересно проследить, как некоторые из характерных черт трехмерной зонной структуры, приближенно рассчитываемой в гл. 9—11, возникают в одномерном случае в результате точного рассмотрения.

---

[1]) Фактически те же самые особенности имеют место в теории колебаний решетки. См. гл. 23. (Особенности ван Хова возникают при тех значениях энергии $\mathscr{E}$, при которых изоэнергетические поверхности изменяют свою топологию.— *Прим. ред.*)

[2]) См., например, гл. 2, задачу 2, п. «е».

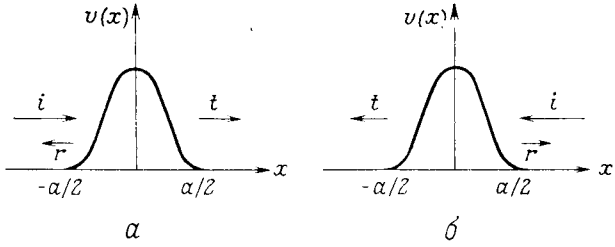
[3]) Их существование было предсказано И. М. Лифшицем. Они получили название фазовых переходов $2^1/_2$ рода.—*Прим. ред.*

[4]) В задаче 1 общий анализ продолжен для более простого случая одномерного потенциала, хотя этот случай и является несколько дезориентирующим.

Итак, пусть мы имеем одномерный периодический потенциал $U(x)$ (фиг. 8.4). Удобно считать, что ионы покоятся в точках минимума потенциала U, которые, по предположению, определяют нулевое значение энергии. Будем рассматривать периодический потенциал как суперпозицию потенциальных барьеров $v(x)$ с шириной a, центры которых находятся в точках $x = \pm na$ (фиг. 8.5):

$$U(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} v(x - na). \tag{8.64}$$

Каждое слагаемое $v(x - na)$ представляет собой потенциальный барьер, сквозь который электрон вынужден туннелировать, чтобы перейти от иона, лежащего по одну сторону от от точки na, к иону, лежащему по другую сторону этой точки. Для простоты мы предположим, что $v(x) = v(-x)$ (это одномерный аналог предполагавшейся выше симметрии относительно



Фиг. 8.5. Частицы, падающие слева (*а*) и справа (*б*) на один из барьеров, отделяющих друг от друга соседние ионы в периодическом потенциале, изображенном на фиг. 8.4.

Падающая, прошедшая и отраженная волны обозначены стрелками, которые параллельны направлениям распространения и имеют длину, пропорциональную соответствующим амплитудам.

инверсии), но не будем делать никаких других предположений относительно v; таким образом, форма периодического потенциала U остается достаточно произвольной.

Зонную структуру одномерного твердого тела проще всего выразить через характеристики электрона, находящегося в потенциале отдельного барьера $v(x)$. Рассмотрим поэтому электрон, падающий слева на потенциальный барьер и имеющий энергию $\mathscr{E} = \hbar^2K^2/2m$[1]). Поскольку $v(x) = 0$ при $|x| \geqslant a/2$, в этих областях волновая функция $\psi_l(x)$ будет иметь вид

$$\begin{aligned} \psi_l(x) &= e^{iKx} + re^{-iKx}, & x \leqslant -\frac{a}{2}, \\ &= te^{iKx}, & x \geqslant \frac{a}{2}. \end{aligned} \tag{8.65}$$

Схематически этот процесс изображен на фиг. 8.5,*а*.

Коэффициенты прохождения (t) и отражения (r) дают амплитуду вероятности того, что электрон протуннелирует сквозь барьер или отразится от него; зависимость их от волнового вектора K падающей волны определяется детальными свойствами потенциала v. Однако многие характерные черты зонной структуры, соответствующей периодическому потенциалу U, можно определить, используя лишь наиболее общие свойства коэффициентов t и r. В силу четности потенциала v функция $\psi_r(x) = \psi_l(-x)$ также будет решением уравнения Шредингера с энергией $\mathscr{E}$. Из (8.65) следует, что функция $\psi_r(x)$ имеет вид

$$\begin{aligned} \psi_r(x) &= te^{-iKx}, & x \leqslant -\frac{a}{2}, \\ &= e^{-iKx} + re^{iKx} & x \geqslant \frac{a}{2}. \end{aligned} \tag{8.66}$$

Очевидно, она описывает частицу, которая падает на барьер справа, как показано на фиг. 8.5,*б*.

Поскольку ψ_l и ψ_r представляют собой два независимых решения уравнения Шредингера для случая одного барьера, соответствующие одинаковой энергии, любое другое

---

[1]) *Замечание.* В этой задаче K является непрерывной переменной и не имеет никакого отношения к обратной решетке.

решение для той же энергии будет их линейной комбинацией[1]): $\psi = A\psi_l + B\psi_r$. В частности, поскольку гамильтониан кристалла в области $-a/2 \leqslant x \leqslant a/2$ совпадает с гамильтонианом отдельного иона, любое решение уравнения Шредингера для кристалла, отвечающее энергии $\mathscr{E}$, должно быть в этой области линейной комбинацией функций ψ_l и ψ_r:

$$\psi(x) = A\psi_l(x) + B\psi_r(x), \quad -\frac{a}{2} \leqslant x \leqslant \frac{a}{2} \tag{8.67}$$

Учтем также, что в соответствии с теоремой Блоха функцию ψ можно выбрать таким образом, чтобы для некоторого k выполнялось соотношение

$$\psi(x+a) = e^{ika}\psi(x). \tag{8.68}$$

Дифференцируя (8.68), находим также, что производная $\psi' = d\psi/dx$ должна удовлетворять условию

$$\psi'(x+a) = e^{ika}\psi'(x). \tag{8.69}$$

а) Налагая условия (8.68) и (8.69) при $x = -a/2$ и используя формулы (8.65)—(8.67), покажите, что энергия блоховского электрона связана с его волновым вектором k следующим образом:

$$\cos ka = \frac{t^2 - r^2}{2t}\, e^{iKa} + \frac{1}{2t}\, e^{-iKa}, \quad \mathscr{E} = \frac{\hbar^2 K^2}{2m}. \tag{8.70}$$

Убедитесь, что это приводит к правильному результату в случае свободных электронов ($v \equiv 0$).

Уравнение (8.70) становится более содержательным, если воспользоваться некоторой дополнительной информацией о коэффициентах прохождения и отражения. Запишем для этого комплексное число t через его амплитуду и фазу:

$$t = |t|\, e^{i\delta}. \tag{8.71}$$

Действительное число δ называют фазовым сдвигом, поскольку оно характеризует изменение фазы прошедшей волны относительно падающей. Из условия сохранения электронов следует, что сумма вероятностей прохождения и отражения должна быть равна единице:

$$1 = |t|^2 + |r|^2. \tag{8.72}$$

Это и ряд других полезных утверждений могут быть доказаны следующим образом. Пусть ϕ_1 и ϕ_2 — два решения уравнения Шредингера в случае одного барьера, соответствующие одинаковой энергии:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\phi_i'' + v\phi_i = \frac{\hbar^2 K^2}{2m}\phi_i, \quad i = 1, 2. \tag{8.73}$$

Определим величину $w(\phi_1, \phi_2)$ («вронскиан») следующим образом:

$$w(\phi_1, \phi_2) = \phi_1'(x)\,\phi_2(x) - \phi_1(x)\,\phi_2'(x). \tag{8.74}$$

б) Докажите, что w не зависит от x; для этого выведите из (8.73) равенство $dw/dx = 0$.

в) Докажите соотношение (8.72), вычислив для этого величину $w(\psi_l, \psi_l^*)$ при $x \leqslant -a/2$ и $x \geqslant a/2$ и заметив, что, поскольку $v(x)$ — действительная величина, ψ_l^* будет решением того же самого уравнения Шредингера, как и ψ_l.

г) Вычислив $w(\psi_l, \psi_r^*)$, докажите, что rt^* является чисто мнимой величиной и поэтому величина r должна иметь вид

$$r = \pm i\,|r|\, e^{i\delta}, \tag{8.75}$$

где фаза δ — та же, что в (8.71).

д) Покажите в качестве следствия формул (8.70), (8.72) и (8.75), что энергия и волновой вектор блоховского электрона связаны между собой следующим образом:

$$\boxed{\frac{\cos(Ka+\delta)}{|t|} = \cos ka, \qquad \mathscr{E} = \frac{\hbar^2 K^2}{2m}.} \tag{8.76}$$

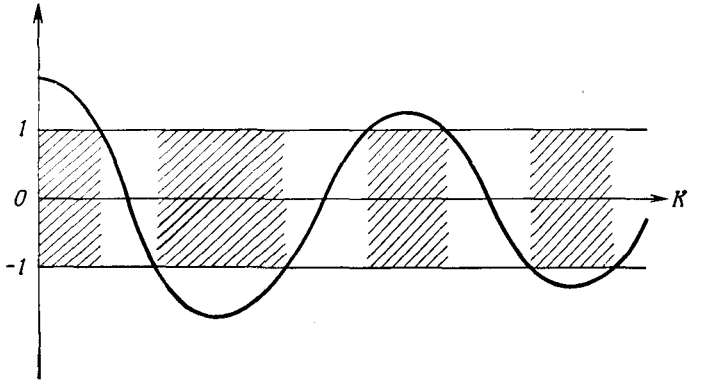
Поскольку $|t|$ всегда меньше единицы, но стремится к ней в пределе больших K (барьер становится все менее эффективным с ростом энергии падающего электрона), левая часть

[1]) Здесь мы имеем частный случай общей теоремы, согласно которой линейное дифференциальное уравнение n-го порядка имеет n независимых решений.

выражения (8.76), рассматриваемая как функция от K, обнаруживает поведение, представленное на фиг. 8.6. Для данного k разрешенные значения K [и, следовательно, разрешенные энергии $\mathscr{E}(k) = \hbar^2K^2/2m$] определяются пересечениями кривой на фиг. 8.6 с горизонтальной линией, проведенной на высоте $\cos(ka)$. Заметим, что значения K, расположенные вблизи тех, в которых выполняется условие

$$Ka + \delta = n\pi, \tag{8.77}$$

дают $|\cos(Ka + \delta)|/|t| \geqslant 1$, поэтому они не являются разрешенными ни при каком k. Соответствующие области энергий представляют собой запрещенные зоны. Если δ — ограниченная функция от K (как это обычно бывает), то существует бесконечно много областей запрещенной энергии, а также бесконечно много областей разрешенных значений энергии при каждом значении k.



Фиг. 8.6. Характерный вид функции $\cos(Ka + \delta)/|t|$.

Поскольку $|t(K)|$ всегда меньше единицы, в окрестностях точек, являющихся решениями уравнения $Ka + \delta(K) = n\pi$, эта функция превышает по абсолютной величине единицу. Уравнение (8.76) может выполняться для действительного k в том и только в том случае, когда данная функция по абсолютной величине меньше единицы. Следовательно, существуют области разрешенных (светлые) и запрещенных (заштрихованные) значений K (им соответствуют области $\mathscr{E} = \hbar^2K^2/2m$). Заметим, что, когда значение $|t|$ очень близко к единице (слабый потенциал), запрещенные области будут очень узкими, а когда значение $|t|$ очень мало (сильный потенциал), узкими будут разрешенные области

е) Предположим, что барьер является очень слабым (т. е. что $|t| \approx 1$, $|r| \approx 0$, $\delta \approx 0$). Покажите, что в этом случае энергетические щели очень узки, а ширина щели содержащей $K = n\pi/a$, равна

$$\mathscr{E}_{\text{gap}} \approx 2\pi n \frac{\hbar^2}{ma^2}|r|. \tag{8.78}$$

ж) Предположим, что барьер очень сильный, так что $|t| \approx 0$, $|r| \approx 1$. Покажите тогда, что разрешенные зоны энергий очень узки и имеют ширину

$$\mathscr{E}_{\max} - \mathscr{E}_{\min} = O(|t|). \tag{8.79}$$

з) В качестве конкретного примера часто рассматривают случай, когда $v(x) = g\delta(x)$, где $\delta(x)$ — дельта-функция Дирака (частный случай «модели Кронига—Пенни»). Покажите, что тогда

$$\operatorname{ctg}\delta = -\frac{\hbar^2K}{mg}, \qquad |t| = \cos\delta. \tag{8.80}$$

Подобная модель представляет собой наиболее часто встречающийся в учебниках пример одномерного периодического потенциала. Обратите, однако, внимание на то, что основные полученные нами выводы не зависят от конкретного вида функциональной зависимости $|t|$ и δ от K.

2. *Плотность уровней*

а) В случае свободных электронов плотность уровней при энергии Ферми может быть записана в виде (2.64): $g(\mathscr{E}_F) = mk_F/\hbar^2\pi^2$. Покажите, что общее выражение (8.63) прини-

мает такой вид, если $\mathscr{E}_n(\mathbf{k}) = \hbar^2k^2/2m$ и (сферическая) поверхность Ферми целиком лежит в пределах одной элементарной ячейки.

б) Рассмотрим зону, в которой для достаточно малых k выполняется соотношение $\mathscr{E}_n(\mathbf{k}) = \mathscr{E}_0 + (\hbar^2/2)\,(k_x^2/m_x + k_y^2/m_y + k_z^2/m_z)$, где m_x, m_y, m_z — положительные постоянные (что может иметь место в случае кристалла с ромбической симметрией). Покажите, что если энергия $\mathscr{E}$ достаточно близка к $\mathscr{E}_0$, так что $\mathscr{E}_n(\mathbf{k})$ имеет указанный вид, то величина $g_n(\mathscr{E})$ пропорциональна $(\mathscr{E} - \mathscr{E}_0)^{1/2}$ и поэтому ее производная стремится к бесконечности (особенность ван Хова), когда $\mathscr{E}$ приближается к минимуму зоны.

[*Указание.* Используйте выражение (8.57) для плотности уровней.] Выведите отсюда, что если квадратичное выражение для $\mathscr{E}_n(\mathbf{k})$ остается справедливым вплоть до $\mathscr{E}_F$, то $g_n(\mathscr{E}_F)$ можно записать в форме, которая представляет собой очевидное обобщение результата (2.65), полученного для свободных электронов:

$$g_n(\mathscr{E}_F) = \frac{3}{2}\,\frac{n}{\mathscr{E}_F - \mathscr{E}_0}\,, \tag{8.81}$$

где n — вклад электронов этой зоны в полную плотность электронов.

в) Рассмотрим плотность уровней в окрестности седловой точки, где $\mathscr{E}_n(\mathbf{k}) = \mathscr{E}_0 + (\hbar^2/2)\,(k_x^2/m_x + k_y^2/m_y - k_z^2/m_z)$ и m_x, m_y, m_z — положительные постоянные. Покажите, что при $\mathscr{E} \approx \mathscr{E}_0$ производная от плотности уровней имеет вид

$$\begin{aligned} g_n'(\mathscr{E}) &\approx \text{const}, && \mathscr{E} > \mathscr{E}_0, \\ &\approx (\mathscr{E}_0 - \mathscr{E})^{-1/2}, && \mathscr{E} < \mathscr{E}_0. \end{aligned} \tag{8.82}$$

ЛИТЕРАТУРА

1. *Park D.*, Introduction to the Quantum Theory, McGraw-Hill, New York, 1964, p. 123.
2. *Weinreich G.*, Solids, Wiley, New York, 1965, pp. 73—79.

ГЛАВА 9

ЭЛЕКТРОНЫ В СЛАБОМ ПЕРИОДИЧЕСКОМ ПОТЕНЦИАЛЕ

ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ И СЛАБЫЕ ПЕРИОДИЧЕСКИЕ ПОТЕНЦИАЛЫ
УРОВНИ ЭНЕРГИИ ВБЛИЗИ ОДНОЙ ИЗ БРЭГГОВСКИХ ПЛОСКОСТЕЙ
ПРИМЕРЫ СХЕМ РАСШИРЕННЫХ, ПРИВЕДЕННЫХ
И ПОВТОРЯЮЩИХСЯ ЗОН В ОДНОМЕРНОМ СЛУЧАЕ
ПОВЕРХНОСТЬ ФЕРМИ И ЗОНЫ БРИЛЛЮЭНА
ГЕОМЕТРИЧЕСКИЙ СТРУКТУРНЫЙ ФАКТОР
СПИН-ОРБИТАЛЬНАЯ СВЯЗЬ

В случае слабого периодического потенциала удается составить достаточно полное представление о структуре электронных энергетических уровней. Раньше такой подход можно было рассматривать как упражнение, хотя и поучительное, но представляющее лишь чисто академический интерес. Сегодня, однако, мы знаем, что во многих случаях это явно нереалистическое допущение дает тем не менее поразительно точные результаты. Современные теоретические и экспериментальные исследования металлов, относящихся к I—IV группам периодической таблицы (это металлы, у которых в атомной конфигурации имеются *s*- и *p*-электроны, расположенные над конфигурацией заполненных оболочек инертных газов), показывают, что в них для описания движения электронов проводимости можно использовать почти постоянный потенциал. Такие элементы часто называют металлами с «почти свободными» электронами. Отправной точкой при их описании служит газ свободных электронов Зоммерфельда, свойства которого изменены из-за присутствия *слабого* периодического потенциала. В настоящей главе в рамках модели почти свободных электронов будут исследованы общие черты зонной структуры. Примеры применения к конкретным металлам рассмотрены в гл. 15.

Ответ на вопрос, почему в этих металлах зоны проводимости должны так сильно напоминать зоны свободных электронов, совсем не очевиден. Существуют две основные причины того, почему сильное взаимодействие электронов проводимости между собой и с положительно заряженными ионами приводит к суммарному эффекту, описываемому слабым потенциалом.

1. Взаимодействие между электронами и ионами наиболее сильно на малых расстояниях. Однако принцип Паули запрещает электронам проводимости появляться по соседству с ионами, поскольку эта область уже занята электронами ионного остова.

2. В той области, которая разрешена для электронов проводимости, они благодаря своей подвижности дополнительно уменьшают суммарный потенциал, действующий на отдельный электрон, поскольку они могут *экранировать* поля положительно заряженных ионов, уменьшая тем самым полный эффективный потенциал.

Эти замечания лишь показывают, почему последующее рассмотрение имеет широкую практическую применимость. К проблемам обоснования приближения почти свободных электронов мы вернемся позднее: в гл. 11 будет обсуждаться первая из названных причин, а в гл. 17 — вторая.

ОБЩИЙ ПОДХОД К УРАВНЕНИЮ ШРЕДИНГЕРА В СЛУЧАЕ СЛАБОГО ПОТЕНЦИАЛА

Когда периодический потенциал равен нулю, решения уравнения Шредингера представляют собой плоские волны. Разумной исходной точкой при рассмотрении слабых периодических потенциалов может поэтому служить разложение точного решения по плоским волнам, описанное в гл. 8. Волновую функцию блоховского уровня с квазиимпульсом $\mathbf{k}$ можно записать в форме (8.42)

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}}, \tag{9.1}$$

где коэффициенты $c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}$ и энергия уровня $\mathscr{E}$ определяются системой уравнений (8.41):

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m}(\mathbf{k}-\mathbf{K})^2 - \mathscr{E}\right] c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} + \sum_{\mathbf{K}'} U_{\mathbf{K}'-\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}'-\mathbf{K}} = 0. \tag{9.2}$$

Сумма в (9.1) берется по всем векторам $\mathbf{K}$ обратной решетки; при фиксированном $\mathbf{k}$ имеется по одному уравнению вида (9.2) для каждого вектора $\mathbf{K}$ обратной решетки. Множество (бесконечное) различных решений уравнений (9.2) при заданном $\mathbf{k}$ нумеруется значениями числа n — номера зоны. Можно (но не обязательно) считать, что волновой вектор $\mathbf{k}$ лежит в первой зоне Бриллюэна k-пространства.

В случае свободных электронов все фурье-компоненты $U_{\mathbf{K}}$ равны нулю. Уравнение (9.2) принимает тогда вид

$$(\mathscr{E}^0_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} - \mathscr{E})\, c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} = 0, \tag{9.3}$$

где введено обозначение

$$\mathscr{E}^0_{\mathbf{q}} = \frac{\hbar^2}{2m} q^2. \tag{9.4}$$

Из уравнения (9.3) следует, что для любого $\mathbf{K}$ должно выполняться условие $c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} = 0$ или условие $\mathscr{E} = \mathscr{E}^0_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}$. Последнее может иметь место лишь для одного $\mathbf{K}$, кроме случаев, когда $\mathscr{E}^0_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}$ имеет одно и то же значение при нескольких различных значениях $\mathbf{K}$. Если такое вырождение *отсутствует*, мы получаем обычные решения для свободных электронов:

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}^0_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}, \qquad \psi_{\mathbf{k}} \sim e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}}. \tag{9.5}$$

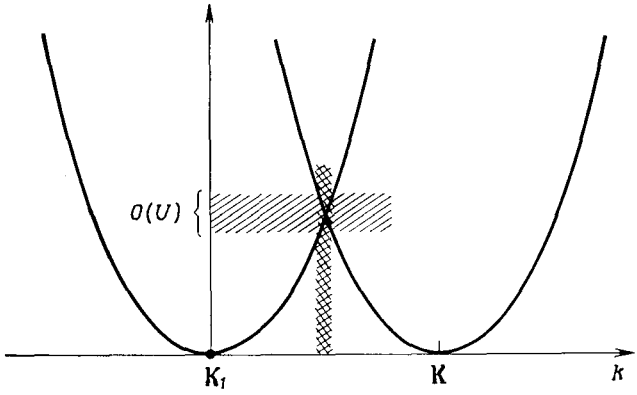
Если, однако, имеется такая группа волновых векторов $\mathbf{K}_1, \ldots, \mathbf{K}_m$ обратной решетки, для которых

$$\mathscr{E}^0_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1} = \ldots = \mathscr{E}^0_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_m}, \tag{9.6}$$

то при энергии $\mathscr{E}$, равной значению (9.6), существует m независимых вырожденных решений вида плоской волны. Поскольку любая линейная комбинация вырожденных решений также является решением, у нас остается полная свобода в выборе коэффициентов $c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}$ при $\mathbf{K} = \mathbf{K}_1, \ldots, \mathbf{K}_m$.

Эти простые замечания приобретают более глубокое содержание, если значения $U_{\mathbf{K}}$ не равны нулю, но очень малы. Мы по-прежнему должны прово-

дить анализ для двух случаев, которые соответствуют наличию и отсутствию вырождения для свободных электронов. Теперь, однако, проводя такое разделение, мы исходим уже не из условия строгого равенства [1]) энергий двух



Фиг. 9.1. Для значений $\mathbf{k}$, лежащих в заштрихованных интервалах, уровни свободных электронов $\mathscr{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1}$ и $\mathscr{E}_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}$ отличаются на величину $O(U)$.

и более различных уровней свободных электронов, а считаем, что энергии равны друг другу лишь с точностью до членов порядка U.

Случай 1. Будем считать вектор $\mathbf{k}$ фиксированным и рассмотрим такой вектор $\mathbf{K}_1$ обратной решетки, для которого выполняется условие

$$|\mathscr{E}^0_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1} - \mathscr{E}^0_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}| \gg U \quad \text{для заданного } \mathbf{k} \text{ и всех } \mathbf{K} \neq \mathbf{K}_1, \tag{9.7}$$

т. е. энергия свободного электрона при $\mathbf{k} = \mathbf{K}_1$ отличается от его значения при всех других $\mathbf{K}$ на величину, значительно превышающую U (фиг. 9.1) [2]). Будем рассматривать воздействие потенциала на такой уровень свободного электрона, для которого

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}^0_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1}, \quad c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} = 0, \quad \mathbf{K} \neq \mathbf{K}_1. \tag{9.8}$$

Полагая в уравнениях (9.2) $\mathbf{K} = \mathbf{K}_1$ [и используя обозначение (9.4)], находим (штрих у индекса суммирования опускаем)

$$(\mathscr{E} - \mathscr{E}^0_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1})\, c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1} = \sum_{\mathbf{K}} U_{\mathbf{K}-\mathbf{K}_1} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}. \tag{9.9}$$

Поскольку мы выбрали аддитивную постоянную в потенциальной энергии таким образом, чтобы $U_{\mathbf{K}} = 0$ при $\mathbf{K} = \mathbf{0}$ (см. стр. 144), в правой части равенства (9.9) имеются только члены с $\mathbf{K} \neq \mathbf{K}_1$. Так как мы рассматриваем решение, для которого $c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}$ обращается в нуль при $\mathbf{K} \neq \mathbf{K}_1$ в пределе $U \to 0$, следует ожидать, что члены в правой части уравнения (9.9) будут иметь второй порядок

[1]) Читатель, знакомый со стационарной теорией возмущений, может возразить, что поскольку строгое вырождение отсутствует, то, рассматривая достаточно малые U, мы можем сделать все разности энергий между уровнями большими по сравнению с U. Это действительно справедливо *для любого заданного* $\mathbf{k}$. Однако мы исходим из определенного конечного значения U, каким бы малым оно ни было, и ищем процедуру, справедливую для всех $\mathbf{k}$ в первой зоне Бриллюэна. Мы увидим, что независимо от степени малости U всегда можно найти некоторые значения $\mathbf{k}$, для которых расстояние между невозмущенными уровнями мало по сравнению с U. Следовательно, проводимые ниже рассуждения оказываются более тонкими, чем обычная теория возмущений в вырожденном случае.

[2]) В неравенствах такого вида U обозначает характерную фурье-компоненту потенциала.

по U. Это можно проверить непосредственно, записав уравнение (9.2) для $\mathbf{K} \neq \mathbf{K}_1$ в виде

$$c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} = \frac{U_{\mathbf{K}_1-\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1}}{\mathscr{E} - \mathscr{E}^0_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}} + \sum_{\mathbf{K}' \neq \mathbf{K}_1} \frac{U_{\mathbf{K}'-\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}'}}{\mathscr{E} - \mathscr{E}^0_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}}. \tag{9.10}$$

Мы выделили из суммы в (9.10) тот член, который содержит $c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1}$, ибо он по порядку величины превосходит остальные члены, включающие в себя $c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}'}$ при $\mathbf{K}' \neq \mathbf{K}_1$. Это следует из предположения (9.7), согласно которому уровень $\mathscr{E}^0_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1}$ не является почти вырожденным по отношению к другим уровням $\mathscr{E}^0_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}$. В противном случае некоторые из знаменателей в (9.10) имели бы малую величину порядка U; в результате множитель U в числителе сокращался бы и в сумме в (9.10) возникли бы дополнительные члены, сравнимые по величине с членом, содержащим $\mathbf{K} = \mathbf{K}_1$.

Поэтому в отсутствие приближенного вырождения имеем

$$c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} = \frac{U_{\mathbf{K}_1-\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1}}{\mathscr{E} - \mathscr{E}^0_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}} + O(U^2). \tag{9.11}$$

Подставляя это выражение в (9.9), находим

$$(\mathscr{E} - \mathscr{E}^0_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1}) c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1} = \sum_{\mathbf{K}} \frac{U_{\mathbf{K}-\mathbf{K}_1} U_{\mathbf{K}_1-\mathbf{K}}}{\mathscr{E} - \mathscr{E}^0_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1} + O(U^3). \tag{9.12}$$

Следовательно, возмущенный уровень энергии $\mathscr{E}$ отличается от значения $\mathscr{E}^0_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1}$ для свободного электрона на величину порядка U^2. Поэтому, чтобы решить уравнение (9.12) для $\mathscr{E}$ с такой точностью, достаточно заменить $\mathscr{E}$ справа в знаменателе на $\mathscr{E}^0_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1}$; в результате получаем следующее выражение [1]) для $\mathscr{E}$, правильное с точностью до второго порядка по U:

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}^0_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1} + \sum_{\mathbf{K}} \frac{|U_{\mathbf{K}-\mathbf{K}_1}|^2}{\mathscr{E}^0_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1} - \mathscr{E}^0_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}} + O(U^3). \tag{9.13}$$

Уравнение (9.13) показывает, что слабо возмущенные невырожденные зоны отталкивают друг друга: каждый уровень $\mathscr{E}^0_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}$, лежащий ниже $\mathscr{E}^0_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1}$, дает вклад в (9.13), повышающий величину $\mathscr{E}$, а каждый уровень, расположенный выше $\mathscr{E}^0_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1}$, дает вклад, понижающий эту энергию. Однако наиболее важный качественный вывод, вытекающий из этого анализа для случая, когда приблизительное вырождение отсутствует, заключается в том, что сдвиг энергии по сравнению со значением для свободных электронов имеет второй порядок по U. При наличии приблизительного вырождения (как мы сейчас увидим) такой сдвиг энергии может быть линейным по U. Следовательно, в основном порядке по слабому периодическому потенциалу значительный сдвиг испытывают лишь почти вырожденные уровни свободных электронов. Поэтому главное внимание необходимо уделить именно этому важному случаю.

Случай 2. Пусть величина $\mathbf{k}$ такова, что имеются векторы $\mathbf{K}_1, \ldots, \mathbf{K}_m$ обратной решетки, для которых энергии $\mathscr{E}^0_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1}, \ldots, \mathscr{E}^0_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_m}$ отличаются друг от друга на величину порядка [2]) U, тогда как разность между этими энергиями

---

[1]) Мы учли, что в силу (8.34) выполняется соотношение $U_{-\mathbf{K}} = U^*_{\mathbf{K}}$.

[2]) В одномерном случае m не может быть больше двух, однако в трехмерном возможны бо́льшие значения m.

и энергией $\mathscr{E}^0_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}$ велика по сравнению с U,

$$|\mathscr{E}^0_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}-\mathscr{E}^0_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_i}|\gg U,\quad i=1,\ \ldots,\ m,\ \mathbf{K}\neq\mathbf{K}_1,\ \ldots,\ \mathbf{K}_m. \tag{9.14}$$

В этом случае мы должны рассматривать отдельно те из уравнений системы (9.2), для которых $\mathbf{K}$ есть одно из m значений $\mathbf{K}_1, \ldots, \mathbf{K}_m$. Это дает m уравнений, соответствующих уравнению (9.9) в невырожденном случае. В получаемых m уравнениях мы выделяем из суммы те члены, которые содержат коэффициенты $c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_j}$, $j=1, \ldots, m$. Эти члены могут и не быть малыми в пределе стремящегося к нулю взаимодействия в отличие от других членов, которые имеют порядок выше U. В результате получаем

$$(\mathscr{E}-\mathscr{E}^0_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_i})\,c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_i}=\sum_{j=1}^{m}U_{\mathbf{K}_j-\mathbf{K}_i}c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_j}+\sum_{\mathbf{K}\neq\mathbf{K}_1,\ldots,\mathbf{K}_m}U_{\mathbf{K}-\mathbf{K}_i}c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}},\quad i=1,\ \ldots,\ m. \tag{9.15}$$

Выделяя таким же образом члены в сумме, мы можем записать уравнения (9.2) для остальных уровней в виде

$$c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}=\frac{1}{\mathscr{E}-\mathscr{E}^0_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}}\Big(\sum_{j=1}^{m}U_{\mathbf{K}_j-\mathbf{K}}c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_j}+\sum_{\mathbf{K}'\neq\mathbf{K}_1,\ldots,\mathbf{K}_m}U_{\mathbf{K}'-\mathbf{K}}c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}'}\Big),\quad \mathbf{K}\neq\mathbf{K}_1,\ \ldots,\ \mathbf{K}_m. \tag{9.16}$$

Последнее уравнение соответствует уравнению (9.10) в случае отсутствия приблизительного вырождения.]

Поскольку при $\mathbf{K}\neq\mathbf{K}_1, \ldots, \mathbf{K}_m$ коэффициенты $c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}$ имеют порядок выше U, уравнения (9.16) дают

$$c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}=\frac{1}{\mathscr{E}-\mathscr{E}^0_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}}\sum_{j=1}^{m}U_{\mathbf{K}_j-\mathbf{K}}c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_j}+O(U^2). \tag{9.17}$$

Подставляя эти выражения в (9.15), получаем

$$(\mathscr{E}-\mathscr{E}^0_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_i})\,c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_i}=\sum_{j=1}^{m}U_{\mathbf{K}_j-\mathbf{K}_i}c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_j}+\sum_{j=1}^{m}\Big(\sum_{\mathbf{K}\neq\mathbf{K}_1,\ldots,\mathbf{K}_m}\frac{U_{\mathbf{K}-\mathbf{K}_i}U_{\mathbf{K}_j-\mathbf{K}}}{\mathscr{E}-\mathscr{E}^0_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}}\Big)c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_j}+O(U^3). \tag{9.18}$$

Сравним полученные уравнения с результатом (9.12) для случая, когда приблизительное вырождение отсутствует. Там мы нашли явное выражение для сдвига энергии с точностью до U^2 [система уравнений (9.18) переходит в него при $m=1$]. Теперь, однако, мы видим, что с точностью до U^2 определение сдвигов для m почти вырожденных уровней сводится к решению системы из m уравнений [1]) для $c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_i}$. При этом коэффициенты во второй сумме справа в этих уравнениях имеют более высокий порядок по U, чем в первой [2]). Следовательно, чтобы найти *основные* поправки по величине U, можно заменить (9.18) системой

[1]) Они довольно тесно связаны с уравнениями теории возмущений во втором порядке в случае *вырождения*, к которым они сводятся, если все $\mathscr{E}^0_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_i}$, $i=1, \ldots, m$, строго равны друг другу. (См. учебник Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшица [1].)

[2]) Числитель содержит два множителя U и, поскольку в сумму входят лишь значения $\mathbf{K}, \mathbf{K}_1, \ldots, \mathbf{K}_m$, знаменатель не имеет порядка U при $\mathscr{E}$, близком к $\mathscr{E}^0_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_i}$, $i=1, \ldots, m$.

гораздо более простых уравнений:

$$(\mathscr{E}-\mathscr{E}^0_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_i})\,c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_i}=\sum_{j=1}^{m}U_{\mathbf{K}_j-\mathbf{K}_i}c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_j},\quad i=1,\ \ldots,\ m, \tag{9.19}$$

представляющих собой просто общие уравнения для системы с m квантовыми уровнями [1]).

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УРОВНИ ВБЛИЗИ ОДНОЙ ИЗ БРЭГГОВСКИХ ПЛОСКОСТЕЙ

Простейшим и наиболее важным примером предыдущего анализа может служить случай, когда два уровня свободных электронов расположены близко друг к другу (по сравнению с U), но далеко от остальных уровней (также по сравнению с U). Если это так, уравнения (9.19) сводятся к двум уравнениям

$$\begin{aligned}(\mathscr{E}-\mathscr{E}^0_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1})\,c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1}&=U_{\mathbf{K}_2-\mathbf{K}_1}c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_2},\\ (\mathscr{E}-\mathscr{E}^0_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_2})\,c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_2}&=U_{\mathbf{K}_1-\mathbf{K}_2}c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}_1}.\end{aligned} \tag{9.20}$$

Если речь идет лишь о двух уровнях, нет необходимости по-прежнему пользоваться симметричными обозначениями. Поэтому введем переменные, особенно удобные именно для двухуровневой задачи

$$\mathbf{q}=\mathbf{k}-\mathbf{K}_1 \quad \text{и} \quad \mathbf{K}=\mathbf{K}_2-\mathbf{K}_1, \tag{9.21}$$

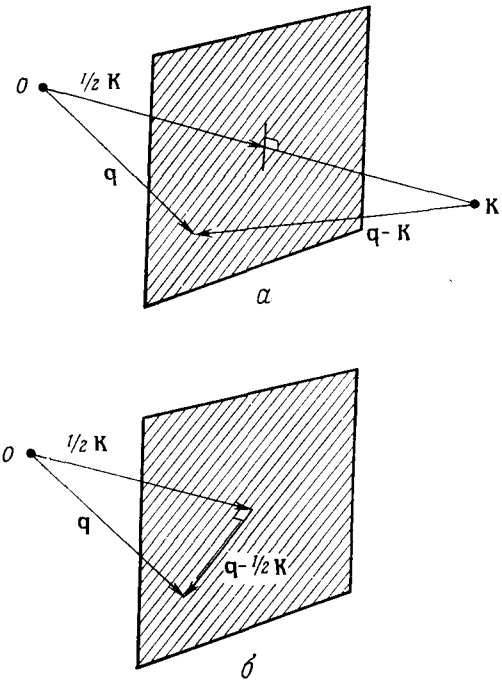
и запишем (9.20) в виде

$$\begin{aligned}(\mathscr{E}-\mathscr{E}^0_{\mathbf{q}})\,c_{\mathbf{q}}&=U_{\mathbf{K}}c_{\mathbf{q}-\mathbf{K}},\\ (\mathscr{E}-\mathscr{E}^0_{\mathbf{q}-\mathbf{K}})\,c_{\mathbf{q}-\mathbf{K}}&=U_{-\mathbf{K}}c_{\mathbf{q}}=U^*_{\mathbf{K}}c_{\mathbf{q}}.\end{aligned} \tag{9.22}$$

Справедливы следующие соотношения:

$$\mathscr{E}^0_{\mathbf{q}}\approx\mathscr{E}^0_{\mathbf{q}-\mathbf{K}},\quad |\mathscr{E}^0_{\mathbf{q}}-\mathscr{E}^0_{\mathbf{q}-\mathbf{K}'}|\gg U \quad \text{при} \quad \mathbf{K}'\neq\mathbf{K},\ \mathbf{0}. \tag{9.23}$$

Энергия $\mathscr{E}^0_{\mathbf{q}}$ равна $\mathscr{E}^0_{\mathbf{q}-\mathbf{K}}$ для некоторого вектора обратной решетки, лишь если выполняется условие $|\mathbf{q}|=|\mathbf{q}-\mathbf{K}|$. Это означает (фиг. 9.2, *а*), что точка $\mathbf{q}$ должна лежать на брэгговской плоскости (см. гл. 6), которая перпендикулярна отрезку, соединяющему начальную точку в k-пространстве с точкой $\mathbf{K}$ обратной решетки, и делит этот отрезок пополам. Из условия, согласно которому равенство $\mathscr{E}^0_{\mathbf{q}}=\mathscr{E}^0_{\mathbf{q}-\mathbf{K}'}$ должно выполняться только при $\mathbf{K}'=\mathbf{K}$, следует, что $\mathbf{q}$ лежит *лишь* на этой брэгговской плоскости и ни на какой другой.

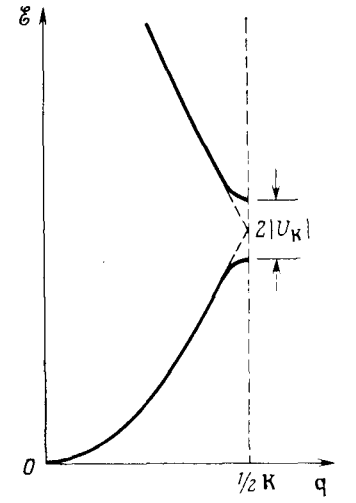


Фиг. 9.2. *а* — если $|\mathbf{q}|=|\mathbf{q}-\mathbf{K}|$, то точка $\mathbf{q}$ должна лежать на брэгговской плоскости, определяемой вектором $\mathbf{K}$; *б* — если точка $\mathbf{q}$ лежит на брэгговской плоскости, то вектор $\mathbf{q}-\frac{1}{2}\mathbf{K}$ параллелен этой плоскости.

[1]) Заметим, что для перехода от (9.19) к более точному виду (9.18) можно просто заменить U на U', где

$$U'_{\mathbf{K}_j-\mathbf{K}_i}=U_{\mathbf{K}_j-\mathbf{K}_i}+\sum_{\mathbf{K}\neq\mathbf{K}_1,\ \ldots,\ \mathbf{K}_m}\frac{U_{\mathbf{K}_i-\mathbf{K}}U_{\mathbf{K}-\mathbf{K}_j}}{\mathscr{E}-\mathscr{E}^0_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}}\,.$$

Итак, с геометрической точки зрения условия (9.23) означают, что точка $\mathbf{q}$ должна быть близка к одной брэгговской плоскости (но далека от места пересечения *двух* и более брэгговских плоскостей). Следовательно, случай двух почти вырожденных уровней относится к электрону, волновой вектор которого почти точно удовлетворяет условию однократного брэгговского рассеяния [1]). Соответственно общий случай большого числа почти вырожденных уровней применим к исследованию такого уровня свободного электрона, волновой вектор которого почти точно удовлетворяет условию одновременного существования многих брэгговских отражений. Поскольку слабый периодический потенциал сильнее всего влияет на почти вырожденные уровни, можно сделать вывод, что *главное воздействие слабый периодический потенциал оказывает лишь на те уровни свободного электрона, волновые векторы которых близки к векторам, допускающим брэгговское отражение.*



Фиг. 9.3. Изображение энергетических зон, описываемых выражением (9.26), при векторе $\mathbf{q}$, параллельном $\mathbf{K}$.

Нижняя зона соответствует выбору знака «минус» в (9.26), а верхняя — знаку «плюс». При $\mathbf{q} = \frac{1}{2}\mathbf{K}$ две зоны разделены щелью, имеющей величину $2|U_{\mathbf{K}}|$. Когда точка $\mathbf{q}$ значительно удалена от брэгговской плоскости, энергии уровней (в первом приближении) совпадают с соответствующими значениями для свободных электронов (последние показаны штриховыми линиями).

На стр. 168—172 систематически изучается, в каких случаях волновой вектор свободного электрона будет или не будет принадлежать брэгговским плоскостям и какова общая структура энергетических уровней, возникающая в слабом потенциале. Сначала, однако, мы рассмотрим случай, когда существенна лишь одна брэгговская плоскость и структура уровней определяется уравнениями (9.22). Эти уравнения имеют решение при выполнении условия

$$\begin{vmatrix} \mathscr{E}-\mathscr{E}^0_{\mathbf{q}} & -U_{\mathbf{K}} \\ -U^*_{\mathbf{K}} & \mathscr{E}-\mathscr{E}^0_{\mathbf{q}-\mathbf{K}} \end{vmatrix} = 0, \tag{9.24}$$

из которого следует квадратное уравнение

$$(\mathscr{E}-\mathscr{E}^0_{\mathbf{q}})(\mathscr{E}-\mathscr{E}^0_{\mathbf{q}-\mathbf{K}}) = |U_{\mathbf{K}}|^2. \tag{9.25}$$

Его два корня

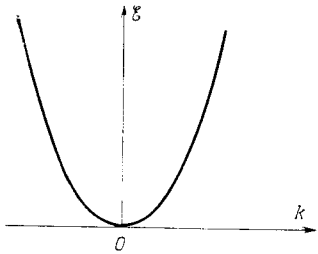
$$\mathscr{E} = \frac{1}{2}(\mathscr{E}^0_{\mathbf{q}} + \mathscr{E}^0_{\mathbf{q}-\mathbf{K}}) \pm \left[\left(\frac{\mathscr{E}^0_{\mathbf{q}} - \mathscr{E}^0_{\mathbf{q}-\mathbf{K}}}{2}\right)^2 + |U_{\mathbf{K}}|^2\right]^{1/2} \tag{9.26}$$

описывают главный результат воздействия периодического потенциала на два уровня $\mathscr{E}^0_{\mathbf{q}}$ и $\mathscr{E}^0_{\mathbf{q}-\mathbf{K}}$ свободных электронов, когда точка $\mathbf{q}$ близка к брэгговской плоскости, определяемой вектором $\mathbf{K}$. Эти решения показаны на фиг. 9.3.

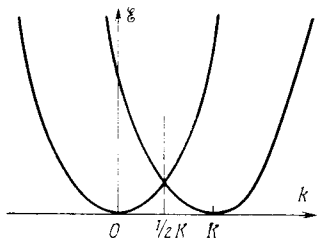
Выражение (9.26) приобретает особенно простой вид для точек, лежащих *непосредственно* на брэгговской плоскости, так как если $\mathbf{q}$ принадлежит брэгговской плоскости, то $\mathscr{E}^0_{\mathbf{q}} = \mathscr{E}^0_{\mathbf{q}-\mathbf{K}}$. Следовательно,

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}^0_{\mathbf{q}} \pm |U_{\mathbf{K}}|, \quad \text{если } \mathbf{q} \text{ лежит на одной брэгговской плоскости.} \tag{9.27}$$

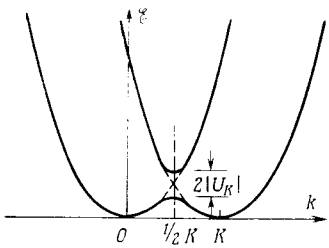
[1]) Падающие рентгеновские лучи испытывают брэгговское отражение, если их волновые векторы принадлежат брэгговской плоскости (см. гл. 6).


ε
k
0

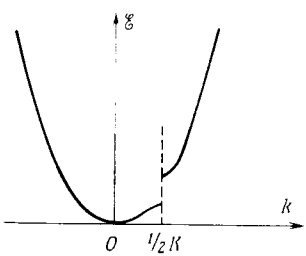
а


ε
k
0
½K
K

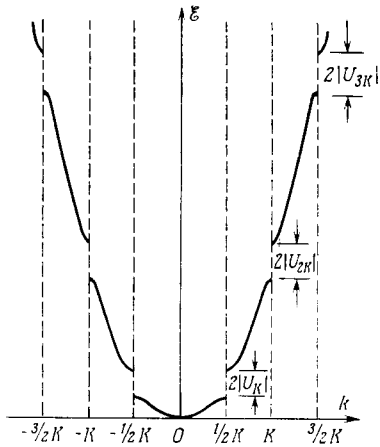
б


ε
2|U_K|
k
0
½K
K

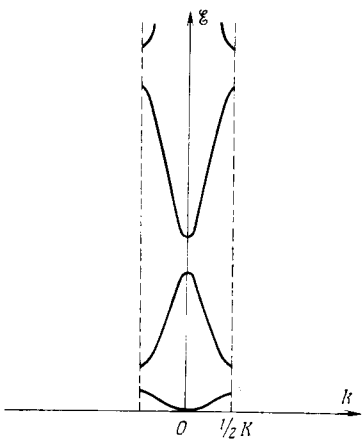
в


ε
k
0
½K

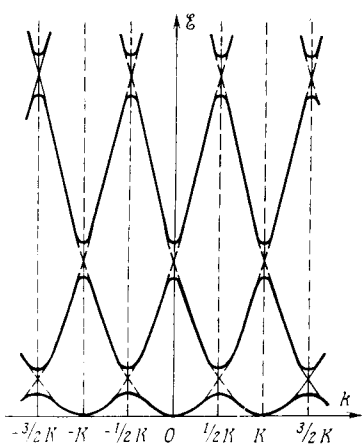
г


ε
2|U_3K|
2|U_2K|
2|U_K|
k
-3/2K
-K
-½K
0
½K
K
3/2K

д


ε
k
0
½K

е


ε
k
-3/2K
-K
-½K
0
½K
K
3/2K

ж

Таким образом, для всех точек на брэгговской плоскости один из уровней повышается на величину $|U_{\mathbf{K}}|$, а второй понижается на ту же постоянную величину.

Исходя из (9.26), легко также показать, что при $\mathscr{E}^0_{\mathbf{q}} = \mathscr{E}^0_{\mathbf{q}-\mathbf{K}}$ выполняется соотношение

$$\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \mathbf{q}} = \frac{\hbar^2}{m}\left(\mathbf{q} - \frac{1}{2}\mathbf{K}\right); \tag{9.28}$$

т. е. если точка $\mathbf{q}$ лежит на брэгговской плоскости, то градиент $\mathscr{E}$ параллелен этой плоскости (см. фиг. 9.2, *б*). Поскольку градиент перпендикулярен поверхностям, на которых функция постоянна, изоэнергетические поверхности вблизи брэгговской плоскости перпендикулярны ей [1]).

Если точка $\mathbf{q}$ принадлежит одной брэгговской плоскости, нетрудно также определить вид волновых функций, отвечающих двум решениям $\mathscr{E} = \mathscr{E}^0_{\mathbf{q}} \pm |U_{\mathbf{K}}|$. Из уравнений (9.22) следует, что если $\mathscr{E}$ дается выражением (9.27), то два коэффициента $c_{\mathbf{q}}$ и $c_{\mathbf{q}-\mathbf{K}}$ удовлетворяют соотношению [2])

$$c_{\mathbf{q}} = \pm \operatorname{sign}(U_{\mathbf{K}})\, c_{\mathbf{q}-\mathbf{K}}. \tag{9.29}$$

Поскольку два этих коэффициента доминируют в разложении (9.1) по плоским волнам, мы получаем, что при $U_{\mathbf{K}} > 0$

$$\begin{aligned} |\psi(\mathbf{r})|^2 &\sim \left(\cos\frac{1}{2}\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}\right)^2, \quad \mathscr{E} = \mathscr{E}^0_{\mathbf{q}} + |U_{\mathbf{K}}|, \\ |\psi(\mathbf{r})|^2 &\sim \left(\sin\frac{1}{2}\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}\right)^2, \quad \mathscr{E} = \mathscr{E}^0_{\mathbf{q}} - |U_{\mathbf{K}}|, \end{aligned}$$

а если $U_{\mathbf{K}} < 0$, то

$$\begin{aligned} |\psi(\mathbf{r})|^2 &\sim \left(\sin\frac{1}{2}\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}\right)^2, \quad \mathscr{E} = \mathscr{E}^0_{\mathbf{q}} + |U_{\mathbf{K}}|, \\ |\psi(\mathbf{r})|^2 &\sim \left(\cos\frac{1}{2}\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}\right)^2, \quad \mathscr{E} = \mathscr{E}^0_{\mathbf{q}} - |U_{\mathbf{K}}|. \end{aligned} \tag{9.30}$$

Иногда два найденных типа линейных комбинаций называют волновыми функциями «*p*-типа» ($|\psi|^2 \sim \sin^2 {}^1/_2\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}$) и «*s*-типа» ($|\psi|^2 \sim \cos^2 {}^1/_2\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}$), учитывая

[1]) Этот результат часто (но не всегда) остается справедливым и в случаях, когда периодический потенциал не мал, поскольку обычно брэгговские плоскости расположены довольно симметричным образом.

[2]) Для простоты мы предполагаем здесь, что величина $U_{\mathbf{K}}$ действительна (кристалл обладает симметрией относительно инверсии).

Фиг. 9.4. *а* — параболическая зависимость $\mathscr{E}$ от k для свободных электронов в одномерном случае;

б — первый шаг построения, используемого для определения искажений параболы свободных электронов, возникающих вблизи брэгговской «плоскости» из-за слабого периодического потенциала.

Если брэгговская «плоскость» задана значением K, то необходимо провести еще одну параболу свободных электронов с вершиной в точке K.

в — второй шаг построения, используемого для определения искажений параболы свободных электронов вблизи брэгговской «плоскости».

В точке $K/2$, в которой пересекаются две параболы, появляется расщепление, т. е. вырождение снимается.

г — части графика *в*, которые соответствуют изображенной на графике *а* первоначальной параболе свободных электронов.

д — влияние на параболу свободных электронов всех остальных брэгговских «плоскостей». Такой способ представления электронных уровней в периодическом потенциале называют *схемой расширенных зон*.

е — уровни энергии, показанные на графике *д*, изображенные в *схеме приведенных зон*.

ж — уровни свободных электронов, приведенные на графиках *д* и *е*, изображенные в *схеме повторяющихся зон*.

их зависимость от координат вблизи точек решетки. Комбинации s-типа, какн и для атомных s-уровней, не обращаются в нуль на ионе; в комбинации p-типа плотность заряда для малых расстояний изменяется пропорционально квадрату расстояния от иона и обращается в нуль на ионе, что характерно для атомных p-уровней.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЗОНЫ В ОДНОМЕРНОМ СЛУЧАЕ

Мы можем проиллюстрировать полученные общие выводы на примере одномерного случая, в котором возможно лишь двукратное вырождение. В отсутствие взаимодействия зависимость энергии электронных уровней от k имеет вид параболы (фиг. 9.4, *а*). В первом порядке по слабому одномерному периодическому потенциалу эта кривая остается неизменной всюду, кроме окрестности брэгговских «плоскостей» (в одномерном случае это точки). Если точка q близка к брэгговской «плоскости», отвечающей вектору K обратной решетки (т. е. близка к точке $^1/_2K$), то, чтобы найти измененные значения энергетических уровней, необходимо вначале построить еще одну кривую зависимости энергии свободных электронов от k — параболу с вершиной в точке K (фиг. 9.4, *б*). Заметим, далее, что вырождение в точке пересечения снимается; при этом в данной точке возникает расщепление, равное $2\,|U_K|$, и обе кривые имеют наклон, равный нулю. Таким образом, от фиг. 9.4, *б* мы переходим к фиг. 9.4, *в*. В результате подобного преобразования исходная кривая для свободных электронов принимает вид, показанный на фиг. 9.4, *г*. При учете всех брэгговских плоскостей и связанных с ними фурье-компонент мы приходим к совокупности кривых, изображенных на фиг. 9.4, *д*. Этот способ представления энергетических уровней называют *схемой расширенных зон*.

Если предпочтительнее задавать все уровни посредством векторов k из первой зоны Бриллюэна, мы можем перенести кусочки кривых на фиг. 9.4, *д* в первую зону, проделав смещения на векторы обратной решетки. Результат показан на фиг. 9.4, *е*. Это представление называют *схемой приведенных зон* (см. стр. 149).

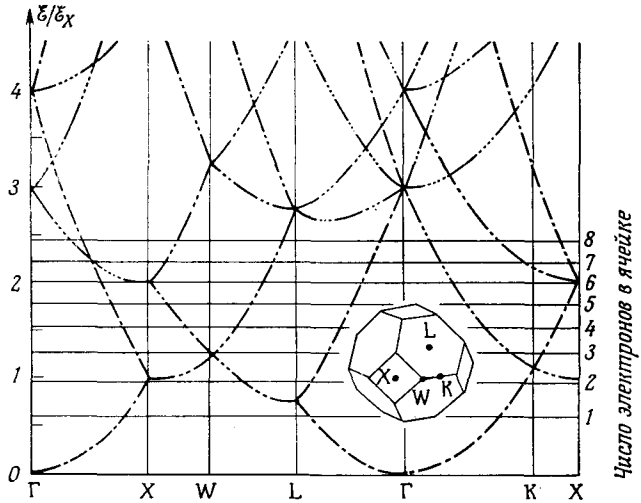
Можно также подчеркнуть периодичность описания в k-пространстве, продолжив периодически фиг. 9.4, *е* на все k-пространство. В результате получается фиг. 9.4, *ж*, из которой хорошо видно, что всякий уровень с заданным k может быть описан также и другими волновыми векторами, отличающимися от k на любой из векторов обратной решетки. Такое представление называют *схемой повторяющихся зон* (см. стр. 149). В схеме приведенных зон для задания уровней используются векторы $\mathbf{k}$, лежащие в первой зоне, тогда как в схеме расширенных зон применяются обозначения, подчеркивающие непосредственную связь с уровнями свободных электронов. Схема повторяющихся зон является наиболее общим представлением, но такое описание избыточно — каждый уровень показан много раз для всех эквивалентных волновых векторов k, $k \pm K$, $k \pm 2K$ и т. д.

КРИВЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭНЕРГИИ ОТ ВОЛНОВОГО ВЕКТОРА В ТРЕХМЕРНОМ СЛУЧАЕ

Для изображения структуры энергетических зон в трехмерном случае иногда используют кривые зависимости $\mathscr{E}$ от $\mathbf{k}$ вдоль определенных прямых в k-пространстве. Такие кривые обычно изображаются в схеме приведенных зон, поскольку для произвольного направления в k-пространстве они не периодичны.

Даже в приближении совершенно свободных электронов получаемые кривые оказываются поразительно сложными. Примером может служить фиг. 9.5, на которой изображена зависимость значений $\mathscr{E}^0_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} = \hbar^2 (\mathbf{k} - \mathbf{K})^2/2m$ от волнового вектора $\mathbf{k}$ при изменении его вдоль определенных указанных направлений; взяты все векторы $\mathbf{K}$ обратной решетки, лежащие настолько близко к начальной точке, чтобы энергия не превышала максимального значения на вертикальной шкале.

Обратите внимание, что большинство кривых сильно вырождено[1]). Это связано с тем, что направления, вдоль которых изображена энергия, представ-



Фиг. 9.5. Энергетические уровни свободных электронов для г. ц. к. решетки Бравэ. (Из работы [2].)

Энергии построены вдоль отрезков в первой зоне Бриллюэна, соединяющих точки Г ($\mathbf{k} = 0$), K, L, W и X. Величина $\mathscr{E}_X$ — энергия в точке X, равная $([\hbar^2/2m]\,[2\pi/a]^2)$. Горизонтальными прямыми показаны энергии Ферми для обозначенного справа числа электронов в расчете на одну элементарную ячейку. Количество точек на кривой обозначает число вырожденных уровней свободных электронов, представленных этой кривой.

ляют собой линии с довольно высокой симметрией, а поэтому лежащие на них точки с большой степенью вероятности могут оказаться на таком же удалении от нескольких других векторов обратной решетки, как и от заданного вектора. Добавление слабого периодического потенциала обычно частично, но не полностью, снимает такое вырождение. Чтобы определить, каким именно образом происходит снятие вырождения, часто используют математическую теорию групп.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ЩЕЛЬ

В общем случае слабый периодический потенциал приводит к возникновению «энергетической щели» вблизи брэгговских плоскостей. Имеется в виду следующее.

Если $U_{\mathbf{K}} = 0$, то при пересечении волновым вектором брэгговской плоскости, согласно (9.26), совершается непрерывный переход с одной ветви на дру-

[1]) Подчеркнем, что термин «вырождение» в квантовой теории кристаллов используется несколько иначе, чем в других разделах квантовой механики: состояния считаются вырожденными, если у двух или большего числа состояний совпадают не только энергии, но и квазиволновые векторы.— *Прим. ред.*

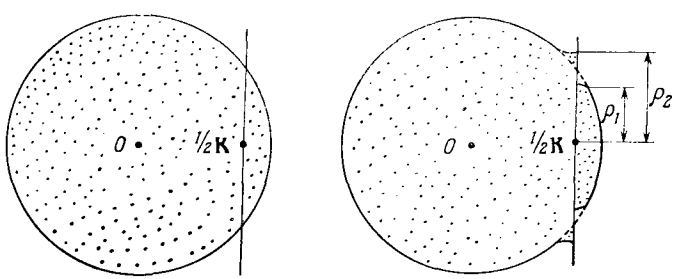
гую, как показано на фиг. 9.4, *б*. Если $U_{\mathbf{K}} \neq 0$, то это уже не так. Теперь при переходе волнового вектора $\mathbf{k}$ через брэгговскую плоскость энергия изменяется непрерывно только в том случае, если мы остаемся на кривой, отвечающей нижней (или верхней) ветви, как это видно из фиг. 9.4, *в*. Чтобы перейти с одной ветви на другую при непрерывном изменении $\mathbf{k}$, энергия должна измениться *скачком* по крайней мере на величину $2 \mid U_{\mathbf{K}} \mid$.

В гл. 12 мы увидим, что такому математическому разделению двух зон соответствует их физическое разделение. Когда под действием внешнего поля происходит изменение волнового вектора электрона, наличие энергетической щели приводит к тому, что после пересечения брэгговской плоскости электрон оказывается на уровне, энергия которого принадлежит исходной ветви зависимости $\mathscr{E}(\mathbf{k})$. Именно благодаря этому свойству энергетическая щель играет фундаментальную роль в анализе электронных явлений переноса.

ЗОНА БРИЛЛЮЭНА

Применение теории почти свободных электронов для определения зонной структуры в трехмерном кристалле ведет к очень сложным геометрическим построениям. Часто важнее всего найти поверхность Ферми (стр. 148) и исследовать поведение $\mathscr{E}_n(\mathbf{k})$ вблизи нее.

Метод определения этой поверхности в случае слабых потенциалов заключается в следующем. Вначале строим сферу Ферми свободных электронов с цент-



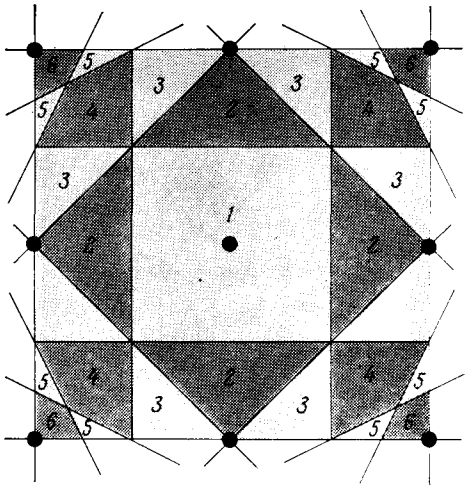
Фиг. 9.6. *а* — сфера свободных электронов, пересекающая брэгговскую плоскость, удаленную на $^1/_2\mathbf{K}$ от начальной точки ($U_{\mathbf{k}} = 0$);
б — искажение сферы свободных электронов вблизи брэгговской плоскости при $U_{\mathbf{k}} \neq 0$.
Поверхность постоянной энергии пересекает плоскость по двум окружностям, радиусы которых вычисляются в задаче 1.

ром в точке $\mathbf{k} = 0$. Затем следует учесть, что каждый раз, когда эта сфера пересекает брэгговскую плоскость, она деформируется определенным образом, как показано на фиг. 9.6 [1]). Еще сложнее она деформируется при прохождении вблизи нескольких брэгговских плоскостей. Учитывая влияние всех брэгговских плоскостей, мы приходим в схеме расширенных зон к изображению поверхности Ферми в виде расчлененной сферы. Чтобы построить части поверхности Ферми, лежащие в различных зонах в схеме повторяющихся зон, можно посту-

[1]) Это следует из доказанного на стр. 165 факта, что в приближении почти свободных электронов изоэнергетическая поверхность перпендикулярна брэгговской плоскости, которую она пересекает.

пать аналогичным образом, т. е. построить сначала сферы свободных электронов с центрами во всех точках обратной решетки. Чтобы построить поверхность Ферми в схеме приведенных зон, следует перенести все кусочки расчлененной сферы в первую зону Бриллюэна, воспользовавшись трансляциями на векторы обратной решетки. Для систематизации подобной процедуры вводят геометрические представления о более высоких зонах Бриллюэна.

Напомним, что первая зона Бриллюэна представляет собой элементарную ячейку Вигнера — Зейтца для обратной решетки (см. стр. 85 и 98), т. е. совокупность всех точек, лежащих ближе к $\mathbf{K} = \mathbf{0}$, чем к любой другой точке обратной решетки. Поскольку брэгговские плоскости перпендикулярны отрезкам, соединяющим начальную точку с точками обратной решетки, и делят их пополам, можно дать еще одно, эквивалентное определение: первая зона Бриллюэна образована совокупностью точек, которых можно достичь из начальной точки, не пересекая по пути ни одной брэгговской плоскости [1]).



Фиг. 9.7. Определение зон Бриллюэна в случае двумерной квадратной решетки Бравэ.

Обратная решетка также представляет собой квадратную решетку со стороной b. Изображены все брэгговские плоскости (в двумерном случае это прямые), расположенные внутри квадрата со стороной $2b$ с центром в начальной точке. Эти брэгговские плоскости делят квадрат на области, принадлежащие зонам от первой до шестой (целиком внутри такого квадрата лежат, однако, лишь первая, вторая и третья зоны).

Более высокие зоны Бриллюэна — это другие области, также ограниченные брэгговскими плоскостями. Они определяются следующим образом.

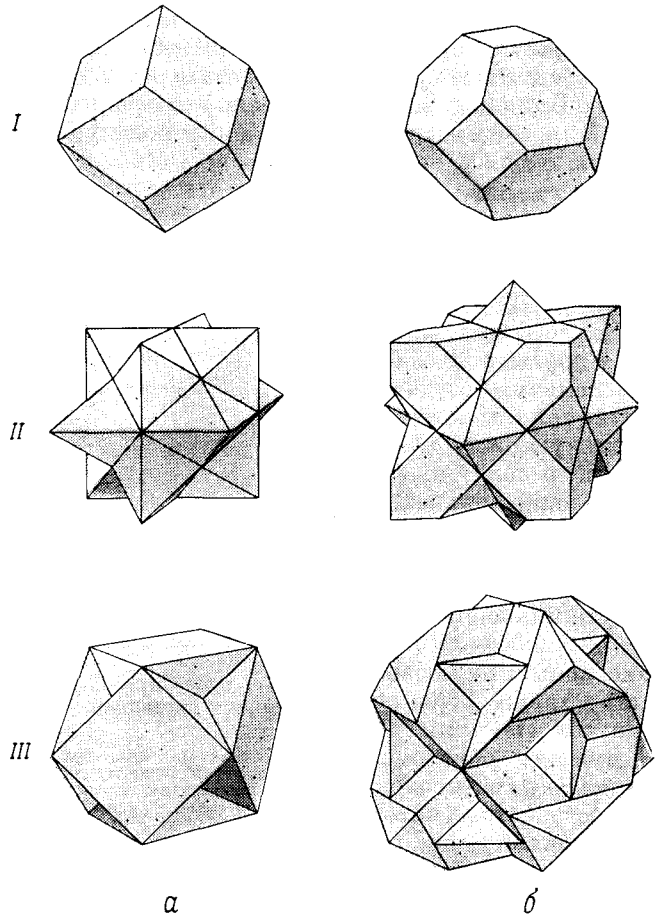
Первая зона Бриллюэна есть совокупность точек в k-пространстве, которых можно достичь из начальной точки, не пересекая *ни одной* брэгговской плоскости. *Вторая зона Бриллюэна* — совокупность точек, которых можно достичь из первой зоны, если пересечь всего одну брэгговскую плоскость. Соответственно $(n+1)$-*я зона Бриллюэна* — это совокупность точек, которые лежат вне $(n-1)$-й зоны и которых можно достичь из n-й зоны, пересекая всего одну брэгговскую плоскость.

Мы можем также определить *n-ю зону Бриллюэна* как совокупность всех точек, для достижения которых из начальной точки необходимо пересечь ровно $n-1$ брэгговскую плоскость.

На фиг. 9.7 приведенные определения иллюстрируются на примере двумерного случая. Поверхности первых трех зон для г. ц. к. и о. ц. к. решеток показаны на фиг. 9.8. Оба определения подчеркивают то важное с физической точки зрения обстоятельство, что зоны ограничены брэгговскими плоскостями. Следовательно, они представляют собой области, на поверхностях которых влияние слабого периодического потенциала наиболее значительно (эффект первого порядка), тогда как в глубине зон поправки к энергетическим уровням свободных электронов возникают лишь во втором порядке.

---

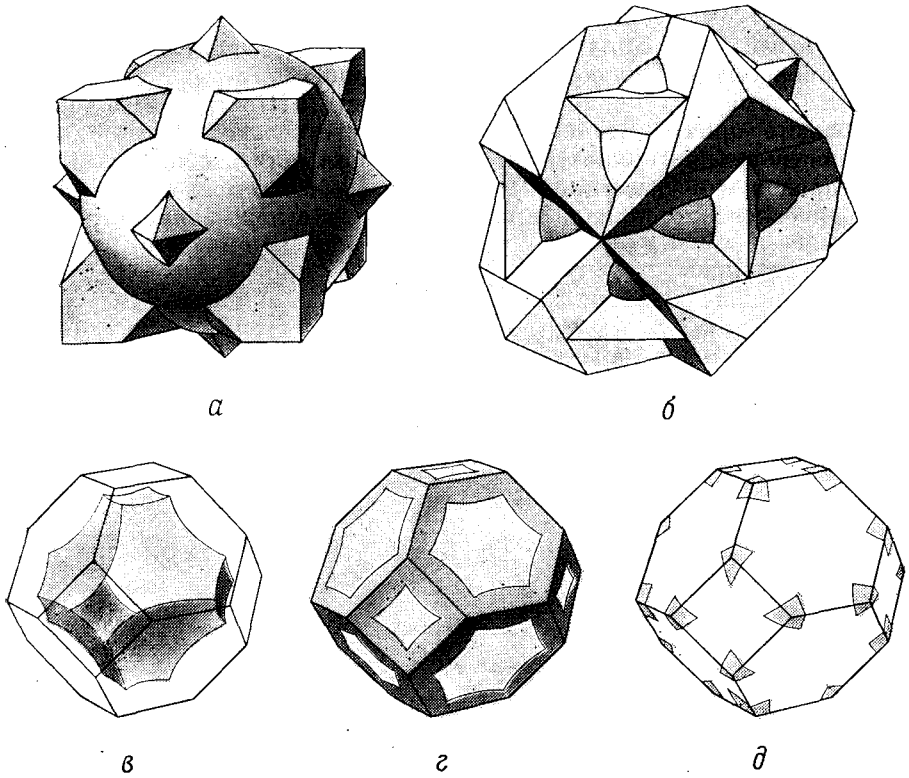
[1]) Мы исключаем из рассмотрения точки, лежащие строго на брэгговской плоскости и относящиеся одновременно к нескольким зонам. В приводимых нами определениях речь идет лишь о внутренних точках зон.



Фиг. 9.8. Поверхности первой, второй и третьей зон Бриллюэна для о. ц. к. (*а*) и г. ц. к. (*б*) кристаллов. (Из работы [3].)

Показаны только *внешние* поверхности. Из определения на стр. 169 следует, что *внутренняя* поверхность n-й зоны совпадает с внешней поверхностью $(n-1)$-й зоны. Видно, что с увеличением номера зоны ограничивающая ее поверхность становится все более сложной. На практике для построения поверхностей Ферми свободных электронов часто используют более простые методы (аналогичные описанному в задаче 4), в которых не обязательно знать явный вид зон Бриллюэна.

Очень важно иметь в виду, что каждая зона Бриллюэна является элементарной ячейкой обратной решетки. Это связано с тем, что n-я зона Бриллюэна есть совокупность точек, для которых начальная точка обратной решетки оказывается n-й ближайшей точкой (точка **K** обратной решетки ближе к точке **k**, чем **k** к начальной точке, в том и только том случае, когда точка **k** отделена от начальной точки брэгговской плоскостью, задаваемой вектором **K**). Но тогда для доказательства того, что n-я зона Бриллюэна представляет собой элементарную ячейку, можно воспользоваться рассуждениями, приведенными на стр. 85 для доказательства элементарности ячейки Вигнера — Зейтца (т. е. первой зоны Бриллюэна); необходимо лишь всюду заменить в них слова «ближайший сосед» выражением «n-й ближайший сосед».



Фиг. 9.9. Сфера Ферми свободных электронов для г. ц. к. металла с валентностью 4. (Из работы [3].)

Первая зона Бриллюэна лежит полностью внутри сферы. Сфера не простирается дальше четвертой зоны Бриллюэна. Сфера пересекает только (внешние) поверхности второй и третьей зон (ср. фиг. 9.8, *б*). Поверхность Ферми во второй зоне состоит из тех частей сферы, которые лежат внутри многогранника, ограничивающего вторую зону Бриллюэна (т. е. она представляет собой всю сферу, за исключением тех ее частей, которые расположены за пределами многогранника *а*). Если части поверхности во второй зоне переместить в первую зону Бриллюэна при помощи трансляций на векторы обратной решетки, то они образуют простую односвязную фигуру *в*, которая носит название «дырочной поверхности»; уровни, находящиеся внутри нее, обладают бо́льшими энергиями, чем уровни вне нее. Поверхность Ферми в третьей зоне состоит из тех частей сферы, которые лежат вне второй зоны (т. е. за пределами многогранника *а*), но не выходят за пределы третьей зоны (т. е. содержатся внутри многогранника *б*). Если переместить эти части в первую зону Бриллюэна при помощи трансляций на векторы обратной решетки, то они дадут многосвязную структуру *г*. Поверхность Ферми в четвертой зоне состоит из оставшихся частей сферы, расположенных снаружи третьей зоны (см. фиг. *б*). Если перенести их в первую зону Бриллюэна путем трансляций на векторы обратной решетки, то они образуют «электронные карманы», изображенные на фиг. *д*. Для простоты на фиг. *г* и *д* показано только пересечение поверхностей Ферми в третьей и четвертой зонах с поверхностью первой зоны Бриллюэна.

Поскольку каждая зона является элементарной ячейкой, существует простой алгоритм построения полостей поверхности Ферми в схеме повторяющихся зон [1]). Этот алгоритм заключается в следующем.

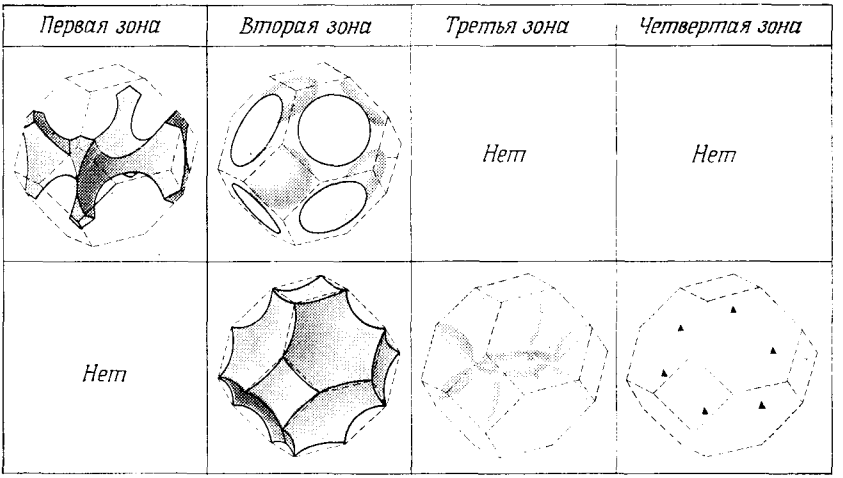
1. Построить сферу Ферми для свободных электронов.

2. Слегка деформировать ее (как показано на фиг. 9.6) в непосредственной близости к каждой из брэгговских плоскостей. (В пределе чрезвычайно слабого потенциала в первом приближении этот шаг иногда опускают.)

[1]) Представление поверхности Ферми в схеме повторяющихся зон является наиболее общим. Насладившись зрелищем какой-либо полости поверхности Ферми во всем ее периодическом великолепии, вы можете затем выбрать такую элементарную ячейку, в которой наиболее отчетливо проявляется топологическая структура всей поверхности (часто, но не всегда, это первая зона Бриллюэна).

3. Взять в ту часть поверхности сферы свободных электронов, которая лежит внутри n-й зоны Бриллюэна, и подвергнуть ее трансляциям на все векторы обратной решетки. Получающаяся поверхность представляет собой полость поверхности Ферми в схеме повторяющихся зон [1]). (Построенную таким образом поверхность принято относить к n-й энергетической зоне.)

Если построить поверхности из сферы Ферми для свободных электронов, опуская второй шаг в указанном алгоритме, то обычно последующий учет слабого периодического потенциала приводит лишь к сглаживанию углов и ребер.



Фиг. 9.10. Поверхности Ферми для свободных электронов в г. ц. к. металлах с валентностями 2 и 3. (По работе [4].)

(При валентности 1 вся поверхность Ферми расположена внутри первой зоны и поэтому в низшем порядке остается сферической; поверхность Ферми при валентности 4 изображена на фиг. 9.9.) Показаны все полости поверхности Ферми. Выбранные элементарные ячейки имеют форму и ориентацию первой зоны Бриллюэна. Однако ячейка действительно является первой зоной Бриллюэна (т. е. ее центр находится в точке $\mathbf{K} = \mathbf{0}$) только для поверхностей во второй зоне. На изображениях поверхностей в первой и третьей зонах точка $\mathbf{K} = \mathbf{0}$ расположена в центре одной из горизонтальных граней, а на изображении поверхности в четвертой зоне она лежит в центре шестиугольной грани вверху справа (или же на параллельной ей противоположной грани, невидной на схеме). Шесть крошечных «электронных карманов», составляющих поверхность в четвертой зоне при валентности 3, лежат в углах правильного шестиугольника, получаемого путем смещения этой шестиугольной грани в направлении [111] на длину, равную половине расстояния до противоположной грани. (Соответствующие построения для о. ц. к. металлов можно также найти в работе [4].)

Однако если полости поверхности Ферми состоят из очень малых кусочков (окружающих заполненные или незаполненные уровни и называемых электронными или дырочными «карманами»), то слабый периодический потенциал может стать причиной их исчезновения. Кроме того, если поверхность Ферми для свободных электронов имеет очень узкие сечения, то слабый периодический потенциал может вызвать разрыв поверхности.

Некоторые построения, используемые при изучении почти свободных электронов в г. ц. к. кристаллах, приведены на фиг. 9.10. Подобные поверхности Ферми для почти свободных электронов играют очень важную роль при изучении реальных поверхностей Ферми многих металлов. Это мы увидим в гл. 15.

[1]) Альтернативная процедура заключается в перенесении кусочков поверхности Ферми в n-й зоне на такие векторы обратной решетки, которые переводят эти кусочки из n-й зоны, где они содержатся, в первую зону Бриллюэна. (Такие трансляции существуют, поскольку n-я зона представляет собой примитивную ячейку.) Пример показан на фиг. 9.9. Чтобы построить затем поверхность Ферми в схеме *повторяющихся зон*, необходимо получившиеся в первой зоне поверхности подвергнуть трансляциям на все векторы обратной решетки.

ГЕОМЕТРИЧЕСКИЙ СТРУКТУРНЫЙ ФАКТОР В МОНОАТОМНЫХ РЕШЕТКАХ С БАЗИСОМ

Нигде выше мы не использовали никаких других свойств потенциала $U(\mathbf{r})$, кроме его периодичности, и, для удобства, симметрии относительно инверсии. Если взглянуть более внимательно на форму потенциала U и вспомнить, что он состоит из суммы атомных потенциалов с центрами в точках расположения ионов, то можно сделать некоторые дополнительные выводы, имеющие значение для исследования электронной структуры моноатомных решеток с базисом, таких, как структура типа алмаза или гексагональная плотноупакованная (г. п. у.) структура.

Предположим, что базис образован идентичными ионами, расположенными в точках $\mathbf{d}_j$. Тогда периодический потенциал $U(\mathbf{r})$ имеет форму

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} \sum_{j} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{d}_j). \tag{9.31}$$

Подставляя это выражение в уравнение (8.32) для $U_{\mathbf{K}}$, находим

$$U_{\mathbf{K}} = \frac{1}{v} \int\limits_{\text{По ячейке}} d\mathbf{r}\, e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{R},j}{}' \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{d}_j) =$$

$$= \frac{1}{v} \int\limits_{\substack{\text{По всему про-}\\ \text{странству}}} d\mathbf{r}\, e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \sum_{j} \phi(\mathbf{r} - \mathbf{d}_j), \tag{9.32}$$

или

$$U_{\mathbf{K}} = \frac{1}{v} \phi(\mathbf{K}) S_{\mathbf{K}}^*, \tag{9.33}$$

где $\phi(\mathbf{K})$ — фурье-компонента атомного потенциала,

$$\phi(\mathbf{K}) = \int\limits_{\substack{\text{По всему про-}\\ \text{странству}}} d\mathbf{r}\, e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \phi(\mathbf{r}), \tag{9.34}$$

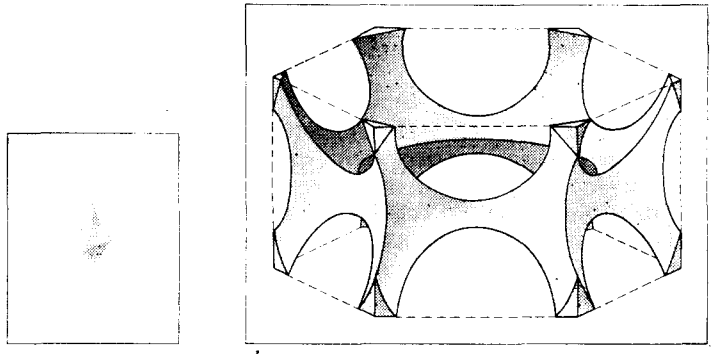
а $S_{\mathbf{K}}$ — структурный фактор, введенный нами при обсуждении дифракции рентгеновских лучей в гл. 6:

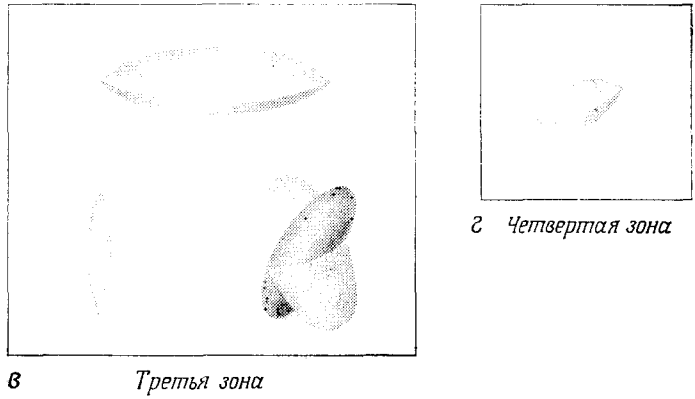
$$S_{\mathbf{K}} = \sum e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{d}_j}. \tag{9.35}$$

Таким образом, когда базис имеет такую конфигурацию, что структурный фактор для некоторых брэгговских плоскостей обращается в нуль, т. е. когда эти плоскости не дают рентгеновских дифракционных максимумов, то обращается в нуль и фурье-компонента периодического потенциала, связанная с такими плоскостями. Это означает, что в низшем порядке исчезает расщепление соответствующих уровней свободных электронов.

Полученный результат особенно важен в теории металлов с г. п. у. структурой, которых существует более двадцати пяти (см. табл. 4.4). Первая зона Бриллюэна для простой гексагональной решетки представляет собой призму, в основании которой лежит правильный шестиугольник. Однако структурный фактор, соответствующий шестиугольным «дну» и «верху» призмы, обращается в нуль (см. задачу 3 в гл. 6).

Поэтому, согласно теории почти свободных электронов, на этих гранях в первом порядке теории возмущений расщепление уровней свободных электро-





Фиг. 9.11. Поверхность Ферми для свободных электронов в двухвалентном г. п. у. металле с идеальным отношением $c/a = 1{,}633$. (Из работы [5].)

Поскольку г. п. у. структура является простой гексагональной с двумя атомами в элементарной ячейке, на каждую элементарную ячейку приходится по четыре электрона. Получающаяся в этом случае поверхность Ферми состоит из большого числа частей, наименования которых говорят о незаурядном воображении и вкусе исследователей, их предложивших.

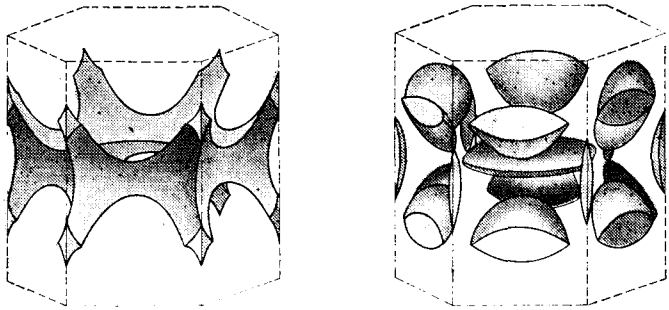
а — *«дырочный карман». Первая зона* почти полностью заполнена сферой свободных электронов, незанятыми остаются лишь малые области, расположенные в шести верхних и шести нижних углах. Путем переноса на векторы обратной решетки эти области можно собрать вместе и получить два изображенных объекта.

б — *«монстр».* Части поверхности Ферми свободных электронов, относящиеся ко *второй зоне*, можно переместить путем трансляций на векторы обратной решетки в первую зону, где они образуют протяженную структуру *б*. Внутри «монстра» находятся незаполненные уровни.

в — из частей поверхности Ферми, лежащих в *третьей зоне*, можно собрать несколько поверхностей, внутри которых находятся области, заполненные электронами. Это одна *«линза»*, две *«сигары»* и три *«бабочки»*.

г — малое число уровней свободных электронов в четвертой зоне дает три «кармана» типа показанного на фигуре.

Подобные структуры возникают в том случае, когда имеется значительное расщепление уровней свободных электронов на шестиугольных гранях в первой зоне, обусловленное спин-орбитальной связью. В случае очень слабой спин-орбитальной связи (как это имеет место для легких элементов) расщеплением на этих гранях можно пренебречь и получить структуры, показанные на фиг. 9.12.



Фиг. 9.12. Вид поверхности Ферми двухвалентного г. п. у. металла, получающейся, если собрать вместе все части на фиг. 9.11, которые были отделены друг от друга горизонтальными шестиугольными гранями первой зоны Бриллюэна. (По работе [4].)

Части поверхности в первой и второй зонах образуют вместе структуру, показанную слева, множество частей поверхности в третьей и четвертой зонах дает структуру, изображенную справа. Такой вид имеет поверхность Ферми, если не учитывать спин-орбитальную связь на шестиугольных гранях.

нов отсутствует. Может показаться, что малое расщепление все же должно иметь место за счет эффектов второго и более высокого порядка. Однако, если одноэлектронный гамильтониан не зависит от спина, можно доказать, что в г. п. у. структуре любой блоховский уровень с волновым вектором $\mathbf{k}$, лежащим на шестиугольной грани первой зоны Бриллюэна, должен быть по меньшей мере двукратно вырожденным. Соответственно расщепление строго равно нулю. В подобных случаях часто удобнее воспользоваться таким представлением зонной структуры, в котором плоскости с нулевой щелью просто не учитываются. Получающиеся в результате области в k-пространстве называют зонами Джонса или расширенными зонами.

РОЛЬ СПИН-ОРБИТАЛЬНОЙ СВЯЗИ В ТОЧКАХ С ВЫСОКОЙ СИММЕТРИЕЙ

До настоящего момента мы считали, что с динамической точки зрения спин электрона совершенно инертен. В действительности, однако, электрон, движущийся в электрическом поле [обусловленном, например, периодическим потенциалом $U(\mathbf{r})$], ощущает потенциал, пропорциональный скалярному произведению его спинового магнитного момента на векторное произведение его скорости и электрического поля. Такое добавочное взаимодействие называют *спин-орбитальной связью*. Она оказывается очень важной в атомной физике (см. гл. 31). Спин-орбитальная связь существенна при расчете уровней почти свободных электронов в высокосимметричных точках k-пространства, поскольку часто оказывается, что уровни, строго вырожденные в пренебрежении такой связью, расщепляются при ее учете.

В частности, расщепление электронных уровней на шестиугольных гранях в первой зоне г. п. у. металлов целиком обусловлено спин-орбитальной связью. Поскольку интенсивность спин-орбитальной связи возрастает с атомным номером, такое расщепление более значительно в тяжелых гексагональных металлах, тогда как в легких оно столь слабо, что им можно пренебречь. Соответственно для гексагональных металлов существует две различные схемы построения поверхностей Ферми почти свободных электронов. Они показаны на фиг. 9.11 и 9.12.

ЗАДАЧИ

1. *Поверхность Ферми почти свободных электронов вблизи одной брэгговской плоскости.*

При изучении зонной структуры почти свободных электронов, определяемой вблизи брэгговской плоскости выражениями (9.26), удобно отсчитывать волновой вектор $\mathbf{q}$ от точки $^1/_2\mathbf{K}$, лежащей на брэгговской плоскости. Если написать $\mathbf{q} = {}^1/_2\mathbf{K} + \mathbf{k}$ и разложить вектор $\mathbf{k}$ на компоненты, параллельную ($k_{\parallel}$) и перпендикулярную ($k_{\perp}$) вектору $\mathbf{K}$, то выражение (9.26) принимает вид

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}^0_{\mathbf{K}/2} + \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \pm \left(4\mathscr{E}^0_{\mathbf{K}/2} \frac{\hbar^2}{2m} k_{\parallel}^2 + |U_{\mathbf{K}}|^2 \right)^{1/2}. \tag{9.36}$$

Удобно также отсчитывать энергию Ферми от самого низкого значения энергий двух зон (9.36) на брэгговской плоскости, записав

$$\mathscr{E}_F = \mathscr{E}^0_{\mathbf{K}/2} - |U_{\mathbf{K}}| + \Delta. \tag{9.37}$$

Тогда при $\Delta < 0$ никакая часть поверхности Ферми не пересекает эту плоскость.

а) Покажите, что при $0 < \Delta < 2\,|U_{\mathbf{K}}|$ поверхность Ферми расположена полностью в нижней зоне и пересекает брэгговскую плоскость по окружности радиусом

$$\rho = \sqrt{\frac{2m\Delta}{\hbar^2}}. \tag{9.38}$$

б) Покажите, что при $\Delta > |2U_{\mathbf{K}}|$ поверхность Ферми расположена в обеих зонах и пересекает брэгговскую плоскость по двум окружностям с радиусами ρ_1 и ρ_2 (см. фиг. 9.6), причем разность площадей двух этих окружностей равна

$$\pi(\rho_2^2 - \rho_1^2) = \frac{4m\pi}{\hbar^2}|U_{\mathbf{K}}|. \tag{9.39}$$

[Площадь этих окружностей в некоторых металлах можно измерить непосредственно с помощью эффекта де Гааза — ван Альфена (см. гл. 14), поэтому для таких металлов с почти свободными электронами величина $|U_{\mathbf{K}}|$ допускает прямое экспериментальное определение.]

2. *Плотность уровней для двухзонной модели.*

В определенной степени эта задача искусственна, поскольку поправки, обусловленные учетом влияния брэгговских плоскостей, которыми мы здесь пренебрегали, могут оказаться сравнимыми с интересующими нас отклонениями от результата для свободных электронов. С другой стороны, задача весьма поучительна, ибо ее качественные черты носят общий характер.

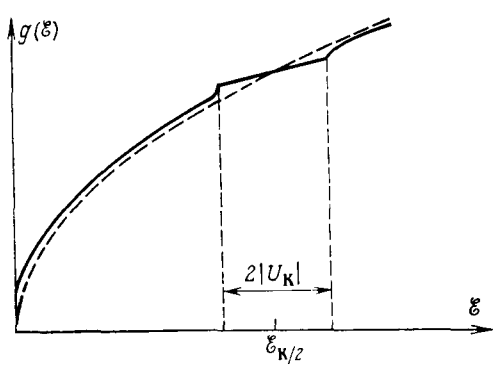
Если разложить вектор $\mathbf{q}$ на две компоненты — параллельную ($q_{\parallel}$) и перпендикулярную $q_{\perp}$) вектору $\mathbf{K}$, то (9.26) переходит в выражение

$$\mathscr{E} = \frac{\hbar^2}{2m} q_{\perp}^2 + h_{\pm}(q_{\parallel}), \tag{9.40}$$

где

$$h_{\pm}(q_{\parallel}) = \frac{\hbar^2}{2m}\left[q_{\parallel}^2 + \frac{1}{2}(K^2 - 2q_{\parallel}K)\right] \pm \left\{\left[\frac{\hbar^2}{2m}\frac{1}{2}(K^2 - 2q_{\parallel}K)\right]^2 + |U_{\mathbf{K}}|^2\right\}^{1/2} \tag{9.41}$$

есть функция только от $q_{\parallel}$. Плотность уровней можно рассчитать по формуле (8.57), проводя интегрирование по всем волновым векторам, принадлежащим определенной элементарной



Фиг. 9.13. Плотность уровней в двухзонном приближении.
Штриховой линией показан результат (2.63) для свободных электронов. Заметим, что в отличие от других иллюстраций в этой главе здесь показаны также поправки второго порядка к результату для свободных электронов вдали от брэгговской плоскости.

ячейке, и используя цилиндрическую систему координат с осью z, направленной вдоль $\mathbf{K}$.

а) Покажите, что после проведения интегрирования по $\mathbf{q}$ результат для каждой зоны имеет вид

$$g(\mathscr{E}) = \frac{1}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)(q_{\parallel}^{\max} - q_{\parallel}^{\min}), \tag{9.42}$$

где для каждой зоны $q_{\parallel}^{\max}$ и $q_{\parallel}^{\min}$ — решения уравнения $\mathscr{E} = h_{\pm}(q_{\parallel})$. Убедитесь, что в пределе $|U_{\mathbf{K}}| \to 0$ мы получаем известный результат для свободных электронов.

б) Покажите, что в том случае, когда изоэнергетическая поверхность (с энергией $\mathscr{E}$) пересекает бриллюэновскую плоскость (т. е. когда $\mathscr{E}_{\mathbf{K}/2} - |U_{\mathbf{K}}| \leqslant \mathscr{E} \leqslant \mathscr{E}_{\mathbf{K}/2} + |U_{\mathbf{K}}|$),

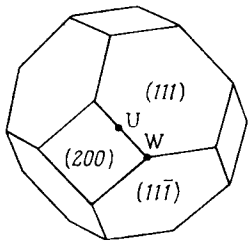
для нижней зоны должно выполняться равенство

$$q_{\parallel}^{\min} = -\sqrt{\frac{2m\mathscr{E}}{\hbar^2} + O(U_{\mathbf{K}}^2)} \quad (\mathscr{E} > 0), \quad q_{\parallel}^{\max} = \frac{1}{2}\mathbf{K}. \tag{9.43}$$

в) Покажите, что для *верхней* зоны формулу (9.42) следует понимать в том смысле, что она дает плотность уровней:

$$g_+(\mathscr{E}) = \frac{1}{4\pi^2}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)\left(q_{\parallel}^{\max} - \frac{1}{2}K\right) \quad \text{при} \quad \mathscr{E} > \mathscr{E}_{\mathbf{K}/2} + |U_{\mathbf{K}}|. \tag{9.44}$$

г) Покажите, что $dg/d\mathscr{E}$ имеет особенность при $\mathscr{E} = \mathscr{E}_{\mathbf{K}/2} \pm |U_{\mathbf{K}}|$ и поэтому плотность уровней выглядит так, как показано на фиг. 9.13. (Подобные особенности не являются специфической чертой приближения почти свободных электронов и случая двух зон. См. стр. 152)



Фиг. 9.14. Первая зона Бриллюэна для г. ц. к. кристалла.

3. *Влияние слабого периодического потенциала в области вблизи точки пересечения нескольких брэгговских плоскостей*

Рассмотрим точку W ($\mathbf{k}_{\mathrm{W}} = (2\pi/a)(1, \frac{1}{2}, 0)$ на поверхности зоны Бриллюэна г.ц.к. структуры (фиг. 9.14). В этой точке пересекаются три брэгговские плоскости ((200), (111), (11$\bar{1}$)), поэтому энергии свободных электронов

$$\begin{aligned}
\mathscr{E}_1^0 &= \frac{\hbar^2}{2m}k^2, \\
\mathscr{E}_2^0 &= \frac{\hbar^2}{2m}\left(\mathbf{k} - \frac{2\pi}{a}(1, 1, 1)\right)^2, \\
\mathscr{E}_3^0 &= \frac{\hbar^2}{2m}\left(\mathbf{k} - \frac{2\pi}{a}(1, 1, \bar{1})\right)^2, \\
\mathscr{E}_4^0 &= \frac{\hbar^2}{2m}\left(\mathbf{k} - \frac{2\pi}{a}(2, 0, 0)\right)^2
\end{aligned} \tag{9.45}$$

в точке $\mathbf{k} = \mathbf{k}_{\mathrm{W}}$ оказываются вырожденными и все равны $\mathscr{E}_{\mathrm{W}} = \hbar^2\mathbf{k}_{\mathrm{W}}^2/2m$.

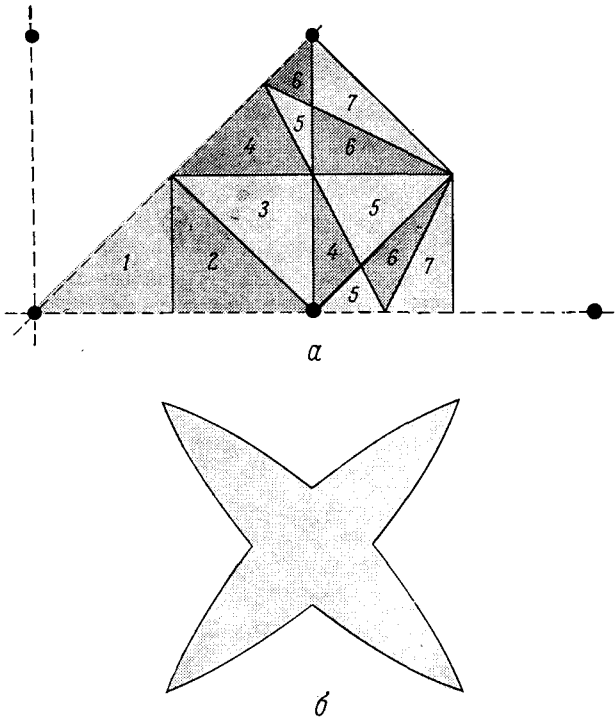
а) Покажите, что в области k-пространства вблизи точки W в первом порядке теории возмущений энергии уровней определяются решениями уравнения[1])

$$\begin{vmatrix}
\mathscr{E}_1^0 - \mathscr{E} & U_1 & U_1 & U_2 \\
U_1 & \mathscr{E}_2^0 - \mathscr{E} & U_2 & U_1 \\
U_1 & U_2 & \mathscr{E}_3^0 - \mathscr{E} & U_1 \\
U_2 & U_1 & U_1 & \mathscr{E}_4^0 - \mathscr{E}
\end{vmatrix} = 0$$

где $U_2 = U_{200}$, $U_1 = U_{111} = U_{11\bar{1}}$. Покажите, что в точке W это уравнение имеет следующие корни:

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}_{\mathrm{W}} - U_2 \text{ (двукратный)}, \qquad \mathscr{E} = \mathscr{E}_{\mathrm{W}} + U_2 \pm 2U_1 \tag{9.46}$$

[1]) Предположите, что периодический потенциал U обладает симметрией относительно инверсии, а поэтому коэффициенты $U_{\mathbf{K}}$ — действительные числа.



Фиг. 9.15. *а* — первые семь зон Бриллюэна для двумерной квадратной решетки. Ввиду симметрии решетки достаточно изобразить лишь $^1/_8$ всей фигуры. Для восстановления ее полного вида следует проделать отражения относительно штриховых линий (которые не являются границами зон); *б* — поверхность Ферми в третьей зоне для квадратной решетки с четырьмя электронами в ячейке. Масштаб значительно увеличен.

б) Используя аналогичный метод, покажите, что в точке U ($\mathbf{k}_U = (2\pi/a)(1, {}^1/_4, {}^1/_4)$) энергия имеет следующие значения:

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}_U - U_2, \quad \mathscr{E} = \mathscr{E}_U + \frac{1}{2}U_2 \pm \frac{1}{2}(U_2^2 + 8U_1^2)^{1/2}, \tag{9.47}$$

где $\mathscr{E}_U = \hbar^2 \mathbf{k}_U^2 / 2m$.

4. *Альтернативное определение зон Бриллюэна*

Пусть $\mathbf{k}$ — точка обратной решетки. Предположим, что вокруг каждой точки $\mathbf{K}$ обратной решетки, исключая ее начальную точку, построены сферы радиусом k. Покажите, что, если точка $\mathbf{k}$ находится внутри n — 1 сфер и не принадлежит ни одной из поверхностей сфер, то тогда она лежит внутри n-й зоны Бриллюэна. Покажите, что, если точка $\mathbf{k}$ находится внутри n—1 сфер и, кроме того, на поверхности m других сфер, то эта точка является общей для границ n-й, $(n+1)$-й, . . ., $(n+m)$-й зон Бриллюэна.

5. *Зоны Бриллюэна для двумерной квадратной решетки*

Рассмотрим двумерную квадратную решетку с постоянной решетки, равной a.

а) Выразите в единицах $2\pi/a$ радиус круга в двумерном k-пространстве, который содержит m свободных электронов на элементарную ячейку. Постройте таблицу, в которой указано, какие из первых семи зон квадратной решетки (фиг. 9.15, *а*) заполнены целиком, какие заполнены частично и какие совершенно пусты, при $m = 1, 2, \ldots, 12$. Проверьте, что, если $m \leqslant 12$, то заполненные уровни лежат целиком внутри первых семи зон, и что при $m \geqslant 13$ начинают заполняться уровни в восьмой и более высоких зонах.

б) Нарисуйте в подходящих элементарных ячейках все «полости» поверхности Ферми для случаев $m = 1, 2, \ldots, 7$. Например, поверхность третьей зоны для $m = 4$ может быть изображена так, как это показано на фиг. 9.15,*б*.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Квантовая механика.— М.: Наука, 1974, стр. 171.
2. *Herman F.*, в кн. An Atomistic Approach to the Nature and Properties of Materials, ed. Pask J. A., Wiley, New York, 1967.
3. *Lück R.*, Doctoral dissertation, Technische Hochschule, Stuttgart, 1965.
4. *Harrison W.*, Phys. Rev., **118**, 1190 (1960).
5. *Ketterson J. B., Stark R. W.*, Phys. Rev., **156**, 751 (1967).

ГЛАВА 10

МЕТОД СИЛЬНОЙ СВЯЗИ

ЛИНЕЙНЫЕ КОМБИНАЦИИ АТОМНЫХ ОРБИТАЛЕЙ
ПРИМЕНЕНИЕ К ЗОНАМ, ВОЗНИКАЮЩИМ ИЗ *s*-УРОВНЕЙ
ОБЩИЕ СВОЙСТВА УРОВНЕЙ В ПРИБЛИЖЕНИИ СИЛЬНОЙ СВЯЗИ
ФУНКЦИИ ВАННЬЕ

В гл. 9 мы рассчитывали электронные уровни в металле, рассматривая его как газ почти свободных электронов проводимости, для которых периодический потенциал ионов является всего лишь слабым возмущением. Можно выбрать иную точку зрения и рассматривать твердое тело (металл или диэлектрик) как совокупность слабо взаимодействующих нейтральных атомов. Представьте себе, например, что нам удалось расположить какое-то число атомов натрия в узлах о. ц. к. решетки, сторона кубической ячейки которой составляет сантиметры, а не ангстремы. Тогда все электроны будут находиться на атомных уровнях, локализованных в узлах решетки и ничем не напоминающих линейные комбинации нескольких плоских волн, описанные в гл. 9.

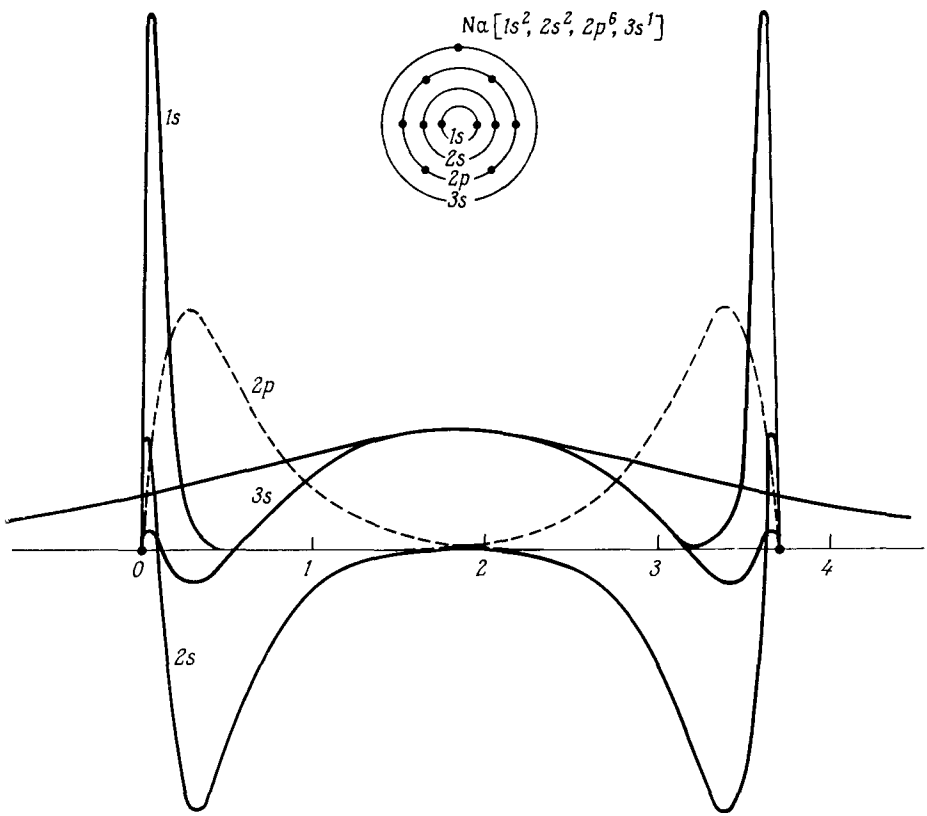
Если мы будем теперь уменьшать постоянную решетки, искусственно выбранную большой, то в некоторый момент, еще до того как будет достигнуто реальное значение постоянной решетки в металлическом натрии, нам придется изменить наше описание и отказаться от отождествления электронных уровней решетки с атомными уровнями отдельных атомов натрия. Для конкретного атомного уровня это станет необходимым, когда межатомное расстояние окажется сравнимым с пространственной протяженностью его волновой функции; тогда электрон на этом уровне начнет ощущать присутствие соседних атомов.

Реальное положение дел для 1*s*-, 2*s*-, 2*p*- и 3*s*-уровней атомарного натрия показано на фиг. 10.1. Мы изобразили волновые функции уровней двух изолированных атомов, расстояние между ядрами которых составляет 3,7Å, что соответствует расстоянию между ближайшими соседями в металлическом натрии. Перекрытие волновых функций 1 *s*-уровней, относящихся к двум этим узлам, практически отсутствует; следовательно, в металлическом натрии такие атомные уровни остаются фактически неизменными. Перекрытие волновых функций 2*s*- и 2*p*-уровней чрезвычайно мало, поэтому можно полагать, что уровни в металле достаточно близки к ним. Однако перекрытие 3*s*-уровней (содержащих валентные электроны атома) оказывается значительным; следовательно, нет оснований ожидать, что реальные электронные уровни металла будут напоминать эти атомные уровни.

Приближение сильной связи применимо к случаям, когда перекрытие атомных волновых функций достаточно велико, чтобы приводить к необходимости

введения поправок в представление об изолированных атомах, но в то же время не столь существенно, чтобы сделать атомное описание совершенно неправильным. Это приближение наиболее полезно для описания энергетических зон, возникающих из частично заполненных d-оболочек атомов переходных металлов, а также для описания электронной структуры диэлектриков.

Приближение сильной связи не только полезно в практическом отношении, но и дает возможность по-новому взглянуть на характер блоховских уровней,



Фиг. 10.1. Вычисленные волновые функции для различных уровней атома натрия. (Из работы [1].)

Волновые функции изображены для двух ядер, расстояние между которыми принято равным 3,7 Å — расстоянию между ближайшими соседями в металлическом натрии. Сплошные кривые — величины $r\,\psi(r)$ для уровней $1s$, $2s$ и $3s$. Штриховая кривая соответствует произведению r на радиальную волновую функцию $2p$-уровней. Обратите внимание, что кривые для $3s$-уровней перекрываются значительно, кривые для $2s$- и $2p$-уровней перекрываются слабо, а для $1s$-уровней перекрытие в сущности отсутствует. Масштаб по оси r равен 1 Å.

дополняя картину почти свободных электронов. Оно позволяет примирить между собой кажущиеся противоречивыми свойства локализованных атомных уровней и свойства уровней почти свободных электронов, имеющих вид плоских волн [1]).

[1]) Чтобы не возникало недоразумений, напомним: слово «уровень» здесь тождественно выражению «одночастичное состояние»; «связанный уровень» означает «связанное состояние» и т. п.— *Прим. ред.*

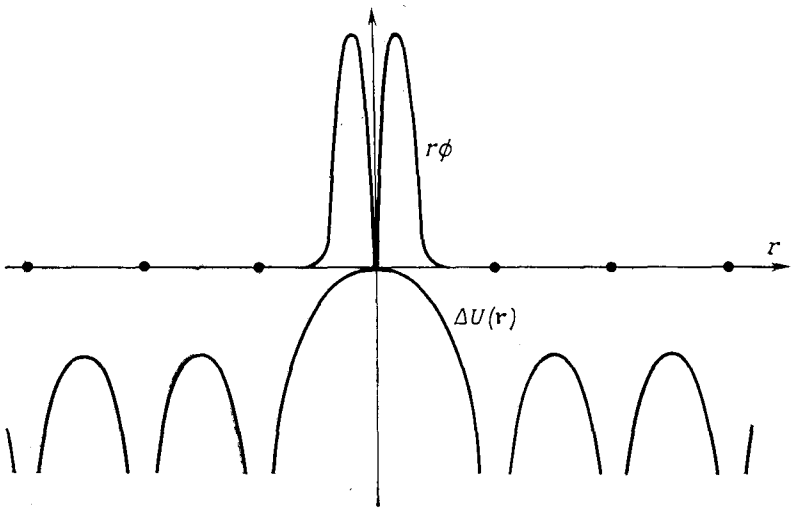
ОБЩАЯ ФОРМУЛИРОВКА

При построении приближения сильной связи будем предполагать, что в окрестности каждой точки решетки полный гамильтониан H периодического кристалла можно аппроксимировать гамильтонианом H_{at} отдельного атома, расположенного в этой точке решетки. Будем также предполагать, что связанные уровни атомного гамильтониана хорошо локализованы; иными словами, если ψ_n — волновая функция связанного уровня гамильтониана H_{at} для атома в начале координат,

$$H_{\text{at}}\psi_n = E_n\psi_n, \tag{10.1}$$

то функция ψ_n (**r**) становится очень малой, когда r превышает определенное расстояние, имеющее порядок длины постоянной решетки, которое ниже мы будем называть «радиусом локализации» волновой функции ψ_n.

В предельном случае, когда гамильтониан кристалла начинает отличаться от H_{at} (для атома, находящегося в точке решетки, выбранной в качестве начала



Фиг. 10.2. Функция ΔU (**r**) вдоль линии, соединяющей атомные узлы (нижняя кривая). Добавляя ΔU (**r**) к потенциалу отдельного атома, расположенного в начале координат, получаем полный периодический потенциал. Верхняя кривая соответствует умноженной на r атомной волновой функции, локализованной вблизи начала отсчета. Когда произведение $r\phi$ (**r**) велико, поправка ΔU (**r**) мала, и наоборот.

отсчета) лишь на расстояниях от точки $\mathbf{r} = 0$, превышающих радиус локализации волновой функции ψ_n (**r**), такая функция дает превосходную аппроксимацию волновой функции стационарного состояния с энергией E_n для полного гамильтониана. Благодаря тому что гамильтониан H имеет периодичность решетки, это справедливо и для других волновых функций ψ_n (**r** — **R**) при всех векторах **R** решетки Бравэ.

Чтобы найти поправки к этому предельному случаю, запишем гамильтониан кристалла H в виде

$$H = H_{\text{at}} + \Delta U\,(\mathbf{r}), \tag{10.2}$$

где ΔU (**r**) содержит все поправки к атомному потенциалу, необходимые для получения полного периодического потенциала кристалла (фиг. 10.2). Если ψ_n (**r**) удовлетворяет уравнению Шредингера (10.1) для атома, то при условии,

что $\Delta U(\mathbf{r})$ обращается в нуль там, где функция $\psi_n(\mathbf{r})$ не равна нулю, она будет удовлетворять также и уравнению Шредингера (10.2) для кристалла. Если бы это имело место, то каждый атомный уровень $\psi_n(\mathbf{r})$ давал бы в периодическом потенциале N уровней с волновыми функциями $\psi_n(\mathbf{r}-\mathbf{R})$, по одному для каждого из N узлов $\mathbf{R}$ в решетке. Чтобы сохранить блоховское описание, нам необходимо найти N линейных комбинаций этих вырожденных волновых функций, которые удовлетворяют условию Блоха (8.6):

$$\psi(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}). \tag{10.3}$$

Требуемые N линейных комбинаций таковы:

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi_n(\mathbf{r}-\mathbf{R}), \tag{10.4}$$

где $\mathbf{k}$ принимает N значений в первой зоне Бриллюэна в соответствии с периодическим граничным условием Борна — Кармана [1]). Выполнение условия Блоха (10.3) для волновых функций (10.4) можно проверить, замечая, что

$$\psi(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = \sum_{\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}'}\psi_n(\mathbf{r}+\mathbf{R}-\mathbf{R}') = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\left[\sum_{\mathbf{R}'} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}'-\mathbf{R})}\psi_n(\mathbf{r}-(\mathbf{R}'-\mathbf{R}))\right] =$$

$$= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\left[\sum_{\bar{\mathbf{R}}} e^{i\mathbf{k}\cdot\bar{\mathbf{R}}}\psi_n(\mathbf{r}-\bar{\mathbf{R}})\right] = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}). \tag{10.5}$$

Следовательно, волновые функции (10.4) удовлетворяют условию Блоха с волновым вектором $\mathbf{k}$, сохраняя в то же время свойства атомных волновых функций. Получаемые таким образом энергетические зоны оказываются, однако, слишком тривиальными: $\mathscr{E}_n(\mathbf{k})$ просто равны энергии E_n атомного уровня и не зависят от $\mathbf{k}$. Чтобы улучшить описание, сделаем более реалистическое допущение, а именно предположим, что функция $\psi_n(\mathbf{r})$ мала, но не строго равна нулю, там где $\Delta U(\mathbf{r})$ имеет еще достаточно большие значения (см. фиг. 10.2). Это означает, что нам следует искать такое решение полного уравнения Шредингера для кристалла, которое сохраняет общий вид (10.4) [2])

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}), \tag{10 6}$$

но в котором функция $\phi(\mathbf{r})$ не обязательно совпадает с точной атомной волновой функцией стационарного состояния, а должна быть определена в ходе последующего расчета. Если произведение $\Delta U(\mathbf{r})\psi_n(\mathbf{r})$ хотя и отлично от нуля, но очень мало, следует ожидать, что функция $\phi(\mathbf{r})$ будет весьма близкой к атомной волновой функции $\psi_n(\mathbf{r})$ или к волновым функциям, которые вырождены по отношению к $\psi_n(\mathbf{r})$. Руководствуясь этим предположением, будем искать функцию $\phi(\mathbf{r})$ в виде разложения по относительно малому числу локализован-

---

[1]) Если задача не заключается в непосредственном анализе поверхностных эффектов, никогда не следует поддаваться соблазну учесть конечность кристалла, ограничив суммирование по $\mathbf{R}$ в (10.4) лишь узлами, принадлежащими конечной области решетки Бравэ. Гораздо удобнее провести суммирование по бесконечной решетке Бравэ (эта сумма быстро сходится ввиду малого радиуса локализации атомной волновой функции ψ_n) и учесть конечность кристалла с помощью обычного граничного условия Борна — Кармана, которое при выполнении условия Блоха накладывает на значения $\mathbf{k}$ стандартное ограничение (8.27). Если суммирование проводится по всем узлам, то, например, разрешена важная замена переменной суммирования $\mathbf{R}'$ на $\bar{\mathbf{R}} = \mathbf{R}' - \mathbf{R}$ в формуле (10.5).

[2]) Оказывается, что в виде (10.6) можно представить любую блоховскую функцию (см. стр. 192); при этом ϕ называют *функцией Ваннье*. Таким образом, подобное предположение не нарушает общности наших рассуждений.

ных атомных волновых функций [1, 2])

$$\phi(\mathbf{r}) = \sum_n b_n \psi_n(\mathbf{r}). \tag{10.7}$$

Если умножить уравнение Шредингера для кристалла

$$H\psi(\mathbf{r}) = (H_{\text{at}} + \Delta U(\mathbf{r}))\,\psi(\mathbf{r}) = \mathscr{E}(\mathbf{k})\,\psi(\mathbf{r}) \tag{10.8}$$

на атомную волновую функцию $\psi_m^*(\mathbf{r})$, проинтегрировать по всем $\mathbf{r}$ и использовать то обстоятельство, что

$$\int \psi_m^*(\mathbf{r})\, H_{\text{at}}\psi(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} = \int (H_{\text{at}}\psi_m(\mathbf{r}))^*\psi(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} = E_m \int \psi_m^*(\mathbf{r})\,\psi(\mathbf{r})\, d\mathbf{r}, \tag{10.9}$$

то получим

$$(\mathscr{E}(\mathbf{k}) - E_m) \int \psi_m^*(\mathbf{r})\,\psi(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} = \int \psi_m^*(\mathbf{r})\,\Delta U(\mathbf{r})\,\psi(\mathbf{r})\, d\mathbf{r}. \tag{10.10}$$

Подставляя разложения (10.6) и (10.7) в уравнение (10.10) и используя ортонормированность атомных волновых функций

$$\int \psi_m^*(\mathbf{r})\,\psi_n(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} = \delta_{nm}, \tag{10.11}$$

приходим к задаче на собственные значения, позволяющей определить коэффициенты $b_n(\mathbf{k})$ и блоховские энергии $\mathscr{E}(\mathbf{k})$:

$$\begin{aligned}(\mathscr{E}(\mathbf{k}) - E_m)\, b_m = &-(\mathscr{E}(\mathbf{k}) - E_m) \sum_n \Big(\sum_{\mathbf{R}\neq 0} \int \psi_m^*(\mathbf{r})\,\psi_n(\mathbf{r}-\mathbf{R})\, e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\, d\mathbf{r} \Big) b_n + \\ &+ \sum_n \Big(\int \psi_m^*(\mathbf{r})\,\Delta U(\mathbf{r})\,\psi_n(\mathbf{r})\, d\mathbf{r} \Big) b_n + \\ &+ \sum_n \Big(\sum_{\mathbf{R}\neq 0} \int \psi_m^*(\mathbf{r})\,\Delta U(\mathbf{r})\,\psi_n(\mathbf{r}-\mathbf{R})\, e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\, d\mathbf{r} \Big) b_n. \end{aligned} \tag{10.12}$$

Первый член в правой части уравнения (10.12) содержит интегралы вида [3])

$$\int d\mathbf{r}\,\psi_m^*(\mathbf{r})\,\psi_n(\mathbf{r}-\mathbf{R}). \tag{10.13}$$

Говоря о хорошо локализованных атомных уровнях, мы имеем в виду малость интегралов (10.13) по сравнению с единицей. Мы считаем, что интегралы в третьем слагаемом справа в уравнении (10.12) также малы, поскольку они содержат произведение двух атомных волновых функций, относящихся к разным узлам. Наконец, мы предполагаем, что второе слагаемое в правой части уравнения (10.12) также мало, поскольку, как мы ожидаем, атомные волновые функции

---

[1]) Оставляя в разложении (10.7) лишь локализованные атомные волновые функции (относящиеся к связанным уровням), мы делаем первое серьезное приближение. Полный набор атомных уровней включает в себя также и уровни, которые соответствуют понизованному состоянию атома. Начиная с этого момента, метод становится не применимым к уровням, которые хорошо описываются приближением почти свободных электронов.

[2]) Ввиду такого способа приближенного разложения ϕ метод сильной связи иногда называют методом *линейных комбинаций атомных орбиталей* (ЛКАО).

[3]) Интегралы, в подынтегральные выражения которых входит произведение волновых функций, относящихся к различным узлам решетки, называют *интегралами перекрытия*. В приближении сильной связи используется малость таких интегралов. Они играют также важную роль в теории магнетизма (см. гл. 32).

становятся малыми на расстояниях, при которых периодический потенциал начинает значительно отличаться от атомного [1]).

Следовательно, правая часть уравнения (10.12) [а поэтому и величина $(\mathscr{E}(\mathbf{k}) - E_m)\, b_m$] всегда мала. Это возможно, если разность $\mathscr{E}(\mathbf{k}) - E_m$ мала всюду, где не мала величина b_m (и наоборот). Таким образом, энергия $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ должна быть близка к какой-либо энергии E_0 атомного уровня, а все коэффициенты b_m, кроме соответствующих этому уровню и уровням, имеющим равную с ним (или близкую) энергию, обязаны быть малыми [2]):

$$\mathscr{E}(\mathbf{k}) \approx E_0, \quad b_m \approx 0, \quad \text{если} \quad E_m \not\approx E_0. \tag{10.14}$$

Если бы равенства в (10.14) были строгими, мы вернулись бы к предельному случаю, в котором уровни в кристалле совпадают с атомными уровнями. Теперь, однако, мы можем более точно определить уровни в кристалле, вычислив с использованием (10.14) правую часть уравнений (10.12). В силу условий (10.14) можно ограничиться суммированием только по тем значениям n, для которых энергии совпадают с E_0 или близки к ней. Если нулевой атомный уровень не вырожден[3]), т. е. является s-уровнем, то в рассматриваемом приближении система (10.12) сводится к одному уравнению, из которого можно найти явное выражение для энергии зоны, порождаемой этим уровнем (ее называют «s-зоной»). Если нас интересуют зоны, порождаемые атомным p-уровнем, который трехкратно вырожден, то (10.12) дает систему из трех однородных уравнений; ее собственные значения определяют энергии $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ для трех зон, а решения $b(\mathbf{k})$ дают коэффициенты разложения ϕ по волновым функциям атомных p-уровней для различных $\mathbf{k}$ в зоне Бриллюэна. Чтобы построить d-зону из атомных d-уровней, необходимо решить задачу на собственные значения с матрицей 5×5 и т. п.

Если окажется, что получившиеся в результате энергии $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ для некоторых $\mathbf{k}$ сильно отличаются от атомных значений, то необходимо повторить процедуру, добавив к разложению (10.7) для ϕ те атомные уровни, к энергиям которых приближаются величины $\mathscr{E}(\mathbf{k})$. Так, например, при расчете зонной структуры переходных металлов, атомы которых имеют внешнюю s-оболочку и частично заполненную d-оболочку, приходится решать задачу на собственные значения с матрицей 6×6, учитывая как d-, так и s-уровни. В этом случае говорят о «s — d-смешивании» или «гибридизации».

Часто атомные волновые функции имеют столь малый радиус локализации, что суммирование по $\mathbf{R}$ в (10.12) следует проводить только по ближайшим соседям, и последующий анализ значительно упрощается. Проиллюстрируем кратко получающуюся тогда зонную структуру на примере простейшего случая [4]).

[1]) Последнее предположение имеет более шаткие основания по сравнению с первыми двумя, ибо потенциалы ионов не обязательно должны спадать так же быстро, как атомные волновые функции. Однако оно не столь важно для получения последующих выводов, поскольку соответствующее слагаемое не зависит от $\mathbf{k}$. В некотором смысле данное слагаемое играет роль поправки к атомным потенциалам в каждой ячейке, учитывающей поля ионов вне этой ячейки; его можно сделать таким же малым, как и первые два, проведя разумное переопределение «атомных» гамильтониана и уровней.

[2]) Обратите внимание на сходство с рассуждениями на стр. 158—162. Там, однако, мы пришли к выводу, что волновая функция есть линейная комбинация малого числа плоских волн, у которых энергии близки друг к другу. Здесь мы приходим к выводу, что волновую функцию можно представить с помощью (10.7) и (10.6) в виде суперпозиции малого числа атомных волновых функций с близкими энергиями.

[3]) Мы пренебрегаем пока спин-орбитальной связью и можем поэтому ограничиться рассмотрением орбитальных уровней. Наличие спина можно затем учесть, умножив орбитальные волновые функции на подходящие спиноры и удвоив вырождение каждого из орбитальных уровней.

[4]) Простейшим является случай s-зоны. Следующий по сложности случай p-зоны обсуждается в задаче 2.

ПРИМЕНЕНИЕ К СЛУЧАЮ s-ЗОНЫ, ПОРОЖДАЕМОЙ ОДНИМ АТОМНЫМ s-УРОВНЕМ

Если все коэффициенты b в (10.12) равны нулю, кроме коэффициента для одного атомного s-уровня, то из уравнения (10.12) мы непосредственно получаем зонную структуру соответствующей s-зоны:

$$\mathscr{E}(\mathbf{k}) = E_s - \frac{\beta + \sum \gamma(\mathbf{R})\, e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}}{1 + \sum \alpha(\mathbf{R})\, e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}}, \tag{10.15}$$

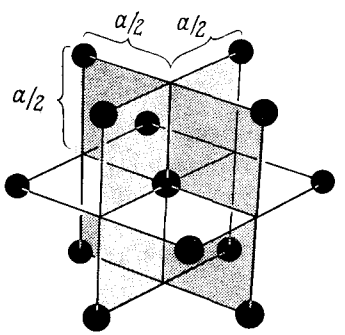
где E_s — энергия атомного s-уровня и

$$\beta = -\int d\mathbf{r}\, \Delta U(\mathbf{r}) \mid \phi(\mathbf{r}) \mid^2, \tag{10.16}$$

$$\alpha(\mathbf{R}) = \int d\mathbf{r}\, \phi^*(\mathbf{r})\, \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \tag{10.17}$$

$$\gamma(\mathbf{R}) = -\int d\mathbf{r}\, \phi^*(\mathbf{r})\, \Delta U(\mathbf{r})\, \phi(\mathbf{r} - \mathbf{R}). \tag{10.18}$$

Коэффициенты (10.16) — (10.18) можно упростить, воспользовавшись соображениями симметрии. Поскольку мы рассматриваем s-уровень, его волновая функция $\phi(\mathbf{r})$ действительна и зависит только от абсолютной величины r. Отсюда следует, что $\alpha(-\mathbf{R}) = \alpha(\mathbf{R})$. Из этого соотношения и из симметрии решетки Бравэ относительно инверсии, в соответствии с которой $\Delta U(-\mathbf{r}) = \Delta U(\mathbf{r})$, получаем также, что $\gamma(-\mathbf{R}) = \gamma(\mathbf{R})$. Мы пренебрегаем членами с α в знаменателе выражения (10.15), ибо они приводят к малым поправкам к его числителю. Окончательное упрощение достигается, если предположить, что интегралы перекрытия имеют значительную величину только на расстояниях порядка расстояний между ближайшими соседями.



Фиг. 10.3. Двенадцать ближайших соседей начальной точки в г. ц. к. решетке, у которой длина стороны условной кубической ячейки равна a.

С учетом всех этих замечаний выражение (10.15) приобретает вид

$$\mathscr{E}(\mathbf{k}) = E_s - \beta - \sum_{\text{ближ. соседи}} \gamma(\mathbf{R}) \cos \mathbf{k}\cdot\mathbf{R}, \tag{10.19}$$

где суммирование ведется по тем векторам $\mathbf{R}$ решетки Бравэ, которые соединяют начало отсчета с его ближайшими соседями.

Для конкретности рассмотрим, что дает выражение (10.19) в случае г. ц. к. кристалла. Двенадцать ближайших соседей начала отсчета (фиг. 10.3) имеют тогда координаты

$$\mathbf{R} = \frac{a}{2}(\pm 1,\ \pm 1,\ 0),\quad \frac{a}{2}(\pm 1,\ 0,\ \pm 1),\quad \frac{a}{2}(0,\ \pm 1,\ \pm 1). \tag{10.20}$$

Если $\mathbf{k} = (k_x,\ k_y,\ k_z)$, то имеем следующие соответствующие двенадцать значений произведения $\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}$:

$$\mathbf{k}\cdot\mathbf{R} = \frac{a}{2}(\pm k_i,\ \pm k_j),\quad i,\ j = x,\ y;\quad y,\ z;\quad z,\ x. \tag{10.21}$$

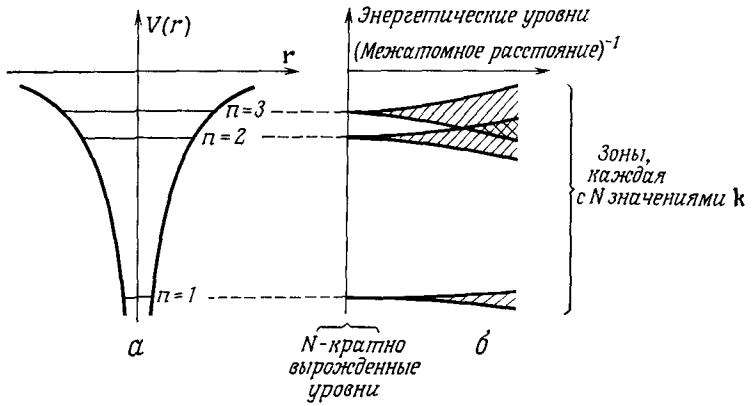
Потенциал $\Delta U(\mathbf{r}) = \Delta U(x, y, z)$ обладает полной кубической симметрией решетки и поэтому не меняется при перестановках его аргументов или изменении их знаков. В сочетании с тем, что волновая функция $\phi(\mathbf{r})$ для s-уровня зависит только от абсолютной величины $\mathbf{r}$, это означает, что коэффициенты $\gamma(\mathbf{R})$ равны одной и той же постоянной γ для всех двенадцати векторов (10.20). Следовательно, после суммирования в (10.19) с учетом (10.21) получим

$$\mathscr{E}(\mathbf{k}) = E_s - \beta - 4\gamma(\cos {}^1/_2 k_x a \cos {}^1/_2 k_y a + \cos {}^1/_2 k_y a \cos {}^1/_2 k_z a + \cos {}^1/_2 k_z a \cos {}^1/_2 k_x a), \quad (10.22)$$

где

$$\gamma = -\int d\mathbf{r}\phi^*(x, y, z)\,\Delta U(x, y, z)\,\phi(x - {}^1/_2 a, y - {}^1/_2 a, z). \quad (10.23)$$

Выражение (10.22) выявляет характерную особенность энергетических зон в методе сильной связи: их ширина, т. е. расстояние между максимальной



Фиг. 10.4. *а* — схематическое изображение невырожденных электронных уровней в атомном потенциале;
б — энергетические уровни для N атомов, образующих периодическую решетку, как функции обратного межатомного расстояния.
Когда атомы расположены далеко друг от друга (малые интегралы перекрытия), уровни почти вырождены; если же атомы лежат ближе друг к другу (большие интегралы перекрытия), уровни расширяются в зоны.

и минимальной энергиями в зоне, пропорциональна малому интегралу перекрытия γ. Поэтому в методе сильной связи зоны узки, и чем меньше перекрытие, тем уже зона. В пределе бесконечно малого перекрытия ширина зоны также обращается в нуль и зона становится N-кратно вырожденной; это соответствует случаю электрона, покоящегося на одном из N изолированных атомов и не движущегося по кристаллу. Зависимость ширины зоны от интеграла перекрытия показана на фиг. 10.4.

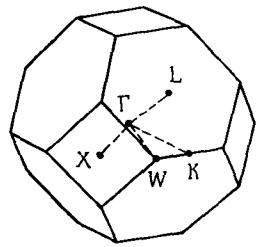
На примере выражения (10.22) видно не только влияние перекрытия на ширину зоны; оно позволяет установить также ряд общих свойств зонной структуры г. ц. к. кристаллов, которые характерны не только для случая сильной связи. Основные из них таковы:

1. В пределе малых ka (10.22) переходит в выражение

$$\mathscr{E}(\mathbf{k}) = E_s - \beta - 12\gamma + \gamma k^2 a^2. \quad (10.24)$$

Энергия не зависит от направления вектора $\mathbf{k}$, т. е. изоэнергетические поверхности вблизи точки $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ представляют собой сферы [1]).

2. Если построить кривые зависимости $\mathscr{E}$ от $\mathbf{k}$ вдоль любой прямой, перпендикулярной одной из квадратных граней первой зоны Бриллюэна (фиг. 10.5),



Фиг. 10.5. Первая зона Бриллюэна для г. ц. к. кристаллов.
Точка Г лежит в центре зоны. Для указания точек высокой симметрии на границе зоны принято использовать обозначения K, L, W и X.

то в общем случае при пересечении грани наклон кривой будет равен нулю (см. задачу 1).

3. Если построить кривую зависимости $\mathscr{E}$ от $\mathbf{k}$ вдоль любой прямой, перпендикулярной одной из шестиугольных граней первой зоны Бриллюэна (фиг. 10.5), то в общем случае при пересечении грани наклон кривой не обязательно равен нулю (см. задачу 1) [2]).

ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ О МЕТОДЕ СИЛЬНОЙ СВЯЗИ

1. В практически интересных случаях в разложение (10.7) входит не один, а несколько атомных уровней, что приводит к задаче на собственные значения с матрицей 3×3 для трех p-уровней, к задаче с матрицей 5×5 для пяти d-уровней и т. п. На фиг. 10.6, например, показана зонная структура никеля при расчете по методу сильной связи с использованием 5-кратно вырожденных атомных $3d$-уровней. Приведены графики зонных энергий для трех симметричных направлений в зоне Бриллюэна, каждому из которых соответствует своя степень вырождения [3]).

2. Общей чертой метода сильной связи является соотношение между шириной зоны и интегралами перекрытия

$$\gamma_{ij}(\mathbf{R}) = -\int d\mathbf{r}\phi_i^*(\mathbf{r})\,\Delta U(\mathbf{r})\,\phi_j(\mathbf{r}-\mathbf{R}). \qquad (10.25)$$

Если интегралы перекрытия γ_{ij} малы, ширина зоны также мала. Как правило, с ростом энергии данного атомного уровня (т. е. с уменьшением энер-

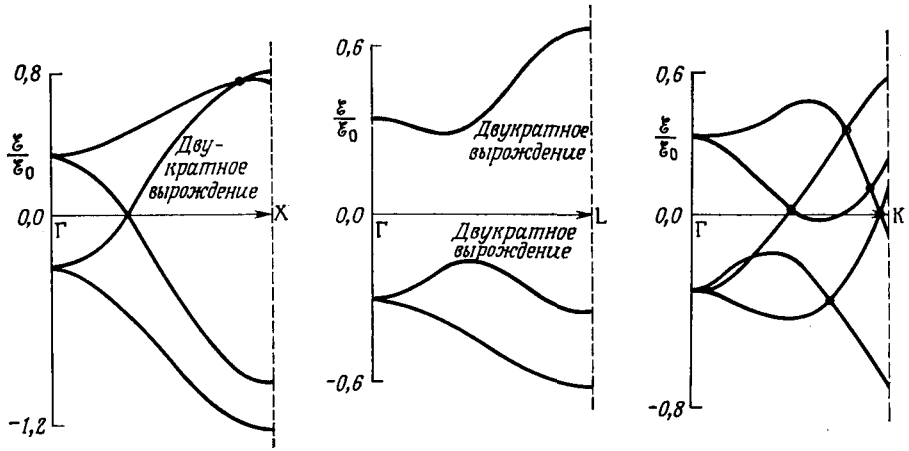
---

[1]) Это свойство можно доказать в общем случае для любой невырожденной зоны в кристалле с кубической симметрией.

[2]) Интересно сопоставить этот результат со случаем свободных электронов (стр. 165), когда скорость изменения $\mathscr{E}$ вдоль прямой, перпендикулярной брэгговской плоскости, всегда оказывалась равной нулю, если пересечение имело место в точках, удаленных от других брэгговских плоскостей. Результат, полученный в приближении сильной связи, иллюстрирует более общую возможность, возникающую из-за отсутствия плоскости зеркальной симметрии, параллельной шестиугольной грани.

[3]) Рассчитанные зоны столь широки, что это ставит под сомнение справедливость всего разложения. Для более реалистического расчета следовало бы учесть как минимум также и влияние $4s$-уровня.

гии связи) увеличивается пространственная протяженность его волновой функции. Следовательно, низколежащие зоны в твердом теле очень узки, но ширина зоны увеличивается с ростом энергии зоны. В металлах ширина наиболее высокой зоны (или зон) очень велика, поскольку радиусы локализации самых

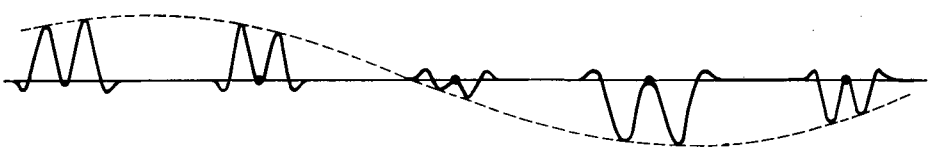


Фиг. 10.6. Расчет 3*d*-зон для никеля по методу сильной связи. (Из работы [2].)

Энергии приведены в единицах $\mathscr{E}_0 = 1{,}349$ эВ; соответственно зоны имеют ширину примерно 2,7 эВ. Кривые для $\mathscr{E}$ построены вдоль прямых, показанных на фиг. 10.5. Обратите внимание на характерное вырождение вдоль прямых ГХ и GL и на отсутствие вырождения вдоль ГК. Большая ширина зон указывает на неадекватность такого упрощенного анализа.

высоких атомных уровней сравнимы с постоянной решетки; в этом случае справедливость приближения сильной связи довольно сомнительна.

3. Хотя в методе сильной связи волновая функция (10.6) строится из локализованных атомных волновых функций ϕ, электрон на получаемом уровне можно обнаружить с равной вероятностью в любой ячейке кристалла. Это



Фиг. 10.7. Типичное пространственное изменение действительной (или мнимой) части волновой функции (10.6), полученной в приближении сильной связи.

объясняется тем, что волновая функция электрона (как и любая блоховская волновая функция) при переходе от одной ячейки к другой, отстоящей от нее на расстояние $\mathbf{R}$, меняется лишь на фазовый множитель $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$. Следовательно, при изменении $\mathbf{r}$ от ячейки к ячейке на атомную структуру волновой функции в пределах каждой ячейки накладывается синусоидальная зависимость амплитуд $\mathrm{Re}\,\psi$ и $\mathrm{Im}\,\psi$, как показано на фиг. 10.7.

Другое указание на то, что уровни в приближении сильной связи имеют характер бегущих волн и не локализованы, дает теорема, согласно которой средняя скорость электрона на блоховском уровне с волновым вектором $\mathbf{k}$ и энергией $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ определяется выражением $\mathbf{v}(\mathbf{k}) = (1/\hbar)\,\partial\mathscr{E}/\partial\mathbf{k}$ (см. приложение Д). Если $\mathscr{E}$ не зависит от $\mathbf{k}$, то производная $\partial\mathscr{E}/\partial\mathbf{k}$ равна нулю. Это согласуется с тем, что на подлинно изолированных атомных уровнях (дающих

зону нулевой ширины) электроны действительно «привязаны» к отдельным атомам. Если, однако, существует отличное от нуля перекрытие атомных волновых функций, то энергия $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ не постоянна во всей зоне Бриллюэна. Поскольку малое изменение $\mathscr{E}$ приводит к малому ненулевому значению $\partial\mathscr{E}/\partial\mathbf{k}$ и, следовательно, к малой, но не равной нулю средней скорости, мы получаем, что, пока имеет место перекрытие, электроны способны свободно передвигаться по кристаллу! Уменьшение перекрытия лишь понижает скорость этого движения, но не прекращает его. Такое движение можно рассматривать как квантовомеханическое туннелирование от одного узла решетки к другому. Чем меньше перекрытие, тем ниже вероятность туннелирования и поэтому тем большее время требуется для прохождения заданного расстояния.

4. В твердых телах, не обладающих моноатомной решеткой Бравэ, приближение сильной связи усложняется. Эта задача возникает для г. п. у. металлов, которые можно рассматривать как простые гексагональные с двухточечным базисом. Формально двухточечный базис можно считать молекулой, волновые функции которой предполагаются известными, и поступать так же, как было описано выше, используя теперь молекулярные, а не атомные волновые функции. Если перекрытие для ближайших соседей остается малым, то оно мало, в частности, и в каждой «молекуле», а поэтому атомный s-уровень дает два почти вырожденных молекулярных уровня. Таким образом, для г. п. у. структуры s-уровень отдельного атома приводит в методе сильной связи к двум зонам.

Возможен и альтернативный подход. В нем по-прежнему строятся линейные комбинации атомных уровней с центрами не только в точках решетки Бравэ, но и в точках базиса. Тогда вместо (10.6) получаем более общее разложение:

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \left(a\phi(\mathbf{r}-\mathbf{R}) + b\phi(\mathbf{r}-\mathbf{d}-\mathbf{R})\right), \tag{10.26}$$

(где $\mathbf{d}$ — расстояние между двумя атомами в базисе). В сущности это всего лишь первое приближение, в котором, однако, использованы приближенные молекулярные волновые функции. Таким образом, здесь мы комбинируем приближение для молекулярных уровней с приближением сильной связи для уровней всего кристалла [1]).

5. При определении атомных уровней более тяжелых элементов важную роль играет спин-орбитальная связь (см. стр. 175), которую поэтому необходимо учитывать при анализе расширения этих уровней в зоны в твердом теле по методу сильной связи. В принципе провести требуемое обобщение несложно. Следует просто включить в $\Delta U(\mathbf{r})$ взаимодействие между спином электрона и электрическим полем, которое создают все ионы, кроме лежащего в начале отсчета,— взаимодействие с ним следует учесть в атомном гамильтониане. Сделав это, мы уже не можем пользоваться не зависящими от спина линейными комбинациями атомных орбитальных волновых функций, а должны работать с линейными комбинациями как орбитальных, так и спиновых уровней. Поэтому в тех случаях, когда спин-орбитальная связь существенна, $\psi(\mathbf{r})$ в сильной связи для s-уровня аппроксимируется не одним атомным s-уровнем ϕ, а суперпозицией двух уровней (с зависящими от $\mathbf{k}$ коэффициентами), у которых орбитальные волновые функции одинаковы, а спины противоположны. Метод сильной связи для d-зоны приводит к задаче с матрицей 10×10 вместо задачи с матрицей 5×5 и т. д. Как отмечалось в гл. 9, хотя эффекты спин-орбиталь-

[1]) «Приближенные молекулярные волновые функции» оказываются тогда зависящими от $\mathbf{k}$.

ной связи часто малы, их роль может быть критической, когда они снимают вырождение, строго присутствующее в пренебрежении такой связью [1]).

6. Все рассмотрение электронных уровней в периодическом потенциале, проведенное в настоящей главе (и в двух предшествующих), основано на приближении независимых электронов, в котором либо пренебрегают взаимодействием между электронами, либо, в лучшем случае, учитывают его усредненно посредством эффективного потенциала, ощущаемого каждым отдельным электроном. В гл. 32 мы увидим, что приближение независимых электронов может оказаться неверным по крайней мере тогда, когда оно дает одну *частично* заполненную зону, которая получается из хорошо локализованных атомных уровней с малыми интегралами перекрытия. Во многих интересующих нас случаях (в частности, для диэлектриков и очень низко лежащих зон в металлах) такой проблемы не возникает, поскольку зоны в методе сильной связи имеют достаточно низкую энергию и полностью заполнены. Однако возможность подобного нарушения применимости приближения независимых электронов следует иметь в виду при рассмотрении методом сильной связи узких зон, получаемых из частично заполненных атомных оболочек (в металлах это обычно d- и f-оболочки). В этом отношении наибольшей осторожности требует рассмотрение твердых тел с магнитной структурой.

Нарушение применимости приближения независимых электронов усложняет простую физическую картину, предсказываемую приближением сильной связи, согласно которому при непрерывном увеличении межатомного расстояния [2]) должен наблюдаться непрерывный переход от металлического к атомному состоянию. В рамках приближения сильной связи увеличение постоянной решетки металла приводит к тому, что перекрытие между всеми атомными уровнями в конечном счете становится малым. В результате все зоны, даже частично заполненная зона (зоны) проводимости, превращаются в конце концов в узкие зоны с сильной связью. При сужении зоны проводимости скорость электронов в ней уменьшается и проводимость металла падает. Следовательно, можно было бы ожидать, что по мере расширения металла проводимость будет непрерывно спадать до нуля вместе с интегралами перекрытия.

В действительности, однако, весьма вероятно, что полный расчет, выходящий за рамки приближения независимых электронов, приведет к иному результату. Именно, может оказаться, что при превышении определенного расстояния между ближайшими соседями произойдет резкое уменьшение проводимости до нуля и вещество станет диэлектриком (так называемый *переход Мотта*).

Причина подобного отклонения от предсказаний теории сильной связи заключается в том, что приближение независимых электронов неспособно учесть чрезвычайно сильное дополнительное отталкивание, ощущаемое электроном при подходе к узлу с атомом, где уже находится один электрон. Подробнее мы обсудим эту проблему в гл. 32, а пока упомянули о ней потому, что иногда ее описывают как пример нарушения метода сильной связи [3]). Это не совсем правильно, поскольку именно в этом случае применение приближения сильной связи к модели независимых электронов оказывается наиболее оправданным; все дело в том, что неприменимым становится само приближение независимых электронов.

---

[1]) Включение спин-орбитальной связи в метод сильной связи обсуждалось Фриделем и др. [3].

[2]) Такой эксперимент трудно реализовать в лабораторных условиях, но вполне можно представить теоретически, что позволяет лучше понять происхождение энергетических зон.

[3]) См., например, книгу Джонса [4].

ФУНКЦИИ ВАННЬЕ

В заключение настоящей главы покажем, что для *любой* зоны блоховские функции всегда можно записать в виде выражения (10.4), на котором основано приближение сильной связи. Функции ϕ, играющие роль атомных волновых функций, называют *функциями Ваннье*. Функции Ваннье могут быть определены для любой зоны независимо от того, как она описывается приближением сильной связи. Однако если зона не является узкой зоной с сильной связью, то ее функции Ваннье мало напоминают электронные волновые функции изолированного атома.

Покажем теперь, что любую блоховскую функцию $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ можно записать в виде (10.4). Заметим прежде всего, что $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ при фиксированном $\mathbf{r}$ является периодической функцией от $\mathbf{k}$ в обратной решетке. Следовательно, она обладает фурье-разложением по плоским волнам с волновыми векторами, лежащими в обратной к обратной, т. е. в прямой, решетке. Поэтому при любом заданном $\mathbf{r}$ мы можем написать

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} f_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})\, e^{i\mathbf{R}\cdot\mathbf{k}}, \tag{10.27}$$

где коэффициенты в сумме зависят не только от «волновых векторов» $\mathbf{R}$, но и от $\mathbf{r}$, поскольку при разных $\mathbf{r}$ мы разлагаем в ряд разные функции от $\mathbf{k}$.

Коэффициенты Фурье в разложении (10.27) даются формулой обращения [1])

$$f_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \frac{1}{v_0}\int d\mathbf{k} e^{-i\mathbf{R}\cdot\mathbf{k}}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \tag{10.28}$$

Если функция $f_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ зависит от $\mathbf{r}$ и $\mathbf{R}$ лишь через их разность $\mathbf{r} - \mathbf{R}$, то разложение (10.27) имеет вид (10.4). Но при одновременном смещении $\mathbf{r}$ и $\mathbf{R}$ на любой вектор $\mathbf{R}_0$ решетки Бравэ f действительно не меняется — это непосредственно следует из выражения (10.28) и теоремы Блоха в форме (8.5). Следовательно, функция $f_n(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ имеет вид

$$f_n(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \phi_n(\mathbf{R} - \mathbf{r}). \tag{10.29}$$

В отличие от атомных функций $\phi(\mathbf{r})$ в методе сильной связи функции Ваннье $\phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ для разных узлов (или разных индексов зоны) оказываются ортогональными [см. задачу 3, формулу (10.35)]. Поскольку все блоховские функции, составляющие в совокупности полный набор, можно записать в виде линейных комбинаций функций Ваннье $\phi_n(\mathbf{r} - \mathbf{R})$, эти функции для всех n и $\mathbf{R}$ образуют полный ортогональный набор. Поэтому они служат альтернативным базисом для точного описания уровней независимых электронов в кристаллическом потенциале.

Формальная аналогия между функциями Ваннье и волновыми функциями в приближении сильной связи наводит на мысль, что функции Ваннье также должны быть локализованными, т. е. что функция $\phi_n(\mathbf{r})$ становится пренебрежимо малой, когда $\mathbf{r}$ значительно превышает некоторую *длину* порядка межатомных расстояний. В той мере, в какой это предположение удается подтвердить, функции Ваннье дают идеальный способ описания явлений, в которых важную роль играет пространственная локализация электронов. По-видимому, наиболее важные области их применения таковы.

---

[1]) Здесь v_0 — объем первой зоны Бриллюэна в k-пространстве и интегрирование ведется по этой зоне. Формулы (10.27) и (10.28), если $\mathbf{r}$ рассматривать как фиксированный параметр, совпадают с формулами (Г.1) и (Г.2) приложения Г с заменой прямого пространства на обратное.

1. Попытки вывести теорию эффектов переноса для блоховских электронов. Используя функции Ваннье, легко построить такие уровни электрона в кристалле, которые, подобно волновым пакетам свободных электронов, локализованы как по $\mathbf{r}$, так и по $\mathbf{k}$. Теория функций Ваннье тесно связана с изучением пределов применимости полуклассической теории эффектов переноса для блоховских электронов (гл. 12 и 13).

2. Изучение явлений с участием локализованных электронных уровней, возникающих, в частности, из-за наличия притягивающих примесей, которые захватывают электрон. Очень важный пример — теория донорных и акцепторных уровней в полупроводниках (гл. 28).

3. Изучение магнитных явлений, обусловленных наличием локализованных магнитных моментов на некоторых примесных узлах.

Теоретическое исследование радиуса локализации функций Ваннье в общем случае представляет собой довольно тонкую задачу [1]). Грубо говоря, радиус локализации функции Ваннье уменьшается с увеличением энергетической щели (это можно ожидать исходя из приближения сильной связи, в котором зоны становятся более узкими при уменьшении радиуса локализации атомных волновых функций). Когда запрещенная зона мала, возникают различные явления «пробоя», упоминаемые в гл. 12; их появление означает, что в этом пределе теории, основанные на локализации функций Ваннье, становятся менее надежными.

ЗАДАЧИ

1. а) Покажите, что вдоль главных направлений симметрии, показанных на фиг. 10.5, выражение (10.22), полученное в приближении сильной связи для энергий s-зоны в г. ц. к. кристалле, принимает следующий вид:

1) Вдоль ГХ ($k_y = k_z = 0$, $k_x = \mu 2\pi/a$, $0 \leqslant \mu \leqslant 1$)

$$\mathscr{E} = E_s - \beta - 4\gamma\,(1 + 2\cos \mu\pi).$$

2) Вдоль ГL ($k_x = k_y = k_z = \mu 2\pi/a$, $0 \leqslant \mu \leqslant {}^1/_2$)

$$\mathscr{E} = E_s - \beta - 12\gamma \cos^2 \mu\pi.$$

3) Вдоль ГК ($k_z = 0$, $k_x = k_y = \mu 2\pi/a$, $0 \leqslant \mu \leqslant {}^3/_4$)

$$\mathscr{E} = E_s - \beta - 4\gamma\,(\cos^2 \mu\pi + 2\cos \mu\pi).$$

4) Вдоль ГW ($k_z = 0$, $k_x = \mu 2\pi/a$, $k_y = {}^1/_2 \mu 2\pi/a$, $0 \leqslant \mu \leqslant 1$)

$$\mathscr{E} = E_s - \beta - 4\gamma\,(\cos \mu\pi + \cos {}^1/_2\mu\pi + \cos \mu\pi \cos {}^1/_2\mu\pi).$$

б) Покажите, что на квадратных гранях зоны Бриллюэна производная от $\mathscr{E}$ по нормали к поверхности обращается в нуль.

в) Покажите, что на шестиугольных гранях зоны Бриллюэна производная от $\mathscr{E}$ по нормали обращается в нуль лишь на линиях, соединяющих центр шестиугольника с его вершинами.

2. *p-зоны с сильной связью в кубических кристаллах*

Для кубических кристаллов наиболее удобные линейные комбинации волновых функций трех вырожденных атомных p-уровней имеют вид $x\phi(r)$, $y\phi(r)$ и $z\phi(r)$, где функция ϕ зависит только от абсолютной величины вектора $\mathbf{r}$. Энергии электронов в трех соответствующих p-зонах можно найти из уравнения (10.12), положив равным нулю детерминант

$$|\,(\mathscr{E}(\mathbf{k}) - E_p)\,\delta_{ij} + \beta_{ij} + \tilde{\gamma}_{ij}(\mathbf{k})\,| = 0, \tag{10.30}$$

где

$$\tilde{\gamma}_{ij}(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \gamma_{ij}(\mathbf{R}), \qquad \gamma_{ij}(\mathbf{R}) = -\int d\mathbf{r}\,\psi_i^*(\mathbf{r})\,\psi_j(\mathbf{r}-\mathbf{R})\,\Delta U(\mathbf{r}), \tag{10.31}$$

$$\beta_{ij} = \gamma_{ij}(\mathbf{R}=0).$$

[1]) Относительно простые рассуждения для одномерного случая даны Коном [5]. Более общее обсуждение можно найти в обзоре Блаунта [6].

[В выражении (10.30) опущен член, на который умножается величина $\mathscr{E}(\mathbf{k}) - E_p$ — он приводит к очень малым поправкам, аналогично знаменателю в выражении (10.15) для случая s-зоны.]

а) Используя кубическую симметрию, покажите, что

$$\begin{aligned} &\beta_{xx} = \beta_{yy} = \beta_{zz} = \beta, \\ &\beta_{xy} = 0. \end{aligned} \tag{10.32}$$

б) Предполагая, что коэффициенты $\gamma_{ij}(\mathbf{R})$ отличны от нуля только для $\mathbf{R}$, соответствующих ближайшим соседям, покажите, что матрица $\widetilde{\gamma}_{ij}(\mathbf{k})$ для простой кубической решетки Бравэ диагональна, а поэтому каждая из функций $x\phi(r)$, $y\phi(r)$ и $z\phi(r)$ порождает свою независимую зону. [Заметим, что это перестает быть справедливым при учете $\gamma_{ij}(\mathbf{R})$ для векторов $\mathbf{R}$, соответствующих более далеким соседям.]

в) Для г. ц. к. решетки Бравэ, в которой достаточно велики лишь коэффициенты γ_{ij} для ближайших соседей, покажите, что энергетические зоны определяются корнями уравнения

$$0 = \begin{vmatrix} \mathscr{E}(\mathbf{k}) - \mathscr{E}^0(\mathbf{k}) + & -4\gamma_1 \sin {}^1\!/_2 k_x a \sin {}^1\!/_2 k_y a & -4\gamma_1 \sin {}^1\!/_2 k_x a \sin {}^1\!/_2 k_z a \\ +4\gamma_0 \cos {}^1\!/_2 k_y a \cos {}^1\!/_2 k_z a & & \\ -4\gamma_1 \sin {}^1\!/_2 k_y a \sin {}^1\!/_2 k_x a & \mathscr{E}(\mathbf{k}) - \mathscr{E}^0(\mathbf{k}) + & -4\gamma_1 \sin {}^1\!/_2 k_y a \sin {}^1\!/_2 k_z a \\ & +4\gamma_0 \cos {}^1\!/_2 k_z a \cos {}^1\!/_2 k_x a & \\ -4\gamma_1 \sin {}^1\!/_2 k_z a \sin {}^1\!/_2 k_x a & -4\gamma_1 \sin {}^1\!/_2 k_z a \sin {}^1\!/_2 k_y a & \mathscr{E}(\mathbf{k}) - \mathscr{E}^0(\mathbf{k}) + \\ & & +4\gamma_0 \cos {}^1\!/_2 k_x a \cos {}^1\!/_2 k_y a \end{vmatrix}, \tag{10.33}$$

где

$$\begin{aligned} \mathscr{E}^0(\mathbf{k}) &= E_p - \beta - 4\gamma_2 (\cos {}^1\!/_2 k_x a \cos {}^1\!/_2 k_z a + \cos {}^1\!/_2 k_x a \cos {}^1\!/_2 k_y a + \cos {}^1\!/_2 k_y a \cos {}^1\!/_2 k_z a), \\ \gamma_0 &= -\int d\mathbf{r} \, [x^2 - y\,(y - {}^1\!/_2 a)] \, \phi(r) \, \phi([x^2 + (y - {}^1\!/_2 a)^2 + (z - {}^1\!/_2 a)^2]^{1/2}) \, \Delta U(\mathbf{r}), \\ \gamma_1 &= -\int d\mathbf{r} \, (x - {}^1\!/_2 a)(y - {}^1\!/_2 a) \, \phi(r) \, \phi([(x - {}^1\!/_2 a)^2 + (y - {}^1\!/_2 a)^2 + z^2]^{1/2}) \, \Delta U(\mathbf{r}), \\ \gamma_2 &= -\int d\mathbf{r} x \, (x - {}^1\!/_2 a) \, \phi(r) \, \phi([(x - {}^1\!/_2 a)^2 + (y - {}^1\!/_2 a)^2 + z^2]^{1/2}) \, \Delta U(\mathbf{r}). \end{aligned} \tag{10.34}$$

г) Покажите, что все три зоны вырождены при $\mathbf{k} = 0$ и что при $\mathbf{k}$, направленном либо вдоль оси куба (ГХ), либо вдоль его диагонали (ГL), имеет место двукратное вырождение. Изобразите схематически вид энергетических зон вдоль этих направлений (аналогично фиг. 10.6).

3. Докажите, что функции Ваннье с центрами в различных узлах решетки ортогональны:

$$\int \phi_n^*(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \, \phi_{n'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}') \, d\mathbf{r} \sim \delta_{n,\,n'} \delta_{\mathbf{R},\,\mathbf{R}'}. \tag{10.35}$$

Воспользуйтесь ортонормированностью блоховских функций и наличием тождества (E.4) (см. приложение E). Покажите далее, что

$$\int d\mathbf{r} \, |\, \phi_n(\mathbf{r}) \,|^2 = 1, \tag{10.36}$$

если интеграл от $|\, \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \,|^2$ по элементарной ячейке нормирован на единицу.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Hartree D. R.*, *Hartree W.*, Proc. Roy. Soc., A193, 299 (1948).
2. *Fletcher G. C.*, Proc. Phys. Soc., A65, 192 (1952).
3. *Friedel J.*, *Lenghart P.*, *Leman G.*, J. Phys. Chem. Solids, 25, 781 (1964).
4. *Jones H.*, The Theory of Brillouin Zones and Electron States in Crystals, North-Holland, Amsterdam, 1960, p. 229. (Имеется перевод: *Джонс Г.* Теория зон Бриллюэна и электронные состояния в кристаллах.— М.: Мир, 1968.)
5. *Kohn W.*, Phys. Rev., 115, 809 (1959).
6. *Blount E. I.*, Solid State Physics, vol. 13, Academic Press, New York, 1962, p. 305.

ГЛАВА 11

ДРУГИЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ

ПРИБЛИЖЕНИЕ НЕЗАВИСИМЫХ ЭЛЕКТРОНОВ
ОБЩИЕ СВОЙСТВА ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ ВАЛЕНТНОЙ ЗОНЫ
МЕТОД ЯЧЕЕК
МТ-ПОТЕНЦИАЛЫ
МЕТОД ПРИСОЕДИНЕННЫХ ПЛОСКИХ ВОЛН (ППВ)
МЕТОД ФУНКЦИЙ ГРИНА (ККР)
МЕТОД ОРТОГОНАЛИЗОВАННЫХ ПЛОСКИХ ВОЛН (ОПВ)
ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛЫ

В гл. 9 и 10 мы исследовали приближенные решения одноэлектронного уравнения Шредингера, получаемые в предельных случаях почти свободных электронов и сильной связи. На практике приближение сильной связи (по крайней мере в том простом виде, как оно было сформулировано в гл. 10) пригодно только для описания зон, порождаемых уровнями ионного остова, а приближение почти свободных электронов не может быть прямо применено ни к одному реальному твердому телу [1]). Поэтому цель настоящей главы — изложить более общие методы, которые действительно применяются при расчете конкретных зонных структур.

В гл. 8 было отмечено, что уже записывая отдельное уравнение Шредингера [2])

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+U(\mathbf{r})\right)\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})=\mathscr{E}(\mathbf{k})\,\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \tag{11.1}$$

для каждого из электронов, мы существенно упрощаем реальную задачу о большом числе *взаимодействующих* электронов в периодическом потенциале. При строгом рассмотрении электрон нельзя описывать волновой функцией, определяемой одночастичным уравнением Шредингера, т. е. независимо от всех остальных электронов.

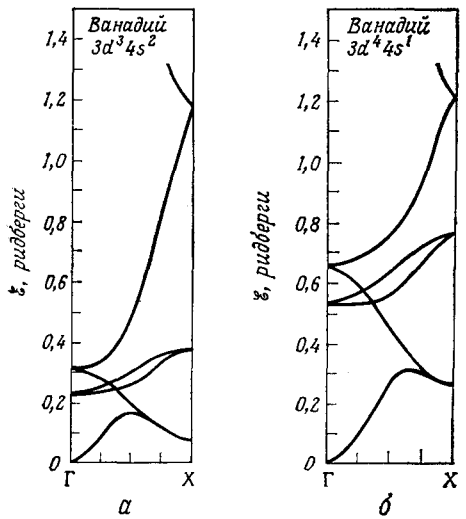
Фактически в приближении независимых электронов не полностью пренебрегают электрон-электронными взаимодействиями. Скорее предполагают, что большинство наиболее важных эффектов можно учесть путем разумного выбора периодического потенциала $U(\mathbf{r})$, входящего в одноэлектронное уравнение Шредингера. Таким образом, $U(\mathbf{r})$ содержит не только периодический потенциал ионов, но также и периодические эффекты, обусловленные взаимодействием данного электрона [волновая функция которого входит в (11.1)] со всеми другими электронами. Последнее взаимодействие зависит от взаимного расположения других электронов, т. е. зависит от *их* индивидуальных волновых функций, которые также определяются уравнениями Шредингера

[1]) Однако более изощренные методы часто дают описание, очень похожее на приближение свободных электронов, если использовать несколько модифицированный периодический потенциал, который называют псевдопотенциалом (см. ниже).

[2]) Мы по-прежнему не указываем явно номер зоны n, когда это не ведет к неоднозначности.

вида (11.1). Поэтому, чтобы знать потенциал в (11.1), необходимо вначале знать все решения этого уравнения. Поскольку, однако, чтобы знать решения, необходимо знать потенциал, перед нами встает трудная математическая проблема.

Простейшая (и часто наиболее удобная) процедура заключается в следующем. Исходя из каких-либо разумных соображений о виде потенциала $U(\mathbf{r})$, выберем потенциал $U_0(\mathbf{r})$ и вычислим из (11.1) волновые функции занятых электронных уровней и по ним заново рассчитаем $U(\mathbf{r})$. Если окажется, что новый потенциал $U_1(\mathbf{r})$ совпадает с $U_0(\mathbf{r})$ (или очень близок к нему), то будем считать, что достигнуто *самосогласование*, и возьмем $U=U_1$ в качестве реального потенциала. Если U_1 отличается от U_0, то повторим процедуру, начиная с U_1, и возьмем U_2 в качестве реального потенциала, если он очень близок к U_1, а в противном случае перейдем к вычислению U_3. При этом мы руководствуемся надеждой, что такая процедура сходится и дает в результате самосогласованный потенциал, воспроизводящий сам себя [1]).



Фиг. 11.1. Энергетические зоны ванадия, рассчитанные для двух возможных способов выбора кристаллического потенциала $U(\mathbf{r})$. (Из работы [3].)

Ванадий имеет о. ц. к. решетку. Зоны изображены вдоль направления [100] от центра до границы зоны Бриллюэна. Атомная структура ванадия — пять электронов над конфигурацией аргона с заполненными оболочками. Показаны зоны, возникающие из $3d$- и $4s$-уровней (а также более высокие зоны).

а — результаты расчета с потенциалом $U(\mathbf{r})$, получаемым в предположении конфигурации $3d^34s^2$ для атомного ванадия;

б — результаты расчета, основанного на предположении об атомной конфигурации $3d^44s^1$.

В настоящей главе (как и в гл. 8—10) потенциал $U(\mathbf{r})$ считается заданной функцией. Это означает, что либо мы проводим первую стадию итерационной процедуры, либо нам настолько хорошо удалось угадать вид потенциала $U(\mathbf{r})$, что он с самого начала является в достаточной мере самосогласованным. Надежность описываемых ниже методов ограничена не только точностью вычисления решений уравнения (11.1), которая может быть чрезвычайно высокой, но и точностью, с которой мы можем определить потенциал $U(\mathbf{r})$. Получающиеся в результате значения $\mathscr{E}_n(\mathbf{k})$, к сожалению, довольно чувствительны к ошибкам в построении потенциала, поэтому часто оказывается, что в конечном счете точность рассчитанной зонной структуры ограничена не трудностями решения уравнения Шредингера (11.1) для заданного U, а проблемой нахождения потенциала. Это хорошо видно из фиг. 11.1.

Подчеркнем также с самого начала, что ни в одном из описанных ниже методов расчеты не удается провести аналитически, за исключением простейших одномерных примеров. Для применения всех этих методов необходимы современные быстродействующие ЭВМ. Прогресс в теоретических расчетах энергетических зон тесно связан с разработкой все больших и более быстрых компьютеров, а на сам выбор используемых приближений большое влияние оказывает доступность тех или иных вычислительных методов [2]).

[1]) Следует, однако, помнить, что даже самосогласованное решение все еще представляет собой лишь приближенное решение гораздо более сложной задачи многих тел.

[2]) См., например, сборники [1, 2].

ОБЩИЕ СВОЙСТВА ВОЛНОВЫХ ФУНКЦИЙ ВАЛЕНТНЫХ ЗОН

Низколежащие уровни ионного остова хорошо описываются волновыми функциями, полученными в приближении сильной связи, поэтому задача вычислительных методов заключается в расчете вышележащих зон (которые могут быть полностью или частично заполненными или же пустыми). В отличие от зон ионного остова с сильной связью такие зоны называют *валентными* [1]). Валентные зоны часто оказывают решающее влияние на электронные свойства твердого тела, поскольку электроны на уровнях ионного остова во многих отношениях инертны.

Чтобы понять, в чем заключается основная трудность в практических расчетах волновых функций и энергий электронов валентной зоны, постараемся ответить на вопрос, почему приближение почти свободных электронов (см. гл. 9) не применимо к валентным зонам в реальном твердом теле. Простой, но поверхностный ответ состоит в том, что потенциал не мал. В качестве грубой оценки для $U(\mathbf{r})$ можно считать, что по крайней мере в области ионной сердцевины он имеет кулоновский вид:

$$-\frac{Z_a e^2}{r}, \tag{11.2}$$

где Z_a — атомный номер. Фурье-компонента $U_{\mathbf{K}}$ потенциала (11.2), входящая в уравнение (9.2), имеет вид [см. стр. 173 и формулу (17.73)]

$$U_{\mathbf{K}} \approx -\left(\frac{4\pi Z_a e^2}{K^2}\right)\frac{1}{v}. \tag{11.3}$$

Если переписать это выражение следующим образом:

$$|U_{\mathbf{K}}| \approx \frac{e^2}{2a_0}\left(\frac{a_0^3}{v}\right)\frac{1}{(a_0K)^2}\,8\pi Z_a, \quad \frac{e^2}{2a_0} = 13{,}6 \text{ эВ}, \tag{11.4}$$

то видно, что для большого числа векторов $\mathbf{K}$ обратной решетки $U_{\mathbf{K}}$ может иметь величину порядка нескольких электрон-вольт, т. е. сравнимую с кинетическими энергиями в уравнении (9.2). Таким образом, мы не имеем права использовать предположение о малости $U_{\mathbf{K}}$ по сравнению с кинетическими энергиями.

Чтобы глубже понять причины неприменимости подобного приближения, рассмотрим подробнее свойства волновых функций ионного остова и валентной зоны. Волновые функции остова имеют значительную величину лишь в непосредственной окрестности иона, где они обладают характерным осциллирующим видом атомных волновых функций (фиг. 11.2, *а*). В осцилляциях проявляется высокая кинетическая энергия электрона внутри иона [2]), которая в сумме с большой отрицательной потенциальной энергией равна полной энергии уровней ионного остова. Поскольку валентные электроны имеют более высокие полные энергии, чем электроны ионного остова, их кинетические энергии тоже более высоки, так как потенциальная энергия и валентных и ионных кристаллов одинакова. Поэтому внутри иона осцилляции волновых функций электронов валентной зоны должны быть выражены даже сильнее, чем у волновых функций электронов остова.

К этому выводу можно прийти и другим путем.

---

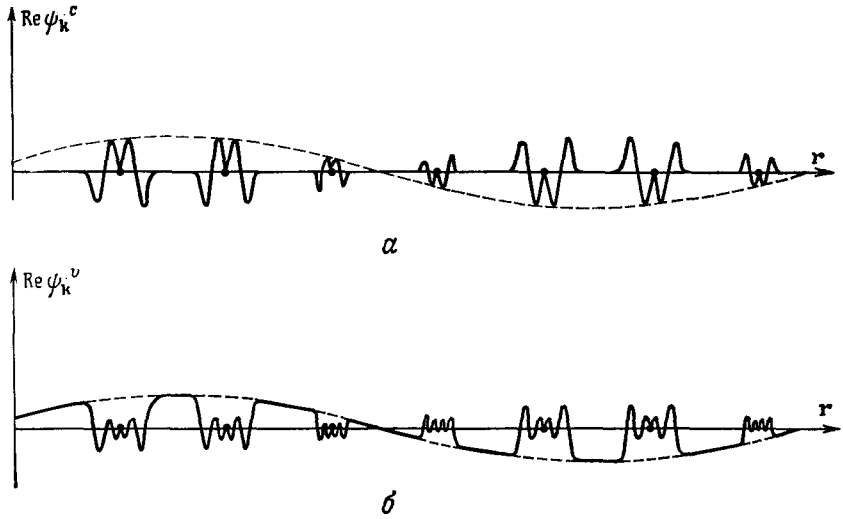
[1]) К сожалению, тот же термин «валентная зона» используется в теории полупроводников в гораздо более узком значении. См. гл. 28.

[2]) Оператор скорости есть $(\hbar/mi)\nabla$. Поэтому чем быстрее изменяется волновая функция в некоторой области, тем больше скорость электрона в этой области.

Собственные состояния одного гамильтониана с различными собственными значениями должны быть ортогональны. В частности, для любой волновой функции $\psi_{\mathbf{k}}^{v}(\mathbf{r})$ электронов валентной зоны и любой волновой функции $\psi_{\mathbf{k}}^{c}(\mathbf{r})$ электронов ионного остова должно выполняться соотношение

$$0 = \int d\mathbf{r} \psi_{\mathbf{k}}^{c}(\mathbf{r})^* \psi_{\mathbf{k}}^{v}(\mathbf{r}). \tag{11.5}$$

Волновые функции остова обладают значительной величиной лишь в непосредственной окрестности иона, поэтому главный вклад в этот интеграл должны давать внутренние области ионов. Достаточно рассмотреть вклад, вносимый



Фиг. 11.2. *а* — характерная пространственная зависимость волновой функции $\psi_{\mathbf{k}}^{c}(\mathbf{r})$ электронов ионного остова.

Сплошная кривая изображает зависимость величины Re ψ от расстояния вдоль линии ионов. Обратите внимание на типичные атомные осцилляции в окрестности каждого иона. Штриховая огибающая атомных участков представляет собой синусоиду с длиной волны $\lambda = 2\pi/k$. В промежутке между узлами решетки волновая функция пренебрежимо мала.

б — характерная пространственная зависимость волновой функции $\psi_{\mathbf{k}}^{V}(\mathbf{r})$ валентных электронов.

В областях ионной сердцевины по-прежнему наблюдаются атомные осцилляции. Между узлами решетки волновая функция не обязательно должна быть малой, а вероятнее всего меняется там плавно и имеет характер плоской волны.

в (11.5) внутренней областью одного иона, поскольку, согласно теореме Блоха (8.3), подынтегральное выражение не должно изменяться при переходе от ячейки к ячейке. Внутри иона функция $\psi_{\mathbf{k}}^{v}(\mathbf{r})$ должна иметь осцилляции, которые настолько тесно переплетаются с осцилляциями функций $\psi_{\mathbf{k}}^{c}(\mathbf{r})$, что в результате интеграл (11.5) обращается в нуль для всех уровней остова.

Любое из этих соображений приводит к заключению, что волновая функция электронов валентной зоны должна иметь форму, показанную на фиг. 11.2, *б*. Если, однако, волновые функции электронов валентной зоны осциллируют с периодом порядка размера иона, то фурье-разложения, подобные (9.1), должны содержать много плоских волн с малой длиной волны, т. е. много слагаемых с большими волновыми векторами. Поэтому метод почти свободных электронов,

ведущий к приближенной волновой функции, которая составлена из очень малого числа плоских волн, оказывается неверным.

Так или иначе, все используемые сегодня вычислительные методы представляют собой попытки воспроизведения детальной атомоподобной структуры волновых функций валентной зоны внутри иона с учетом того обстоятельства, что валентные уровни в отличие от уровней в приближении сильной связи должны иметь достаточно заметные волновые функции в области между узлами.

МЕТОД ЯЧЕЕК

Первой серьезной попыткой расчета зонной структуры (помимо более ранних вычислений Блоха, основанных на использовании метода сильной связи) явился метод ячеек Вигнера и Зейтца [4]. Прежде всего в методе используется то обстоятельство, что в силу соотношения Блоха (8.6), т. е.

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \tag{11.6}$$

достаточно решить уравнение Шредингера (11.1) внутри одной элементарной ячейки C_0. Зная значения волновой функции в ячейке C_0, можно определить ее величину в остальных элементарных ячейках с помощью соотношения (11.6).

Однако не всякое решение уравнения (11.1) в ячейке C_0 дает в результате допустимую волновую функцию целого кристалла, ибо $\psi(\mathbf{r})$ и $\nabla\psi(\mathbf{r})$ должны быть непрерывны, когда $\mathbf{r}$ пересекает границы элементарных ячеек [1]). С учетом условия (11.6) это требование можно сформулировать, воспользовавшись лишь значениями ψ внутри и на поверхности ячейки C_0. Именно граничное условие вводит в решения метода ячеек волновой вектор $\mathbf{k}$ и исключает все решения, кроме решений, соответствующих дискретному множеству энергий, представляющих собой зонные энергии $\mathscr{E} = \mathscr{E}_n(\mathbf{k})$.

Граничные условия на поверхности ячейки C_0 таковы:

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}+\mathbf{R}) \tag{11.7}$$

и

$$\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r})\cdot\nabla\psi(\mathbf{r}) = -e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r}+\mathbf{R})\cdot\nabla\psi(\mathbf{r}+\mathbf{R}), \tag{11.8}$$

где обе точки, $\mathbf{r}$ и $\mathbf{r}+\mathbf{R}$, лежат на поверхности ячейки, а $\hat{\mathbf{n}}$ — внешняя нормаль (см. задачу 1).

Таким образом, аналитически задача свелась к решению уравнения (11.1) внутри элементарной ячейки C_0 с выписанными граничными условиями. Чтобы не нарушить симметрию кристалла, в качестве C_0 выбирают элементарную ячейку Вигнера — Зейтца (см. гл. 4) с центром в точке $\mathbf{R} = 0$ решетки.

Мы сформулировали точную постановку задачи. Первое приближение метода ячеек состоит в замене периодического потенциала $U(\mathbf{r})$ в элементарной ячейке Вигнера — Зейтца потенциалом $V(r)$, который сферически-симметричен по отношению к центру ячейки (фиг. 11.3). Можно, например, выбрать в качестве $V(r)$ потенциал отдельного иона, расположенного в центре ячейки, игнорируя тот факт, что соседние ионы будут также давать вклад в $U(\mathbf{r})$ внутри C_0, особенно вблизи границ ячейки. К этому приближению прибегают исключительно из практических соображений, чтобы сделать трудную вычислительную задачу более доступной для решения.

[1]) Если бы ψ или $\nabla\psi$ терпели разрыв на границе ячейки, то тогда на этой границе слагаемое $\nabla^2\psi$ обладало бы особенностями (которые были бы δ-функциями или производными от δ-функции). Поскольку слагаемое $U\psi$ на границе не содержит никаких подобных членов, уравнение Шредингера не было бы удовлетворено.

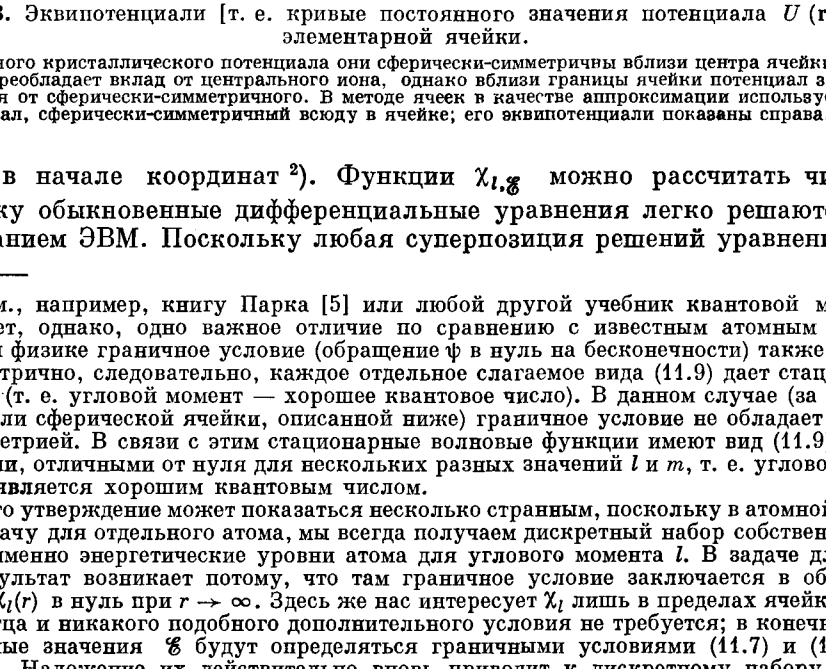
Если внутри C_0 потенциал выбран сферически-симметричным, тогда в этой элементарной ячейке полный набор решений уравнения Шредингера (11.1) имеет вид [1])

$$\psi_{lm}(\mathbf{r}) = Y_{lm}(\theta, \phi)\,\chi_l(r), \tag{11.9}$$

где $Y_{lm}(\theta, \phi)$ — сферические функции, а $\chi_l(\mathbf{r})$ удовлетворяет обыкновенному дифференциальному уравнению

$$\chi_l''(r) + \frac{2}{r}\chi_l'(r) + \frac{2m}{\hbar^2}\left(\mathscr{E} - V(r) - \frac{\hbar^2}{2m}\frac{l(l+1)}{r^2}\right)\chi_l(r) = 0. \tag{11.10}$$

При заданном потенциале $V(r)$ и *любом* заданном значении $\mathscr{E}$ существует единственная функция $\chi_{l,\mathscr{E}}$, служащая решением уравнения (11.10) и регулярная в начале координат [2]). Функции $\chi_{l,\mathscr{E}}$ можно рассчитать численно, поскольку обыкновенные дифференциальные уравнения легко решаются с использованием ЭВМ. Поскольку любая суперпозиция решений уравнения Шре-



Реальный потенциал $U(\mathbf{r})$ *Приближенный потенциал* $V(\mathbf{r})$

Фиг. 11.3. Эквипотенциали [т. е. кривые постоянного значения потенциала $U(\mathbf{r})$] внутри элементарной ячейки.

Для реального кристаллического потенциала они сферически-симметричны вблизи центра ячейки, где в потенциале преобладает вклад от центрального иона, однако вблизи границы ячейки потенциал значительно отклоняется от сферически-симметричного. В методе ячеек в качестве аппроксимации используется потенциал, сферически-симметричный всюду в ячейке; его эквипотенциали показаны справа.

---

[1]) См., например, книгу Парка [5] или любой другой учебник квантовой механики. Существует, однако, одно важное отличие по сравнению с известным атомным случаем. В атомной физике граничное условие (обращение ψ в нуль на бесконечности) также сферически-симметрично, следовательно, каждое отдельное слагаемое вида (11.9) дает стационарное состояние (т. е. угловой момент — хорошее квантовое число). В данном случае (за исключением модели сферической ячейки, описанной ниже) граничное условие не обладает сферической симметрией. В связи с этим стационарные волновые функции имеют вид (11.9) с коэффициентами, отличными от нуля для нескольких разных значений l и m, т. е. угловой момент более не является хорошим квантовым числом.

[2]) Это утверждение может показаться несколько странным, поскольку в атомной физике, решая задачу для отдельного атома, мы всегда получаем дискретный набор собственных значений, а именно энергетические уровни атома для углового момента l. В задаче для атома такой результат возникает потому, что там граничное условие заключается в обращении функции $\chi_l(r)$ в нуль при $r \to \infty$. Здесь же нас интересует χ_l лишь в пределах ячейки Вигнера — Зейтца и никакого подобного дополнительного условия не требуется; в конечном счете разрешенные значения $\mathscr{E}$ будут определяться граничными условиями (11.7) и (11.8) для кристалла. Наложение их действительно вновь приводит к дискретному набору энергий $\mathscr{E}_n(\mathbf{k})$.

дингера с одинаковой энергией сама служит его решением, функция

$$\psi(\mathbf{r}, \mathscr{E}) = \sum_{lm} A_{lm} Y_{lm}(\theta, \phi)\, \chi_{l, \mathscr{E}}(r) \qquad (11.11)$$

при произвольных коэффициентах A_{lm} представляет собой решение уравнения (11.1) с энергией $\mathscr{E}$. Однако (11.11) является допустимой волновой функцией для кристалла только в том случае, если она удовлетворяет граничным условиям (11.7) и (11.8). При наложении этих граничных условий делается еще одно важное приближение метода ячеек.

Приступая к решению, оставим в разложении (11.11) столько членов, чтобы было удобно проводить численные расчеты [1]). Поскольку тогда в разложении оказывается лишь конечное число коэффициентов, для произвольной ячейки граничные условия удается удовлетворить только в конечном числе точек на ее поверхности. Наложение конечного набора граничных условий (число которых равно числу неизвестных коэффициентов) приводит к системе зависящих от $\mathbf{k}$ линейных однородных уравнений для A_{lm}; значения $\mathscr{E}$, при которых детерминант системы обращается в нуль, представляют собой искомые энергии $\mathscr{E}_n(\mathbf{k})$.

Таким образом можно найти собственные значения $\mathscr{E}_n(\mathbf{k})$ при каждом значении $\mathbf{k}$. Альтернативный способ заключается в том, чтобы задать $\mathscr{E}$, провести одно численное интегрирование уравнения (11.10), а затем искать значения $\mathbf{k}$, при которых детерминант обращается в нуль (если только случайно не окажется, что выбранное значение $\mathscr{E}$ лежит в области энергетической щели). Подобные значения $\mathbf{k}$ всегда можно найти и построить в результате изоэнергетическую поверхность.

Существует много остроумных способов минимизации несогласованности волновых функций на границах ячейки, возникающей из-за того, что граничные условия могут быть наложены только в конечном числе точек. Благодаря изобретательности исследователей и способности ЭВМ производить вычисления с большими детерминантами с помощью метода ячеек удается выполнять очень точные расчеты [2]). Получаемые зонные структуры находятся в хорошем согласии с результатами применения других методов, описанных ниже.

Наиболее известным примером применения метода ячеек является выполненный Вигнером и Зейтцем расчет наинизшего энергетического уровня в валентной зоне металлического натрия. Поскольку дно этой зоны расположено в точке $\mathbf{k} = \mathbf{0}$, из граничных условий (11.7) и (11.8) исчезает экспоненциальный множитель. Кроме того, Вигнер и Зейтц сделали еще одно приближение — заменили элементарную ячейку Вигнера — Зейтца сферой радиусом r_0 с тем же объемом, получив граничное условие, обладающее сферической симметрией, как и потенциал $V(r)$. Тогда они имели все основания потребовать, чтобы решение $\psi(\mathbf{r})$ само имело сферическую симметрию. Это дает возможность оставить в (11.11) лишь член с $l = 0$, $m = 0$. В результате граничное условие приобретает простой вид

$$\chi_0'(r_0) = 0. \qquad (11.12)$$

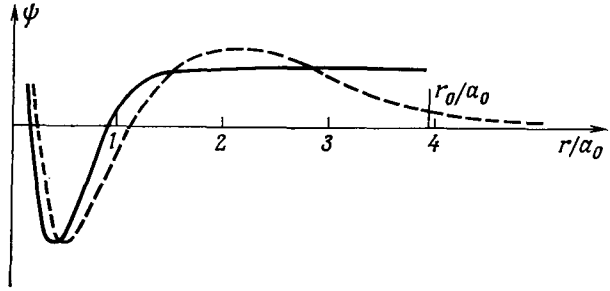
Следовательно, сферически-симметричные волновые функции и соответствующие энергии получаются в методе ячеек путем решения одного-единственного уравнения (11.10) при $l = 0$ с граничным условием (11.12).

---

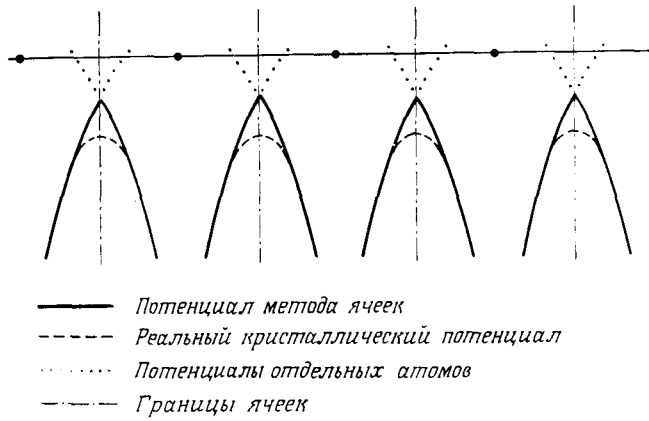
[1]) При этом нас должно несколько успокаивать то обстоятельство, что в итоге разложение будет сходиться, поскольку для достаточно высоких угловых моментов l волновая функция очень мала всюду внутри ячейки.

[2]) См. в особенности работы Алтмана и др. [6].

Следует заметить, что по своему виду задача совпадает с атомной. Имеется лишь одно различие — атомное граничное условие, согласно которому волновая функция обращается в нуль на бесконечности, заменено здесь «ячеечным» граничным условием, требующим, чтобы радиальная производная волновой функции обращалась в нуль при $r = r_0$. Атомная и «ячеечная» волновые функ-



Фиг. 11.4. Сравнение «ячеечной» (сплошная кривая) и атомной (штриховая кривая) волновых функций $3s^1$-уровня в натрии.



Фиг. 11.5. Потенциал в методе ячеек имеет разрыв производной посередине между точками решетки, тогда как реальный потенциал является там гладким.

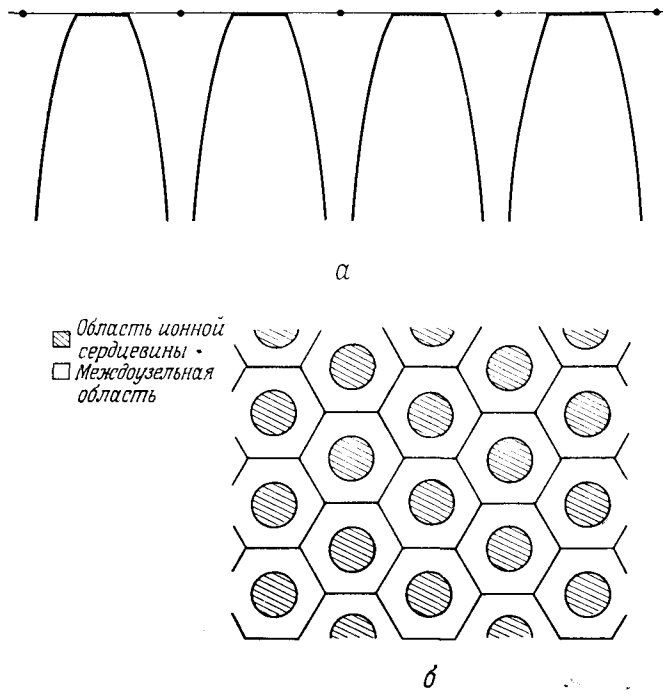
ции для уровня $3s^1$ изображены вместе на фиг. 11.4. Заметим, что «ячеечная» волновая функция больше атомной в области между узлами, но почти не отличается от нее внутри иона.

При применении метода ячеек возникают, по-видимому, две основные трудности:

1. Вычислительная трудность, связанная с численным удовлетворением граничного условия на поверхности элементарной ячейки Вигнера — Зейтца, представляющей собой довольно сложный многогранник.

2. Основанные на физических соображениях сомнения в том, может ли потенциал, отвечающий изолированному атому, служить наилучшей аппроксимацией точного потенциала во всей элементарной ячейке Вигнера — Зейтца. В частности, используемый в расчетах по методу ячеек потенциал имеет разрыв производной на границе между двумя ячейками (фиг. 11.5), тогда как в действительности потенциал в этой области вполне гладок.

Чтобы устранить оба эти возражения, вводят *МТ-потенциал* (muffin-tin potential) [1]), который совпадает с потенциалом изолированного иона внутри сфер с определенным радиусом r_0, проведенных вокруг каждой точки решетки, и равен нулю (т. е. постоянен) во всей остальной области (при этом r_0 выбирают достаточно малым, чтобы сферы не перекрывались) (фиг. 11.6). Использование



Фиг. 11.6. *а* — МТ-потенциал, изображенный вдоль линии ионов; *б* — МТ-потенциал постоянен (равен нулю) в области между узлами и соответствует изолированному иону в областях ионной сердцевины.

МТ-потенциала снимает обе проблемы, поскольку он гладок в области между узлами и приводит к условиям согласования на поверхности сферы, а не многогранника.

Формально МТ-потенциал (для всех $\mathbf{R}$) можно определить следующим образом:

$$U(\mathbf{r}) = V(|\mathbf{r}-\mathbf{R}|) \quad \text{при} \quad |\mathbf{r}-\mathbf{R}| < r_0 \quad (\textit{область ионного остова или атомная область}), \tag{11.13}$$

$$= V(r_0) = 0 \quad \text{при} \quad |\mathbf{r}-\mathbf{R}| > r_0 \quad (\textit{область между узлами}),$$

где r_0 меньше половины расстояния между ближайшими соседями [2]).

---

[1]) Термин «muffin-tin potential» в буквальном переводе означает «потенциал в виде формы для выпекания сдобы».— *Прим. перев.*

[2]) Часто r_0 выбирают равным половине расстояния между ближайшими соседями; тогда получается сфера, вписанная в ячейку Вигнера — Зейтца. В этом случае возникает ряд незначительных технических трудностей, которых мы избегаем, требуя, чтобы значение r_0 было меньше такого расстояния.

Если договориться, что функция $V(r)$ равна нулю, когда ее аргумент превосходит r_0, то $U(\mathbf{r})$ можно записать в простом виде

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} V(|\mathbf{r}-\mathbf{R}|). \tag{11.14}$$

Для расчета зон с использованием МТ-потенциала широко применяются два метода: метод присоединенных плоских волн (ППВ) и метод Корринги, Кона и Ростокера (ККР).

МЕТОД ПРИСОЕДИНЕННЫХ ПЛОСКИХ ВОЛН (ППВ)

Подход, предложенный Слэтером [7], основан на том, что в области между узлами, где потенциал постоянен, функцию $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ записывают в виде суперпозиции конечного числа плоских волн, а в атомных областях требуют, чтобы она имела более осциллирующий «атомный» характер. Это достигается путем разложения $\psi_{\mathbf{k},\mathscr{E}}$ по набору *присоединенных плоских волн* [1]). ППВ $\phi_{\mathbf{k},\mathscr{E}}$ определяются следующим образом:

1. В области между узлами $\phi_{\mathbf{k},\mathscr{E}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$. Важно отметить, что здесь отсутствует какая-либо связь между $\mathscr{E}$ и $\mathbf{k}$ (например, типа соотношения $\mathscr{E} = \hbar^2k^2/2m$). ППВ можно определить для любой энергии $\mathscr{E}$ и любого волнового вектора $\mathbf{k}$. *Поэтому каждая ППВ в отдельности в области между узлами не удовлетворяет записанному для кристалла уравнению Шредингера, содержащему энергию* $\mathscr{E}$.

2. Функция $\phi_{\mathbf{k},\mathscr{E}}$ *непрерывна* на границе между атомными областями и областями междоузлий.

3. В каждой атомной области с центром в точке $\mathbf{R}$ решетки функция $\phi_{\mathbf{k},\mathscr{E}}$ удовлетворяет уравнению Шредингера для атома:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\phi_{\mathbf{k},\mathscr{E}}(\mathbf{r}) + V(|\mathbf{r}-\mathbf{R}|)\,\phi_{\mathbf{k},\mathscr{E}}(\mathbf{r}) = \mathscr{E}\phi_{\mathbf{k},\mathscr{E}}(\mathbf{r}), \quad |\mathbf{r}-\mathbf{R}| < r_0. \tag{11.15}$$

Поскольку $\mathbf{k}$ не входит в это уравнение, зависимость $\phi_{\mathbf{k},\mathscr{E}}$ от $\mathbf{k}$ появляется лишь благодаря граничному условию 2 и указанной в п. 1 зависимости от $\mathbf{k}$ в области между узлами.

Можно показать, что эти условия однозначно определяют ППВ $\phi_{\mathbf{k},\mathscr{E}}$ при всех $\mathscr{E}$ и $\mathbf{k}$. Следует отметить, что в области между узлами ППВ удовлетворяет не уравнению (11.15), а уравнению $H\phi_{\mathbf{k},\mathscr{E}} = (\hbar^2k^2/2m)\,\phi_{\mathbf{k},\mathscr{E}}$. Заметим также, что в общем случае производная от $\phi_{\mathbf{k},\mathscr{E}}$ на границе между атомными и междоузельными областями имеет разрыв, поэтому $\nabla^2\phi_{\mathbf{k},\mathscr{E}}$ обладает там особенностями типа δ-функции.

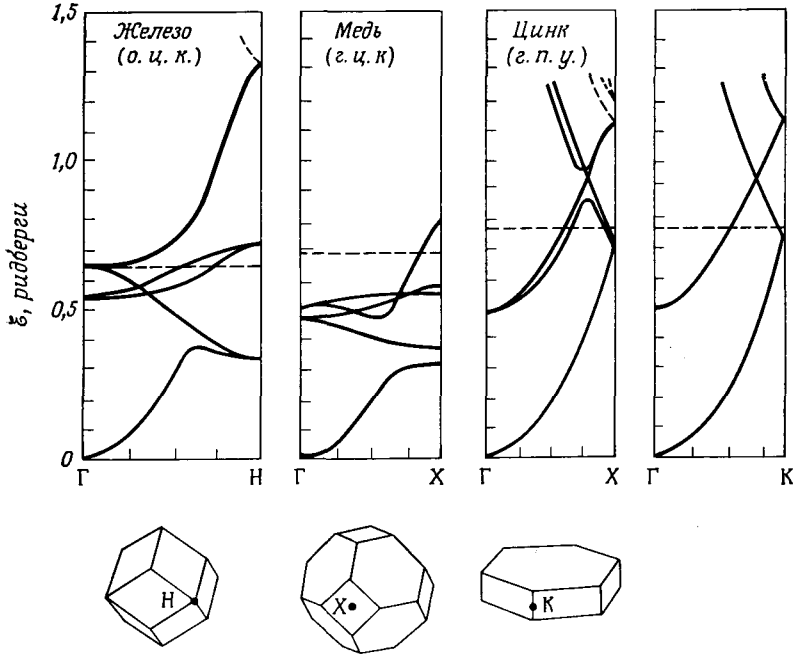
Метод ППВ есть попытка аппроксимировать точное решение уравнения Шредингера (11.1) для кристалла линейной комбинацией ППВ с одинаковой энергией. Поскольку для любого вектора $\mathbf{K}$ обратной решетки ППВ $\phi_{\mathbf{k}+\mathbf{K},\mathscr{E}}$ удовлетворяет условию Блоха с волновым вектором $\mathbf{k}$ (задача 2), разложение $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ имеет вид

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{K}}\phi_{\mathbf{k}+\mathbf{K},\mathscr{E}_{(\mathbf{k})}}(\mathbf{r}), \tag{11.16}$$

где суммирование ведется по векторам обратной решетки.

Если теперь взять энергию ППВ равной реальной энергии блоховского уровня, то функция $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ будет удовлетворять уравнению Шредингера для

[1]) В тех случаях, когда это необходимо для однозначности, мы дополнительно указываем в индексе энергию уровня.



Фиг. 11.7. Энергетические зоны железа, меди и цинка, рассчитанные Матейссом [3] по методу ППВ.

Энергии отложены вдоль прямых, соединяющих начальную точку в k-пространстве с точками, указанными на поверхности зоны Бриллюэна. Обратите внимание на поразительное сходство между рассчитанными зонами цинка и зонами свободных электронов (приведенными справа). Цинк имеет два s-электрона над конфигурацией с заполненными оболочками. Горизонтальными штриховыми линиями показана энергия Ферми.

кристалла в атомных областях. Предполагается, что для того, чтобы функция $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ приближенно описывала точное решение полного уравнения Шредингера в области между узлами и на границе, достаточно включить в разложение не очень большое число ППВ [1]). На практике используют до ста ППВ; при дальнейшем увеличении их числа $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ существенно не меняется, поэтому можно считать, что достигнута хорошая сходимость.

Поскольку всякая ППВ имеет разрыв производной на границе между атомной и междоузельной областями, лучше использовать не уравнение Шредингера, а эквивалентный ему вариационный принцип.

Для любой заданной *дифференцируемой* (но не обязательно дважды дифференцируемой) функции $\psi(\mathbf{r})$ [2]) определим функционал энергии:

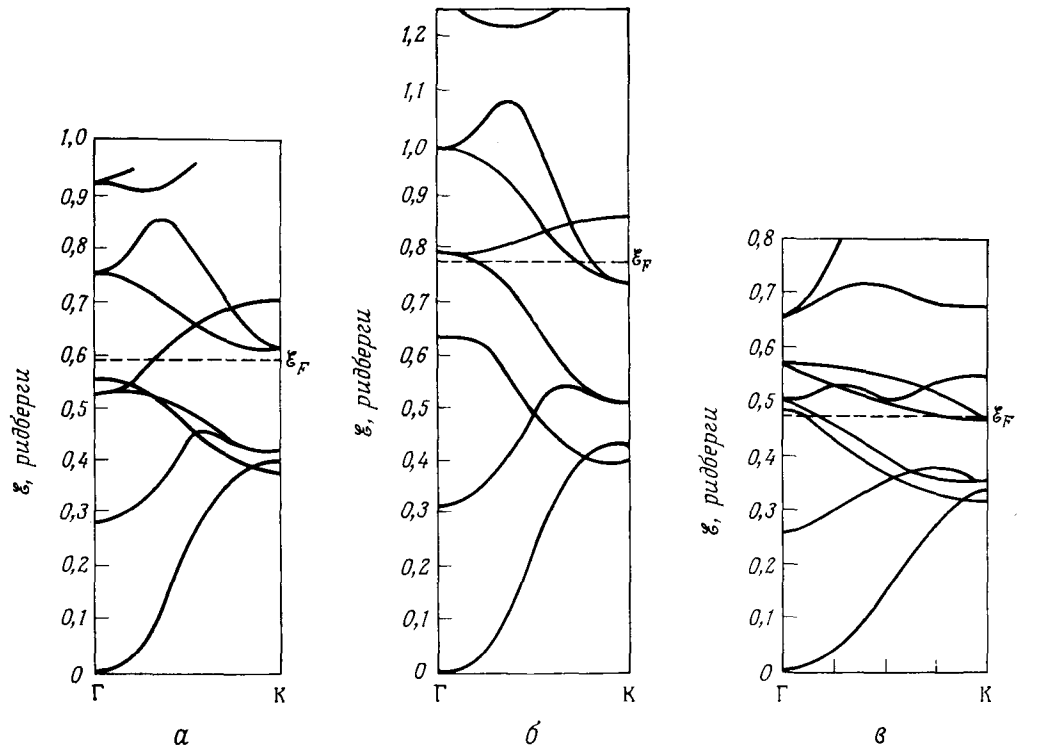
$$E[\psi] = \frac{\int \left(\frac{\hbar^2}{2m} |\nabla\psi(\mathbf{r})|^2 + U(\mathbf{r}) |\psi(\mathbf{r})|^2 \right) d\mathbf{r}}{\int |\psi(\mathbf{r})|^2 \, d\mathbf{r}}. \tag{11.17}$$

Можно показать [3]), что решение уравнения Шредингера (11.1), удовлетворяющее условию Блоха с волновым вектором $\mathbf{k}$ и энергией $\mathscr{E}(\mathbf{k})$, отвечает экстре-

[1]) *Предостережем читателя от одной ошибки*: точные решения уравнения $-\hbar^2/2m\nabla^2\psi = \mathscr{E}\psi$ в области сложной формы, где МТ-потенциал равен нулю, не обязаны быть линейными комбинациями плоских волн $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ с энергиями $\mathscr{E} = \hbar^2k^2/2m$.

[2]) Функция ψ может иметь излом в точках разрыва производной $\nabla\psi$.

[3]) Простое доказательство (и более подробная формулировка вариационного принципа) дано в приложении Ж.



Фиг. 11.8. Три рассчитанные зонные структуры для титана.
Структуры *а* и *б* получены по методу ячеек для двух возможных потенциалов. Они взяты из статьи Алтмана [12]. Структура *в* — расчет Матейсса по методу ППВ.

муму функционала (11.17) на классе дифференцируемых функций $\psi(\mathbf{r})$, которые удовлетворяют условию Блоха с волновым вектором $\mathbf{k}$. Значение $E[\psi_\mathbf{k}]$ есть энергия $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ уровня $\psi_\mathbf{k}$.

Вариационный принцип используют, чтобы с помощью разложения по ППВ (11.16) рассчитать $E[\psi_\mathbf{k}]$. При этом мы получаем приближенное выражение для $\mathscr{E}(\mathbf{k}) = E[\psi_\mathbf{k}]$, зависящее от коэффициентов $c_\mathbf{K}$. Требование стационарности $E[\psi_\mathbf{k}]$ приводит к условиям $\partial E/\partial c_\mathbf{K} = 0$, дающим систему однородных уравнений для $c_\mathbf{K}$. Коэффициенты этой системы зависят от искомой энергии $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ как из-за зависимости от $\mathscr{E}(\mathbf{k})$, содержащейся в ППВ, так и из-за того, что значение $E[\psi_\mathbf{k}]$ в стационарной точке есть $\mathscr{E}(\mathbf{k})$. Приравнивая нулю детерминант, составленный из коэффициентов $c_\mathbf{K}$, получаем уравнение, корни которого определяют $\mathscr{E}(\mathbf{k})$.

Как и в методе ячеек, часто удобнее работать с набором ППВ, отвечающих определенной энергии, и искать значения $\mathbf{k}$, для которых детерминант обращается в нуль, получая в результате карту поверхностей постоянных энергий в k-пространстве. Учитывая возможности современной вычислительной техники, в разложении, по-видимому, можно сохранить такое большое число ППВ, которого будет достаточно для достижения прекрасной сходимости [1]);

[1]) Иногда для достижения разумной сходимости достаточно очень малого числа ППВ; это происходит во многом по тем же причинам, что и в методах ортогонализованных плоских волн и псевдопотенциала, которые мы рассматриваем ниже.

ввиду этого метод ППВ представляет собой одну из наиболее удачных схем расчета зонной структуры [1]).

На фиг. 11.7 показаны части энергетических зон ряда элементов, рассчитанные Матейссом с использованием метода ППВ. Один из интересных результатов анализа состоит в том, что зоны цинка, имеющего заполненную атомную d-оболочку, в значительной степени напоминают зоны свободных электронов. Сравнение кривых Матейсса для титана с расчетами Алтмана по методу ячеек (фиг. 11.8) должно, однако, внушить здоровое чувство осторожности: хотя они обнаруживают значительное сходство, отличия все же оказываются довольно сильными. Вероятно, они в большей мере связаны с различиями в выборе потенциала, чем с пригодностью методов расчета; тем не менее это показывает, что при применении методов расчета зонной структуры, основанных на «первых принципах», следует проявлять осмотрительность.

МЕТОД ГРИНОВСКИХ ФУНКЦИЙ КОРРИНГИ, КОНА И РОСТОКЕРА (ККР)

Альтернативный подход к МТ-потенциалу дает метод Корринги, Кона и Ростокера [9, 10]. Исходной точкой здесь служит интегральная форма уравнения Шредингера [2]):

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' G_{\mathscr{E}(\mathbf{k})}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\, U(\mathbf{r}')\, \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}'), \tag{11.18}$$

где интегрирование ведется по всему пространству и

$$\begin{aligned} G_{\mathscr{E}}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') &= -\frac{e^{iK|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{4\pi|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}, \\ K &= \sqrt{2m\mathscr{E}/\hbar^2}, \qquad \mathscr{E}>0, \\ &= i\sqrt{2m(-\mathscr{E})/\hbar^2}, \quad \mathscr{E}<0. \end{aligned} \tag{11.19}$$

Подставляя выражение (11.14) для МТ-потенциала в (11.18) и производя замену переменных $\mathbf{r}'' = \mathbf{r}' - \mathbf{R}$ в каждом слагаемом получающейся суммы, можно переписать (11.18) в виде

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} \int d\mathbf{r}'' G_{\mathscr{E}(\mathbf{k})}(\mathbf{r}-\mathbf{r}''-\mathbf{R})\, V(r'')\, \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}''+\mathbf{R}). \tag{11.20}$$

Условие Блоха дает $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}''+\mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}'')$; следовательно, заменив $\mathbf{r}''$ на $\mathbf{r}'$, уравнение (11.20) можно записать таким образом:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \mathscr{G}_{\mathbf{k},\,\mathscr{E}(\mathbf{k})}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\, V(r')\, \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}'), \tag{11.21}$$

---

[1]) Имеется даже специальный учебник Лукса [8], в котором можно найти все детали этого метода и набор стандартных программ для ЭВМ.

[2]) Из уравнения (11.18) исходят также в элементарной теории рассеяния. Его эквивалентность обычному уравнению Шредингера (11.1) следует из того, что функция G удовлетворяет уравнению $(\mathscr{E} + \hbar^2\nabla^2/2m)\, G(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ (см. гл. 17, задача 3). Элементарное рассмотрение этих вопросов можно найти, например, в учебнике Саксона [11]. В теории рассеяния в (11.18) обычно включают также неоднородный член $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$, где $\hbar k = \sqrt{2m\mathscr{E}}$; это делается, чтобы удовлетворить граничному условию для падающей волны. В данном случае, однако, граничным условием является соотношение Блоха, которому (11.18) удовлетворяет в отсутствие неоднородного члена.

где

$$\mathcal{G}_{\mathbf{k},\mathscr{E}}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = \sum_{\mathbf{R}} G_{\mathscr{E}}(\mathbf{r}-\mathbf{r}'-\mathbf{R})\, e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}. \tag{11.22}$$

Приятная особенность уравнения (11.21) заключается в том, что *вся* зависимость от волнового вектора $\mathbf{k}$ и от структуры кристалла содержится в функции $\mathcal{G}_{\mathbf{k},\mathscr{E}}$, а ее можно рассчитать раз и навсегда для разных кристаллических структур при заданных значениях $\mathscr{E}$ и $\mathbf{k}$ [1]). В задаче 3 показано, что, как следует из уравнения (11.21), на сфере радиусом r_0 значения $\psi_{\mathbf{k}}$ должны удовлетворять интегральному уравнению

$$0 = \int d\Omega' \Big[\mathcal{G}_{\mathbf{k},\mathscr{E}(\mathbf{k})}(r_0\theta\phi,\, r_0\theta'\phi') \frac{\partial}{\partial r} \psi(r\theta'\phi')\,|_{r=r_0} - \\ - \psi(r_0\theta'\phi') \frac{\partial}{\partial r} \mathcal{G}_{\mathbf{k},\mathscr{E}(\mathbf{k})}(r_0\theta\phi,\, r\theta'\phi')\,|_{r=r_0} \Big]. \tag{11.23}$$

Поскольку функция $\psi_{\mathbf{k}}$ непрерывна, при $r = r_0$ она сохраняет вид, определяемый атомной задачей [см. формулы (11.9) — (11.11)]. Приближение метода ККР (который вплоть до настоящего момента был точным для МТ-потенциала) сводится к предположению, что для задания $\psi_{\mathbf{k}}$ с разумной степенью точности в разложении (11.11) достаточно оставить лишь конечное число (скажем, N) сферических гармоник. Подставляя усеченное разложение в (11.23), умножая на $Y_{lm}(\theta,\phi)$ и интегрируя получающееся выражение по телесному углу $d\theta d\phi$ для всех l и m, входящих в это разложение, получаем систему N линейных уравнений для A_{lm}, входящих в разложение (11.11). Коэффициенты в этих уравнениях зависят от $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ и $\mathbf{k}$ через $\mathcal{G}_{\mathbf{k},\mathscr{E}(\mathbf{k})}$, а также через радиальную волновую функцию $\chi_{l,\mathscr{E}}$ и ее производную $\chi'_{l,\mathscr{E}}$. Приравнивая нулю детерминант $N \times N$, составленный из коэффициентов, опять получаем уравнение, определяющее связь между $\mathscr{E}$ и $\mathbf{k}$. Как и в описанных выше методах, можно либо искать значения $\mathscr{E}$, дающие решения при заданном $\mathbf{k}$, либо задать $\mathscr{E}$ и строить поверхность в k-пространстве, на которой детерминант обращается в нуль и которая таким образом является изоэнергетической поверхностью $\mathscr{E}(\mathbf{k}) = \mathscr{E}$.

Методы ККР и ППВ можно рассматривать как процедуры, обладающие тем свойством, что, если провести их в точном виде для МТ-потенциала, то они дают уравнения для детерминантов бесконечного порядка, которые затем аппроксимируются конечными детерминантами. В методе ППВ «усечение» проводится по $\mathbf{K}$; волновая функция аппроксимируется в области между узлами. Напротив, в методе ККР суммирование по всем $\mathbf{K}$ уже эффективно произведено при расчете функции $\mathcal{G}_{\mathbf{k},\mathscr{E}}$ [2]). Вместо этого аппроксимируется форма

---

[1]) При проведении суммирования по $\mathbf{R}$ обычно используются те же вычислительные приемы, что и в расчетах решеточной энергии ионных кристаллов (см. гл. 20).

[2]) Нет необходимости рассчитывать функцию $\mathcal{G}_{\mathbf{k},\mathscr{E}}$ для всех значений $\mathbf{r}$; достаточно рассчитать интегралы

$$\int d\Omega\, d\Omega' Y^*_{lm}(\theta\phi)\, \mathcal{G}_{\mathbf{k},\mathscr{E}}(r_0\theta\phi,\, r_0\theta'\phi')\, Y_{l'm'}(\theta'\phi')$$

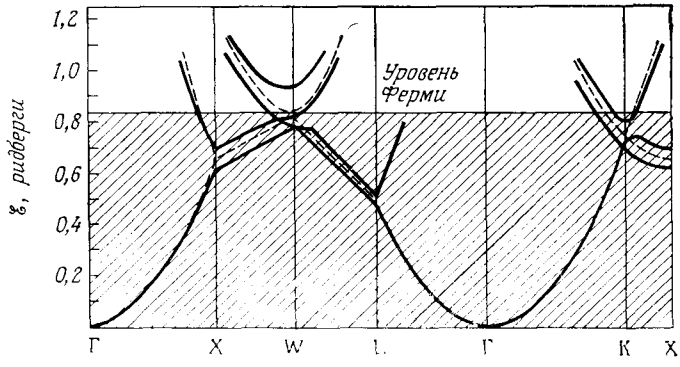
и

$$\int d\Omega\, d\Omega' Y^*_{lm}(\theta\phi) \frac{\partial}{\partial r} \mathcal{G}_{\mathbf{k},\mathscr{E}}(r_0\theta\phi,\, r\theta'\phi')\,|_{r=r_0}\, Y_{l'm'}(\theta'\phi').$$

Они протабулированы для различных кристаллических структур в широком интервале значений $\mathscr{E}$ и $\mathbf{k}$; в качестве r_0 при этом обычно берется радиус сферы, вписанной в ячейку Вигнера — Зейтца.

волновой функции в атомных областях. В обоих случаях процедура хорошо сходится при увеличении числа сохраняемых членов; на практике для метода ККР требуется, по-видимому, меньше членов в разложении по сферическим гармоникам, чем для метода ППВ в сумме по К. Когда методы ППВ и ККР применяются к одинаковым МТ-потенциалам, они дают близкие результаты.

На фиг. 11.9 показаны результаты расчета по методу ККР для зон алюминия, возникших из $3s^2$- и $3p^1$-уровней. Обратите внимание на чрезвычайное



Фиг. 11.9. Сравнение рассчитанных валентных зон для алюминия (три электрона над конфигурацией неона с заполненными оболочками) с зонами *свободных* электронов (штриховые линии).

Численный расчет произведен по методу ККР Сегаллом [13].

сходство рассчитанных зон с энергетическими уровнями свободных электронов, изображенными на фигуре штриховыми линиями. Единственный различимый эффект взаимодействия между электронами и ионами заключается в снятии вырождения, предсказываемого теорией почти свободных электронов. Это может служить наглядной иллюстрацией сделанного нами ранее замечания (см. стр. 157) о том, что зонные структуры металлов, атомные конфигурации которых характеризуются малым числом *s*- и *p*-электронов над конфигурацией инертного газа, очень хорошо описываются приближением почти свободных электронов. Следующие два метода, рассматриваемые ниже, помогают лучше понять это замечательное обстоятельство.

МЕТОД ОРТОГОНАЛИЗОВАННЫХ ПЛОСКИХ ВОЛН (ОПВ)

Принципиально иным методом сочетания быстрых осцилляций в областях, занятых ионами, с поведением типа плоских волн в области между узлами служит метод ортогонализованных плоских волн, предложенный Херрингом [14]. Для проведения расчетов по методу ОПВ не нужно применять МТ-потенциал, поэтому метод особенно ценен, когда желательнее использовать немодифицированный потенциал. Кроме того, этот метод позволяет в какой-то степени понять, почему приближение почти свободных электронов столь хорошо предсказывает зонную структуру ряда металлов.

Подчеркнем вначале различие между электронами ионного остова и валентными электронами. Волновые функции остова локализованы вблизи узлов решетки. Валентные электроны, с другой стороны, с большой степенью вероятности можно обнаружить в области между узлами, где, как мы надеемся, их волновые функции хорошо аппроксимируются линейной комбинацией малого

числа плоских волн. В этом и следующем разделах мы приписываем волновым функциям индексы v и c в зависимости от того, описывают ли они уровни валентных электронов (валентные уровни) или же уровни остова.

Было бы бессмысленным пытаться аппроксимировать волновую функцию валентного уровня во *всем* пространстве с помощью нескольких плоских волн (как в методе почти свободных электронов) — при этом не удается получить *быстро* осциллирующее поведение в областях ионной сердцевины. Херринг заметил, что для учета такого поведения можно воспользоваться не простыми плоскими волнами, а такими, которые с самого начала ортогональны волновым функциям ионного остова. Итак, определим *ортогонализованную плоскую волну* (ОПВ) $\phi_{\mathbf{k}}$ в виде

$$\phi_{\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + \sum_c b_c \psi_{\mathbf{k}}^c(\mathbf{r}), \tag{11.24}$$

где суммирование ведется по *всем* уровням остова с блоховским волновым вектором $\mathbf{k}$. Волновые функции остова предполагаются известными (обычно их можно считать комбинациями атомных волновых функций, получаемыми с помощью метода *сильной связи*). Постоянные коэффициенты b_c определяются из требования ортогональности функции $\phi_{\mathbf{k}}$ к каждому из уровней остова [1]):

$$\int d\mathbf{r}\psi_{\mathbf{k}}^{c*}(\mathbf{r})\,\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = 0, \tag{11.25}$$

откуда следует, что

$$b_c = -\int d\mathbf{r}\psi_{\mathbf{k}}^{c*}(\mathbf{r})\,e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \tag{11.26}$$

ОПВ $\phi_{\mathbf{k}}$ обладает следующими свойствами, характерными для волновых функций валентных уровней.

1. По своему построению она ортогональна всем уровням остова. Поэтому она имеет также требуемые быстрые осцилляции в областях ионной сердцевины. Особенно хорошо это видно из (11.24), поскольку волновые функции остова, входящие в определение $\phi_{\mathbf{k}}$, сами осциллируют в областях ионной сердцевины.

2. Благодаря тому что уровни остова локализованы вблизи точек решетки, второе слагаемое в (11.24) мало в области между узлами, и там функция $\phi_{\mathbf{k}}$ очень близка к отдельной плоской волне $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$.

Поскольку плоская волна $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ и волновые функции остова $\psi_{\mathbf{k}}^c(\mathbf{r})$ удовлетворяют условию Блоха с волновым вектором $\mathbf{k}$, ему удовлетворяет также ОПВ $\phi_{\mathbf{k}}$. Поэтому можно, как и в методе ППВ, искать разложение реальных электронных собственных состояний для уравнения Шредингера в виде суперпозиции ОПВ

$$\psi_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{K}}\phi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}}. \tag{11.27}$$

Как и в методе ППВ, мы можем определить коэффициенты $c_{\mathbf{K}}$ в (11.27) и энергии $\mathscr{E}(\mathbf{k})$, подставив разложение (11.27) в функционал (11.17) и потребовав, чтобы производные получающегося выражения по всем $c_{\mathbf{K}}$ были равны нулю. Кристаллический потенциал $U(\mathbf{r})$ входит в получающуюся задачу на собственные значения только через его матричные элементы по ОПВ:

$$\int \phi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}}^*(\mathbf{r})\,U(\mathbf{r})\,\phi_{\mathbf{k}+\mathbf{K}'}(\mathbf{r})\,d\mathbf{r}. \tag{11.28}$$

---

[1]) Мы предполагаем обычное условие нормировки $\int d\mathbf{r}\,|\,\psi_{\mathbf{k}}^c\,|^2 = 1$. Заметим, что функция $\phi_{\mathbf{k}}$, также ортогональна функции $\psi_{\mathbf{k}}^c$ при $\mathbf{k}' \neq \mathbf{k}$ в силу условия Блоха.

Эффективность метода ОПВ связана с тем обстоятельством, что матричные элементы потенциала U по ОПВ оказываются малыми, хотя его матричные элементы по плоским волнам велики. Благодаря этому разложение по ОПВ сходится очень быстро, тогда как достигнуть сходимости разложения по плоским волнам практически невозможно.

На практике метод ОПВ применяют двумя различными способами. С одной стороны, можно производить численные расчеты методом ОПВ исходя из первых принципов. В этом случае начинают с атомного потенциала, вычисляют его матричные элементы по ОПВ и решают (для достижения хорошей сходимости) задачи на собственные значения с матрицами довольно высокого порядка (иногда требуется поразительно мало ОПВ, но может быть необходимо и сто ОПВ).

С другой стороны, часто встречаются «расчеты» зонной структуры, фактически основанные на методе почти свободных электронов (см. гл. 9), в которой фурье-компоненты $U_{\mathbf{K}}$ потенциала рассматриваются как подгоночные параметры, а не как известные величины. Затем фурье-компоненты $U_{\mathbf{K}}^{\star}$ определяются путем подгонки зон почти свободных электронов либо к экспериментальным данным, либо к зонам, которые детально рассчитаны посредством одного из более реалистических методов. Так, например, ККР зоны для алюминия, показанные на фиг. 11.9, можно воспроизвести с высокой точностью во всей зоне Бриллюэна, выполнив расчет по методу почти свободных электронов с четырьмя плоскими волнами с использованием всего двух [1]) параметров: U_{111} и U_{200}.

Подлинная теория почти свободных электронов не может, конечно, давать таких хороших результатов. Следовательно, задача на собственные значения для «почти свободных электронов» должна быть в действительности заключительной стадией гораздо более сложного анализа, например по методу ОПВ, а фурье-компоненты $U_{\mathbf{K}}$ есть на самом деле матричные элементы потенциала по ОПВ, а не по плоским волнам. Поэтому подобные вычисления принято называть расчетами по методу ОПВ. В таком контексте этот термин служит, однако, лишь для напоминания о том, что хотя формально анализ идентичен методу почти свободных электронов, ему все же можно дать более надежное теоретическое основание.

Совершенно не ясно тем не менее, является ли подход ОПВ наилучшим способом сведения реальной задачи об электроне в периодическом потенциале к эффективному расчету для «почти свободных» электронов. Более систематический способ изучения этой проблемы, а также ряда других вычислительных подходов дают *методы псевдопотенциала*.

ПСЕВДОПОТЕНЦИАЛ

Теория псевдопотенциала возникла первоначально как обобщение метода ОПВ. Она не только дает возможность уточнения расчетов ОПВ, но и позволяет (по крайней мере частично) объяснить, почему расчеты методом почти свободных электронов могут давать хорошее согласие с реальными зонными структурами.

Мы приводим лишь самую раннюю формулировку метода псевдопотенциала [15, 16], которая в сущности сводится к модификации подхода ОПВ. Пред-

[1]) См. [13]. (Третий параметр используется в выражении для энергии свободного электрона, которое записывают в виде $\alpha\hbar^2k^2/2m$.) Как оказывается, однако, такие зоны не позволяют правильно определить детали структуры поверхности Ферми (что иллюстрирует трудность получения точных потенциалов).

положим, что точная волновая функция для валентного уровня записана в виде линейной комбинации ортогонализованных плоских волн, подобно выражению (11.27). Пусть $\phi_{\mathbf{k}}^{v}$ есть часть этого разложения, в которую входят только плоские волны:

$$\phi_{\mathbf{k}}^{v}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{K}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}}. \tag{11.29}$$

Тогда мы можем переписать разложения (11.27) и (11.24) следующим образом:

$$\psi_{\mathbf{k}}^{v}(\mathbf{r}) = \phi_{\mathbf{k}}^{v}(\mathbf{r}) - \sum_{c} \left(\int d\mathbf{r}' \psi_{\mathbf{k}}^{c*}(\mathbf{r}')\, \phi_{\mathbf{k}}^{v}(\mathbf{r}') \right) \psi_{\mathbf{k}}^{c}(\mathbf{r}). \tag{11.30}$$

Поскольку $\psi_{\mathbf{k}}^{v}$ представляет собой точную волновую функцию валентного уровня, она удовлетворяет уравнению Шредингера с собственным значением $\mathscr{E}_{\mathbf{k}}^{v}$:

$$H\psi_{\mathbf{k}}^{v} = \mathscr{E}_{\mathbf{k}}^{v}\psi_{\mathbf{k}}^{v}. \tag{11.31}$$

Подстановка (11.30) в (11.31) дает

$$H\phi_{\mathbf{k}}^{v} - \sum_{c} \left(\int d\mathbf{r}' \psi_{\mathbf{k}}^{c*}\phi_{\mathbf{k}}^{v} \right) H\psi_{\mathbf{k}}^{c} = \mathscr{E}_{\mathbf{k}}^{v} \left(\phi_{\mathbf{k}}^{v} - \sum_{c} \left(\int d\mathbf{r}' \psi_{\mathbf{k}}^{c*}\phi_{\mathbf{k}}^{v} \right) \psi_{\mathbf{k}}^{c} \right). \tag{11.32}$$

Замечая, что $H\psi_{\mathbf{k}}^{c} = \mathscr{E}_{\mathbf{k}}^{c}\,\psi_{\mathbf{k}}^{c}$ для точных уровней ионного остова, мы можем переписать (11.32) в виде

$$(H + V^{R})\,\phi_{\mathbf{k}}^{v} = \mathscr{E}_{\mathbf{k}}^{v}\phi_{\mathbf{k}}^{v}, \tag{11.33}$$

где более громоздкие члены отнесены в оператор V^{R}, определяемый следующим образом:

$$V^{R}\psi = \sum_{c} (\mathscr{E}_{\mathbf{k}}^{v} - \mathscr{E}_{c}) \left(\int d\mathbf{r}' \psi_{\mathbf{k}}^{c*}\psi \right) \psi_{\mathbf{k}}^{c}. \tag{11.34}$$

В результате мы получили эффективное уравнение Шредингера (11.33), которому удовлетворяет плавная составляющая $\phi_{\mathbf{k}}^{v}$ блоховской функции. Опыт применения метода ОПВ подсказывает, что функцию $\phi_{\mathbf{k}}^{v}$ можно приближенно представить в виде линейной комбинации малого числа плоских волн. Естественно предположить поэтому, что для нахождения уровней валентных электронов для гамильтониана $H + V^{R}$ применима теория почти свободных электронов, изложенная в гл. 9. В этом заключается исходный пункт исследований и расчетов по методу псевдопотенциала.

Псевдопотенциал определяется как сумма реального периодического потенциала U и величины V^{R}:

$$H + V^{R} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V^{\text{pseudo}}. \tag{11.35}$$

Мы надеемся, что псевдопотенциал будет достаточно малым, чтобы для расчета валентных уровней можно было использовать метод почти свободных электронов. На это указывает то, что, хотя реальный периодический потенциал в области ионной сердцевины имеет притягивающий характер и поэтому величина

$$(\psi,\ U\psi) = \int d\mathbf{r}\, \psi^{*}(\mathbf{r})\, U(\mathbf{r})\, \psi(\mathbf{r})$$

отрицательна, соответствующий матричный элемент потенциала V^R, согласно (11.34), равен

$$(\psi, V^R\psi) = \sum_c (\mathscr{E}_{\mathbf{k}}^v - \mathscr{E}_{\mathbf{k}}^c) \left| \int d\mathbf{r}\psi_{\mathbf{k}}^{c*}\psi \right|^2. \qquad (11.36)$$

Поскольку энергии валентных уровней выше энергий уровней остова, последняя величина всегда положительна. Поэтому добавление величин V^R к U приводит к их хотя бы частичной компенсации. Следовательно, мы имеем основания проявлять оптимизм и надеяться, что результирующий потенциал окажется настолько слабым, чтобы для расчетов $\phi_{\mathbf{k}}^v$ (так называемой псевдоволновой функции) можно было использовать приближение почти свободных электронов и рассматривать псевдопотенциал как малое возмущение.

Псевдопотенциал обладает рядом необычных свойств. Выражение (11.34) означает, что V^R (а следовательно, и псевдопотенциал) нелокален, т. е. его действие на волновую функцию $\psi(\mathbf{r})$ не сводится к умножению ее на какую-то функцию от $\mathbf{r}$. Кроме того, псевдопотенциал зависит от энергии $\mathscr{E}_{\mathbf{k}}^v$ искомого уровня, поэтому многие из фундаментальных теорем, которыми мы привыкли не задумываясь пользоваться (например, об ортогональности собственных функций, принадлежащих различным собственным значениям), уже неприменимы для V^{pseudo}.

Вторую трудность можно преодолеть, положив в (11.34) и в V^{pseudo} величину $\mathscr{E}_{\mathbf{k}}^v$ равной энергии наиболее интересных для нас уровней — обычно это энергия Ферми. Конечно, когда такая замена произведена, собственные значения оператора $H + V^R$ более не совпадают с точными собственными значениями исходного гамильтониана, исключая лишь уровни с энергией Ферми. Поскольку именно они чаще всего представляют наибольший интерес, это не является слишком высокой ценой. Например, таким образом можно найти совокупность векторов $\mathbf{k}$, для которых $\mathscr{E}_{\mathbf{k}}^v = \mathscr{E}_F$, и тем самым построить поверхность Ферми.

Помимо определения (11.34) существует много других способов определить V^R так, чтобы оператор $H + V^R$ обладал теми же самыми собственными значениями для *валентных* уровней, что и реальный гамильтониан H кристалла. Из-за этого возникла целая «наука» о псевдопотенциале, в отношении которой все еще убедительно не установлено, пригодна ли она для чего-либо иного, кроме обоснования расчетов поверхности Ферми по методу почти свободных электронов [1]).

КОМБИНИРОВАННЫЕ МЕТОДЫ

Впоследствии люди, конечно, проявили большую изобретательность в комбинировании различных методов. Так, например, иногда при рассмотрении d-зон переходных металлов полезно применять подход, аналогичный приближению сильной связи, однако учитывать s — d-смешивание не путем добавления функций сильной связи для s-зоны, а использовать самосогласованным образом один из методов плоских волн, описанных выше. Разумеется, в проведенном выше обзоре методов расчета энергетических зон мы лишь поверхностно затронули несколько больших областей исследования.

Эта и предыдущие три главы были посвящены абстрактным характеристикам зонной структуры. Перейдем теперь к изучению непосредственно наблю-

---

[1]) Обзор, посвященный псевдопотенциалу и его применениям, можно найти в сборнике [17].

даемых проявлений электронных энергетических зон. В гл. 12 и 13 обсуждается обобщение теории эффектов переноса Друде и Зоммерфельда на случай блоховских электронов. В гл. 14 рассмотрен ряд способов прямого экспериментального определения поверхности Ферми. В гл. 15 описана зонная структура некоторых распространенных металлов.

ЗАДАЧИ

1. ***Граничные условия для волновых функций электронов в кристаллах***

Пусть вектор $\mathbf{r}$ задает точку внутри элементарной ячейки C_0 вблизи ее границы, а $\mathbf{r}'$ — другую точку, бесконечно мало удаленную от $\mathbf{r}$, но лежащую снаружи ячейки. Уравнения непрерывности для $\psi(\mathbf{r})$ имеют вид

$$\begin{aligned} \lim_{\mathbf{r}\to\mathbf{r}'} [\psi(\mathbf{r}) - \psi(\mathbf{r}')] &= 0, \\ \lim_{\mathbf{r}\to\mathbf{r}'} [\nabla\psi(\mathbf{r}) - \nabla\psi(\mathbf{r}')] &= 0. \end{aligned} \tag{11.37}$$

а) Покажите, что для всякой точки $\mathbf{r}$ на поверхности элементарной ячейки можно найти другую точку поверхности, отстоящую от первой на некоторый вектор $\mathbf{R}$ решетки Бравэ; такую, что нормали к поверхности ячейки в точках $\mathbf{r}$ и $\mathbf{r}+\mathbf{R}$ имеют противоположные направления.

б) Воспользовавшись тем, что функция ψ может быть выбрана в блоховской форме, покажите, что для пар точек на поверхности, отстоящих друг от друга на вектор $\mathbf{R}$ прямой решетки, условия непрерывности можно записать, используя лишь те значения, которые функция ψ принимает внутри элементарной ячейки:

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}) &= e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\psi(\mathbf{r}+\mathbf{R}), \\ \nabla\psi(\mathbf{r}) &= e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\nabla\psi(\mathbf{r}+\mathbf{R}). \end{aligned} \tag{11.38}$$

в) Покажите, что единственная новая информация, которую дает второе из уравнений (11.38) и которая не содержится в первом из них, заключается в соотношении

$$\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r})\cdot\nabla\psi(\mathbf{r}) = -e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}\hat{\mathbf{n}}(\mathbf{r}+\mathbf{R})\cdot\nabla\psi(\mathbf{r}+\mathbf{R}), \tag{11.39}$$

где вектор $\hat{\mathbf{n}}$ — нормаль к поверхности ячейки.

2. Воспользовавшись тем, что ППВ непрерывна на поверхностях, фигурирующих в определении МТ-потенциала, приведите аргументы, доказывающие, что ППВ $\phi_{\mathbf{k}+\mathbf{K},\,\mathscr{E}}$ удовлетворяет условию Блоха с волновым вектором $\mathbf{k}$.

3. Интегральное уравнение для блоховской функции в периодическом потенциале имеет вид (11.21); для потенциалов МТ-типа область интегрирования в нем ограничена значениями $|\mathbf{r}'| < r_0$

а) Исходя из определения $\mathscr{G}$ (11.22), покажите, что

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m}\nabla'^2 + \mathscr{E}\right)\mathscr{G}_{\mathbf{k},\,\mathscr{E}}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}'), \qquad r,\ r' < r_0. \tag{11.40}$$

б) Записав

$$\mathscr{G}\nabla'^2\psi = \nabla'\cdot(\mathscr{G}\nabla'\psi - \nabla'\psi\mathscr{G}) + \psi\nabla'^2\mathscr{G},$$

покажите, что из формул (11.21), (11.40) и уравнения Шредингера при $r' < r_0$ следует соотношение

$$0 = \int_{r'<r_0} d\mathbf{r}'\nabla'\cdot[\mathscr{G}_{\mathbf{k},\,\mathscr{E}(\mathbf{k})}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\,\nabla'\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}') - \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}')\,\nabla'\mathscr{G}_{\mathbf{k},\,\mathscr{E}(\mathbf{k})}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')]. \tag{11.41}$$

в) Используя теорему Гаусса, преобразуйте (11.41) в интеграл по поверхности сферы радиусом $r' = r_0$ и покажите, что, когда радиус r также равен r_0, отсюда следует соотношение (11.23).

ЛИТЕРАТУРА

1. Computational Methods in Band Theory, eds. Marcus P. M., Janak J. F., Williams A. R., Plenum Press, New York, 1971.
2. Methods in Computational Physics: Energy Bands in Solids, vol. 8, eds. Alder B., Fernbach S., Rotenburg M., Academic Press, New York, 1968. (Имеется перевод в кн: Вычислительные методы в теории твердого тела.— М.: Мир, 1975.)
3. *Matheiss L. F.*, Phys. Rev., **134**, A970 (1964).
4. *Wigner E. P., Seitz F.*, Phys. Rev., **43**, 804 (1933); **46**, 509 (1934).
5. *Park D.*, Introduction to the Quantum Theory, McGraw-Hill, New York, 1964, pp. 516—519.
6. *Altmann S. L. et al.*, Proc. Roy. Soc., **A244**, 141, 153 (1958).
7. *Slater J. C.*, Phys. Rev., **51**, 846 (1937).
8. *Loucks T. L.*, Augmented Plane Wave Method, W. A. Benjamin, Menlo Park, California, 1967.
9. *Korringa J.*, Physica, **13**, 392 (1947).
10. *Kohn W., Rostoker N.*, Phys. Rev., **94**, 1111 (1954).
11. *Saxon D. S.*, Elementary Quantum Mechanics, Holden-Day, San Francisco, 1968.
12. *Altmann S. L.*, в кн. Soft X-Ray Band Spectra, ed. Fabian D., Academic Press, London, 1968.
13. *Segall B.*, Phys. Rev., **124**, 1797 (1961).
14. *Herring C.*, Phys. Rev., **57**, 1169 (1940).
15. *Antoncik E.*, J. Phys. Chem. Solids, **10**, 314 (1959).
16. *Phillips J. C., Kleinman L.*, Phys. Rev., **116**, 287, 880 (1959).
17. Solid State Physics, vol. 24, eds. Turnbull D., Seitz F., Academic Press, New York, 1970. (Имеется перевод: *Хейне В., Коэн М., Уэйр Д.* Теория псевдопотенциала.—М.: Мир, 1973.)

ГЛАВА 12

ПОЛУКЛАССИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДИНАМИКИ ЭЛЕКТРОНОВ

ВОЛНОВЫЕ ПАКЕТЫ БЛОХОВСКИХ ЭЛЕКТРОНОВ
ПОЛУКЛАССИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА
ОБЩИЕ ЧЕРТЫ ПОЛУКЛАССИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ
ПОСТОЯННЫЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОЛЯ
ОБЩАЯ ТЕОРИЯ «ДЫРОК»
ПОСТОЯННЫЕ ОДНОРОДНЫЕ МАГНИТНЫЕ ПОЛЯ
ЭФФЕКТ ХОЛЛА И МАГНЕТОСОПРОТИВЛЕНИЕ

Теория Блоха (гл. 8) обобщает равновесную теорию свободных электронов Зоммерфельда (гл. 2) на случай наличия периодического (не постоянного) потенциала. В табл. 12.1 мы сравниваем основные черты двух теорий.

Для исследования проводимости необходимо обобщить равновесную теорию Зоммерфельда на неравновесные случаи. В гл. 2 мы утверждали, что, когда нет необходимости указывать местоположение электронов с точностью порядка межэлектронных расстояний, для расчета динамического поведения газа свободных электронов можно пользоваться обычной классической механикой. Поэтому траекторию каждого электрона в промежутках между столкновениями мы рассчитывали в соответствии с обычными уравнениями движения частицы с импульсом $\hbar\mathbf{k}$:

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{r}} &= \frac{\hbar\mathbf{k}}{m}, \\ \hbar\dot{\mathbf{k}} &= -e\left(\mathbf{E}+\frac{1}{c}\mathbf{v}\times\mathbf{H}\right). \end{aligned} \tag{12.1}$$

Для оправдания подобной процедуры с точки зрения квантовой механики можно сказать, что уравнения (12.1) в действительности описывают поведение волнового пакета, составленного из уровней свободных электронов:

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}'} g(\mathbf{k}') \exp\left[i\left(\mathbf{k}'\cdot\mathbf{r} - \frac{\hbar k'^2 t}{2m}\right)\right], \tag{12.2}$$

$$g(\mathbf{k}') \approx 0, \quad |\mathbf{k}'-\mathbf{k}| > \Delta k,$$

где $\mathbf{r}$ и $\mathbf{k}$ — средние координата и импульс, вблизи которых сосредоточен волновой пакет (с учетом ограничения $\Delta x\, \Delta k \gtrsim 1$, налагаемого принципом неопределенности).

Этот подход допускает простое и изящное обобщение на случай электронов в произвольном периодическом потенциале, известное под названием *полуклассической модели*. Детально обосновать полуклассическую модель чрезвычайно сложно — гораздо сложнее, чем обычный классический предел для свободных электронов. В данной книге мы не даем систематического вывода. Нас интересуют главным образом применения полуклассической модели. Имея это

Таблица 12.1

Сравнение одноэлектронных стационарных уровней Зоммерфельда и Блоха

	Зоммерфельд	Блох
Квантовые числа (кроме спина)	$\mathbf{k}$ ($\hbar\mathbf{k}$ — импульс)	$\mathbf{k}$, n ($\hbar\mathbf{k}$ — квазиимпульс, n — номер зоны)
Область изменения квантовых чисел	$\mathbf{k}$ принимает все значения в k-пространстве, удовлетворяющие периодическому граничному условию Борна — Кармана	Для каждого n вектор $\mathbf{k}$ пробегает все волновые векторы, принадлежащие одной элементарной ячейке обратной решетки и удовлетворяющие граничному условию Борна — Кармана; n принимает бесконечное число дискретных значений
Энергия	$\mathscr{E}(\mathbf{k}) = \hbar^2\mathbf{k}^2/2m$	Энергия $\mathscr{E}_n(\mathbf{k})$ для заданного номера зоны n не может быть записана в виде простого явного выражения. Единственное общее свойство — периодичность в обратной решетке: $\mathscr{E}_n(\mathbf{k}+\mathbf{K}) = \mathscr{E}_n(\mathbf{k})$
Скорость	Средняя скорость электрона на уровне с волновым вектором $\mathbf{k}$ равна $\mathbf{v} = \frac{\hbar\mathbf{k}}{m} = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial\mathscr{E}}{\partial\mathbf{k}}$	Средняя скорость электрона на уровне с номером зоны n и волновым вектором $\mathbf{k}$ равна $\mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial\mathscr{E}_n(\mathbf{k})}{\partial\mathbf{k}}$
Волновая функция	Волновая функция электрона с волновым вектором $\mathbf{k}$ есть $\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{V^{1/2}}$	Волновая функция электрона с номером зоны n и волновым вектором $\mathbf{k}$ есть $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, где функция $u_{n\mathbf{k}}$ не может быть записана в виде простого явного выражения. Единственное ее общее свойство — периодичность в прямой решетке[а]) $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$

[а]) Кроме того, $\psi_{n,\,\mathbf{k}+\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = \psi_{n,\,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. — *Прим. ред.*

в виду, мы просто приведем описание модели, сформулируем ограничения и рассмотрим ряд основных результатов, к которым она приводит [1]).

Читателю, которого не удовлетворит наше весьма неполное и нестрогое обоснование полуклассической модели, мы советуем обратить внимание на то, какое большое число загадок и противоречий теории свободных электронов устраняет эта модель. Видимо, имеет смысл придерживаться следующей точки зрения: если бы не было более фундаментальной микроскопической квантовой теории электронов в твердом теле, то тогда полуклассическая механика (угаданная каким-нибудь «Ньютоном от кристаллических пространств» в конце

[1]) Одна из последних попыток систематического обоснования содержится в статье Зака [1]. Там же даны ссылки на более ранние работы. Весьма привлекательное рассмотрение электронов в магнитном поле (область, по-видимому, наиболее трудная для вывода полуклассической модели) проведено Чамберсом [2], который в явном виде построил зависящий от времени волновой пакет с центром, движущимся по орбите, определяемой полуклассическими уравнениями движения.

девятнадцатого века) вполне могла бы существовать в качестве самостоятельной теории; при этом она блестяще подтверждалась бы даваемым ею объяснением наблюдаемого движения электронов. Это было бы совершенно аналогично тому, что произошло с классической механикой: вначале ее подтверждением служило то объяснение движения планет, которое она дает, и лишь позднее она получила более фундаментальное обоснование как предельная форма квантовой механики.

Как и в случае свободных электронов, при рассмотрении проводимости, обусловленной блоховскими электронами [1]), возникают два вопроса: а) Какова природа столкновений? б) Как движутся блоховские электроны в промежутках между столкновениями? Полуклассическая модель касается лишь второго вопроса, но теория Блоха критическим образом затрагивает и первый из них. Друде предполагал, что электроны сталкиваются с неподвижными тяжелыми ионами. Это предположение несовместимо с очень большими длинами свободного пробега, возможными в металлах, и не позволяет объяснить наблюдаемую их зависимость от температуры (см. стр. 23). Теория Блоха исключает такое допущение и из теоретических соображений. Блоховские уровни — это *стационарные* решения уравнения Шредингера в присутствии полного периодического потенциала ионов. Когда электрон на уровне $\psi_{n\mathbf{k}}$ имеет отличную от нуля среднюю скорость (а это всегда так, если величина $\partial \mathcal{E}_n(\mathbf{k})/\partial \mathbf{k}$ случайно не равна нулю), эта скорость сохраняется неограниченно долго [2]). Мы не можем рассматривать столкновения с неподвижными ионами как механизм, обусловливающий уменьшение скорости, поскольку взаимодействие электрона с фиксированной периодической решеткой ионов *полностью* учтено в исходном уравнении Шредингера, решением которого является блоховская волновая функция. Поэтому проводимость идеально периодического кристалла равна бесконечности.

Такой результат, столь не соответствующий классическим представлениям об электронах, согласно которым они постоянно испытывают тормозящие столкновения с отдельными ионами, можно понять, рассматривая его как естественное следствие волновой природы электронов. В *периодической* решетке рассеивающих центров волна способна распространяться без затухания благодаря когерентной конструктивной интерференции рассеянных волн [3]).

Металлы имеют электрическое сопротивление из-за того, что никакое твердое тело не является идеальным кристаллом. В нем всегда есть примеси, вакансии и другие несовершенства периодической структуры, на которых могут рассеиваться электроны, и при очень низких температурах именно они ограничивают проводимость. Однако даже если бы удалось полностью устранить несовершенства периодической структуры, то и тогда проводимость осталась бы конечной из-за тепловых колебаний ионов, которые нарушают идеальную периодичность потенциала, действующего на электроны. Такие отклонения, величина которых зависит от температуры, могут приводить к рассеянию электронов; они обусловливают температурную зависимость электронного времени релаксации, отмечавшуюся в гл. 1.

Мы откладываем до гл. 16 и 26 полное обсуждение реальных механизмов рассеяния. Пока лишь отметим, что теория Блоха заставляет нас теперь отказаться от наивной схемы электрон-ионного рассеяния, предложенной Друде.

---

[1]) Используя термин «блоховские электроны», мы имеем в виду электроны в произвольном периодическом потенциале.

[2]) См. стр. 147.

[3]) Единое рассмотрение широкого класса таких явлений можно найти в книге Бриллюэна [3].

Мы, однако, будем продолжать пользоваться теми ее выводами, которые вытекают просто из предположения, что *какой-то* механизм рассеяния существует, и не зависят от детальных характеристик этого механизма.

Тогда основная проблема, стоящая перед нами, заключается в том, как описать движение блоховских электронов в промежутках между столкновениями. Для ее решения заметим, что средняя скорость электрона на блоховском уровне $\psi_{n\mathbf{k}}$ есть [1])

$$\mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial \mathscr{E}_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}. \tag{12.3}$$

Это обстоятельство весьма важно для последующего. Рассмотрим волновой пакет, построенный из блоховских уровней данной зоны аналогично волновому пакету свободных электронов [см. (12.2)]:

$$\psi_n(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{k}'} g(\mathbf{k}')\,\psi_{n\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) \exp\left[-\frac{i}{\hbar}\mathscr{E}_n(\mathbf{k}')t\right] \qquad g(k') \approx 0, |\mathbf{k}'-\mathbf{k}| > \Delta k. \tag{12.4}$$

Пусть ширина пакета по волновым векторам Δk мала по сравнению с размерами зоны Бриллюэна и поэтому $\mathscr{E}_n(\mathbf{k})$ мало меняется для уровней, входящих в волновой пакет. Тогда формулу для скорости (12.3) можно рассматривать как известное утверждение, что групповая скорость волнового пакета равна $\partial\omega/\partial\mathbf{k} = (\partial/\partial\mathbf{k})(\mathscr{E}/\hbar)$.

Подобные волновые пакеты описываются полуклассической моделью в случае, если нет необходимости задавать положение электрона с точностью порядка ширины пакета.

Оценим, какие размеры должен иметь волновой пакет (12.4), чтобы его ширина по волновым векторам была мала по сравнению с размерами зоны Бриллюэна. Рассмотрим волновой пакет в двух точках, отстоящих друг от друга на расстояние, равное некоторому вектору решетки Бравэ. Полагая $\mathbf{r} = \mathbf{r}_0 + \mathbf{R}$ и используя основное свойство блоховской функции (8.6), можно записать (12.4) в виде

$$\psi_n(\mathbf{r}_0+\mathbf{R}, t) = \sum_{\mathbf{k}'} [g(\mathbf{k}')\,\psi_{n\mathbf{k}'}(\mathbf{r}_0)] \exp\left[i\left(\mathbf{k}'\cdot\mathbf{R} - \frac{1}{\hbar}\mathscr{E}_n(\mathbf{k}')t\right)\right]. \tag{12.5}$$

Если рассматривать это выражение как функцию от $\mathbf{R}$ при заданном $\mathbf{r}_0$, то оно представляет собой просто суперпозицию плоских волн вида (12.2) с весовой функцией

$$\bar{g}(\mathbf{k}) = [g(\mathbf{k})\,\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}_0)].$$

Следовательно, если Δk характеризует ширину области, где функция g (или $\bar{g}$) имеет заметную величину [2]), то, согласно обычным правилам для волновых пакетов, функция $\psi_n(\mathbf{r}_0 + \mathbf{R})$ должна быть локализована в области с размерами $\Delta R \approx 1/\Delta k$. Поскольку интервал Δk мал по сравнению с размерами зоны, которые имеют порядок $1/a$ (a — постоянная решетки), мы получаем, что размер ΔR должен быть большим по сравнению с a. Этот вывод не зависит от конкретного значения $\mathbf{r}_0$, поэтому можно заключить, что *волновой пакет блохов-*

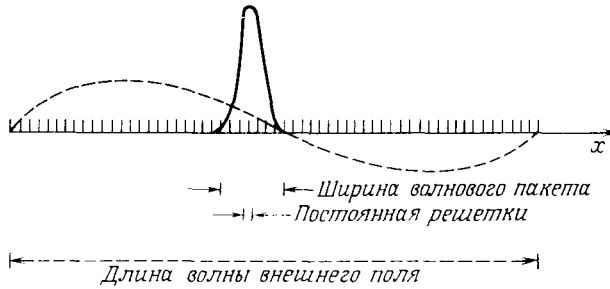
---

[1]) См. стр. 147. Этот результат доказан в приложении Д.

[2]) Если функция g велика только в малой (по сравнению с размерами зоны) окрестности точки $\mathbf{k}$, то в этой области $\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}_0)$ меняется очень мало и величина $\bar{g}$, рассматриваемая как функция от $\mathbf{k}$, отличается от g практически лишь на постоянный множитель.

ских уровней, волновой вектор которого хорошо определен в интервале, малом по сравнению с размерами зоны Бриллюэна, «размазан» по большому числу элементарных ячеек в реальном пространстве.

Полуклассическая модель описывает реакцию электронов на внешние электрические и магнитные поля, которые медленно меняются на длине волнового пакета (фиг. 12.1), а поэтому чрезвычайно медленно — на расстояниях порядка размера элементарной ячейки. В полуклассической модели подобные



Фиг. 12.1. Схематическое изображение ситуации, описываемой полуклассической моделью. Характерная длина изменения приложенного поля (штриховая линия) гораздо больше ширины волнового пакета электрона (сплошная линия), которая в свою очередь гораздо больше постоянной решетки.

поля обусловливают появление обычных классических сил в уравнениях движения, описывающих эволюцию координаты и волнового вектора волнового пакета. При рассмотрении полуклассической модели следует иметь в виду одну тонкость, из-за которой эта модель оказывается более сложной по сравнению с обычным классическим пределом *свободных* электронов. Она заключается в том, что характерная длина изменения периодического потенциала решетки *мала* по сравнению с шириной волнового пакета, поэтому такой потенциал нельзя рассматривать классически. Следовательно, полуклассическая модель представляет собой лишь частично классический предел: классически рассматриваются внешние приложенные поля, но не периодическое поле ионов.

ОПИСАНИЕ ПОЛУКЛАССИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Полуклассическая модель позволяет предсказать, как в отсутствие столкновений меняются со временем координата $\mathbf{r}$ и волновой вектор $\mathbf{k}$ электрона [1]) при наличии внешних электрических и магнитных полей. *Такое предсказание можно сделать, исходя лишь из знания зонной структуры металла, т. е. вида функций* $\mathscr{E}_n(\mathbf{k})$, *и не используя никакой дополнительной информации о периодическом потенциале ионов.* В полуклассической модели функции $\mathscr{E}_n(\mathbf{k})$ предполагаются известными, и метод их расчета не указывается. Цель модели состоит в установлении связи между зонной структурой и кинетическими характеристиками (т. е. реакцией электронов на приложенные внешние поля и градиенты температуры). Она применяется для расчета кинетических коэффициентов по заданной (вычисленной) зонной структуре, а также для определения свойств зонной структуры по наблюдаемым кинетическим характеристикам [2]).

[1]) Теперь мы будем говорить, что электрон имеет определенный волновой вектор и координату. В действительности, конечно, имеется в виду волновой пакет указанного выше вида.

[2]) В полуклассической модели электрон проводимости — классическая частица со сложным законом дисперсии; при движении частицы во внешних полях $\mathscr{E}_n(\mathbf{k})$ играет роль *кинетической* энергии (см. книгу [4*]). — *Прим. ред.*

При известных функциях $\mathscr{E}_n(\mathbf{k})$ состояние электрона в полуклассической модели описывается его координатой $\mathbf{r}$, волновым вектором $\mathbf{k}$ и номером зоны n. Считается, что в присутствии внешних электрических и магнитных полей $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ и $\mathbf{H}(\mathbf{r}, t)$ координата, волновой вектор и номер зоны электрона меняются со временем согласно следующим законам.

1. Номер зоны есть интеграл движения. Полуклассическая модель пренебрегает возможностью «межзонных переходов».

2. Изменение со временем координаты и волнового вектора электрона с данным номером зоны n определяется уравнениями движения

$$\dot{\mathbf{r}} = \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial \mathscr{E}_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}, \tag{12.6а}$$

$$\hbar\dot{\mathbf{k}} = -e\left[\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{c}\mathbf{v}_n(\mathbf{k}) \times \mathbf{H}(\mathbf{r}, t)\right]. \tag{12.6б}$$

3. (Здесь мы еще раз перечислим те свойства полной квантовомеханической теории Блоха, которые сохранены в полуклассической модели.) Волновой вектор электрона определен лишь с точностью до слагаемого, равного вектору $\mathbf{K}$ обратной решетки. Не существует двух *различных* электронов с одинаковыми номером зоны n и координатой $\mathbf{r}$, но с волновыми векторами $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$, отличающимися на вектор $\mathbf{K}$ обратной решетки; обозначения n, $\mathbf{r}$, $\mathbf{k}$ и n, $\mathbf{r}$, $\mathbf{k} + \mathbf{K}$ представляют собой два совершенно эквивалентных способа описания *одного и того же* электрона [1]). Поэтому все физически различные волновые векторы одной зоны лежат в пределах одной элементарной ячейки обратной решетки. При термодинамическом равновесии вклад в электронную плотность от электронов из n-й зоны с волновыми векторами, принадлежащими бесконечно малому элементу объема $d\mathbf{k}$ в k-пространстве, дается обычным распределением Ферми

$$f(\mathscr{E}_n(\mathbf{k}))\frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} = \frac{d\mathbf{k}/4\pi^3}{e^{(\mathscr{E}_n(\mathbf{k})-\mu)/k_BT}+1}. \tag{12.7}$$

КОММЕНТАРИИ И ОГРАНИЧЕНИЯ

ТЕОРИЯ С НОСИТЕЛЯМИ РАЗНЫХ ТИПОВ

Поскольку мы предполагаем, что приложенные поля не вызывают межзонных переходов, можно считать, что каждая зона содержит фиксированное число электронов определенного типа. Свойства этих типов электронов существенно различны для разных зон, поскольку характер движения электрона с номером зоны n зависит от вида функции $\mathscr{E}_n(\mathbf{k})$ для этой зоны. В случае термодинамического равновесия (или в окрестности его) зоны, все энергии которых превышают энергию Ферми на величину, гораздо большую k_BT, оказываются пустыми. Поэтому нет необходимости рассматривать бесконечное число типов носителей — достаточно учитывать лишь те из них, которые относятся к зонам с энергиями, отличающимися от $\mathscr{E}_F$ на величину не более нескольких k_BT.

---

[1]) Полуклассические уравнения движения (12.6) сохраняют эту эквивалентность при временной эволюции. Если $\mathbf{r}(t)$, $\mathbf{k}(t)$ дают решение для n-й зоны, то в силу периодичности функции $\mathscr{E}_n(\mathbf{k})$ решением будет и $\mathbf{r}(t)$, $\mathbf{k}(t) + \mathbf{K}$ для любого вектора $\mathbf{K}$ обратной решетки.

[2]) Здесь предполагается, что взаимодействие спина электронов с магнитными полями не имеет значения; в противном случае каждая из групп электронов с определенным направлением спина дает свой вклад в плотность, равный половине от (12.7), причем функция $\mathscr{E}_n(\mathbf{k})$ должна включать в себя энергию взаимодействия спина с магнитным полем.

Далее мы увидим, что можно не учитывать также и зоны, все энергии которых гораздо меньше $\mathscr{E}_F$ по сравнению с величиной k_BT и которые в состоянии равновесия полностью заполнены! В результате при описании реального металла или полупроводника следует учитывать лишь небольшое число зон (и типов носителей).

КВАЗИИМПУЛЬС НЕ ЕСТЬ ИМПУЛЬС

Заметим, что внутри каждой зоны уравнения движения (12.6) совпадают с уравнениями (12.1) для свободных электронов — лишь вместо энергии свободных электронов $\hbar^2k^2/2m$ в них входит $\mathscr{E}_n(\mathbf{k})$. Тем не менее квазиимпульс $\hbar\mathbf{k}$ не является импульсом блоховского электрона, как это уже подчеркивалось в гл. 8. Скорость изменения импульса электрона дается *полной* силой, действующей на электрон, тогда как скорость изменения квазиимпульса электрона определяется уравнением (12.6), в котором действующие силы создаются лишь внешними полями, а не периодическим полем решетки [1]).

ПРЕДЕЛЫ ПРИМЕНИМОСТИ

В пределе нулевого периодического потенциала справедливость полуклассической модели должна нарушаться, поскольку тогда электрон оказывается свободным. В однородном и постоянном электрическом поле свободный электрон может непрерывно увеличивать свою кинетическую энергию за счет электростатической потенциальной энергии. Однако полуклассическая модель запрещает межзонные переходы и требует поэтому, чтобы энергия электрона оставалась ограниченной пределами той зоны, в которой электрон находился первоначально [2]). Следовательно, чтобы можно было применять полуклассическую модель, «сила» периодического потенциала должна превышать некоторое минимальное значение. Подобные ограничения довольно трудно обосновать, но они имеют очень простой вид, и мы сформулируем их без доказательства [3]). В данной точке k-пространства полуклассические уравнения справедливы для электронов из n-й зоны в том случае, если амплитуды медленно меняющихся внешних электрического и магнитного полей удовлетворяют следующим условиям:

$$eEa \ll \frac{[\mathscr{E}_{\text{gap}}(\mathbf{k})]^2}{\mathscr{E}_F}, \tag{12.8}$$

$$\hbar\omega_c \ll \frac{[\mathscr{E}_{\text{gap}}(\mathbf{k})]^2}{\mathscr{E}_F}. \tag{12.9}$$

В этих неравенствах длина a имеет порядок постоянной решетки, $\mathscr{E}_{\text{gap}}(\mathbf{k})$ представляет собой разность между $\mathscr{E}_n(\mathbf{k})$ и ближайшей энергией $\mathscr{E}_{n'}(\mathbf{k})$ в той же точке k-пространства, но в другой зоне, а ω_c — круговая циклотронная частота (1.18).

---

[1]) Хотя периодический потенциал решетки играет решающую роль в полуклассических уравнениях [он определяет вид функции $\mathscr{E}_n(\mathbf{k})$], эта роль совершенно иная, чем у силы, зависящей от координат. Чтобы найти реакцию на силу с периодичностью решетки, следовало бы локализовать электрон в пределах одной элементарной ячейки. Подобная локализация несовместима с характером используемого в полуклассической модели волнового пакета (см. фиг. 12.1), который «размазан» на много элементарных ячеек.

[2]) Указанное требование нарушается каждый раз, когда волновой вектор свободного электрона пересекает брэгговскую плоскость, поскольку при этом электрон «перескакивает» из нижерасположенной зоны свободных электронов в вышележащую зону.

[3]) Грубое доказательство дано в приложении К.

В металле условие (12.8) никогда не нарушается. Даже при плотности тока 10^2 А/см^2 и удельном сопротивлении 100 мкОм·см поле в металле составляет всего лишь $E = \rho j = 10^{-2}$ В/см. Следовательно, для a порядка 10^{-8} см величина eEa имеет порядок 10^{-10} эВ. Энергия $\mathscr{E}_F$ равна нескольким электронвольтам, поэтому, чтобы условие (12.8) было нарушено, энергия $\mathscr{E}_{\text{gap}}(\mathbf{k})$ должна составлять всего 10^{-5} эВ. На практике столь малые щели не встречаются нигде, кроме окрестностей точек вырождения двух зон, но и тогда лишь в чрезвычайно малой области k-пространства вокруг такой точки. Типичные малые энергетические щели имеют порядок 10^{-1} эВ, поэтому условие (12.8) выполняется с запасом в 10^8 раз. О нем следует заботиться лишь при рассмотрении диэлектриков и однородных полупроводников, в которых можно создать громадные электрические поля. Когда это условие нарушается, электроны могут под воздействием поля совершать межзонные переходы; такой эффект называют *электрическим пробоем.*

Условие (12.9) для напряженности магнитного поля нарушить не столь сложно. Энергия $\hbar\omega_c$ имеет порядок 10^{-4} эВ для поля напряженностью 10^4 Гс; тогда условие (12.9) нарушается для щелей шириной 10^{-2} эВ. Хотя эта величина очень мала, такие щели вполне могут встречаться, особенно если появление щели связано со снятием вырождения за счет спин-орбитальной связи. Когда условие (12.9) нарушено, электроны при своем движении могут не следовать орбитам, определяемым полуклассическими уравнениями (12.6). Такой эффект называют *магнитным пробоем.* Возможность магнитного пробоя всегда следует иметь в виду при интерпретации электронных характеристик металла в очень сильных магнитных полях.

Кроме условий (12.8) и (12.9), которым должны удовлетворять амплитуды приложенных полей, необходимо потребовать также, чтобы частота полей была малой

$$\hbar\omega \ll \mathscr{E}_{\text{gap}}. \tag{12.10}$$

В противном случае отдельный фотон мог бы обладать достаточной энергией, чтобы вызвать межзонный переход. Существует также ограничение на длину волны приложенных полей:

$$\lambda \gg a, \tag{12.11}$$

которое необходимо, чтобы введение волновых пакетов вообще имело смысл [1])

ОБОСНОВАНИЕ УРАВНЕНИЙ ДВИЖЕНИЯ

Как уже говорилось выше, уравнение (12.6а) эквивалентно утверждению, что скорость полуклассического электрона есть групповая скорость образующего его волнового пакета. Гораздо труднее обосновать уравнение (12.6б). Оно выглядит вполне правдоподобным в случае постоянного электрического поля, ибо тогда оно простейшим способом обеспечивает сохранение энергии. Действительно, если поле задано выражением $\mathbf{E} = -\nabla\phi$, то каждый волновой пакет должен двигаться так, чтобы энергия

$$\mathscr{E}_n(\mathbf{k}(t)) - e\phi(\mathbf{r}(t)) \tag{12.12}$$

---

[1]) Иногда необходимо учитывать другие квантовые эффекты, связанные с возможностью существования замкнутых электронных орбит в k-пространстве в присутствии магнитного поля. Эту возможность учитывают путем остроумного обобщения полуклассической модели, поэтому здесь не играют роли упомянутые выше ограничения. Подобная задача возникает в теории эффекта де Гааза — ван Альфена и близких к нему явлений и рассмотрена в гл. 14.

оставалась постоянной. Производная по времени от этой энергии равна

$$\frac{\partial \mathscr{E}_n}{\partial \mathbf{k}} \cdot \dot{\mathbf{k}} - e\nabla\phi \cdot \dot{\mathbf{r}}. \tag{12.13}$$

С учетом (12.6а) ее можно записать в виде

$$\mathbf{v}_n(\mathbf{k}) \cdot [\hbar\dot{\mathbf{k}} - e\nabla\phi]. \tag{12.14}$$

Она обращается в нуль, если

$$\hbar\dot{\mathbf{k}} = e\nabla\phi = -e\mathbf{E}, \tag{12.15}$$

но это не что иное, как уравнение (12.6б) в отсутствие магнитного поля. Однако выполнение уравнения (12.15) не необходимо для сохранения энергии, поскольку выражение (12.14) остается равным нулю и при добавлении к (12.15) любого вектора, перпендикулярного вектору $\mathbf{v}_n(\mathbf{k})$. Строгое доказательство того, что единственным дополнительным членом может быть $[\mathbf{v}_n(\mathbf{k})/c] \times \mathbf{H}$ и что получающееся уравнение должно выполняться также и для полей, зависящих от времени, представляет собой очень трудный вопрос, который ниже не рассматривается. Недовольные читатели могут заглянуть в приложение 3, где приведены другие аргументы в защиту полуклассических уравнений. Там показано, что их можно записать в очень компактной гамильтоновой форме. Однако чтобы найти подлинно убедительное доказательство, следует серьезно углубиться в (непрерывно растущую) литературу по этому вопросу [1]).

СЛЕДСТВИЯ ПОЛУКЛАССИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ ДВИЖЕНИЯ

Остальная часть главы посвящена рассмотрению ряда важных следствий полуклассических уравнений движения. К систематическому рассмотрению теорий проводимости мы перейдем в гл. 13.

В большинстве последующих рассуждений одновременно рассматривается лишь одна зона; в связи с этим мы не указываем ее номера, исключая лишь случаи, когда проводится сравнение характеристик двух и более зон. Для простоты мы будем также считать, что электронная функция распределения отвечает нулевой температуре. В металлах конечность температуры чрезвычайно мало влияет на обсуждаемые ниже характеристики. Термоэлектрические эффекты в металлах обсуждаются в гл. 13, а в полупроводниках — в гл. 28.

По своему духу последующий анализ совершенно аналогичен проведенному ранее в гл. 1 и 2 при рассмотрении явлений переноса. Мы будем учитывать столкновения в рамках простого приближения времени релаксации и сосредоточим основное внимание на движении электронов в промежутках между столкновениями, которое определяется теперь (в отличие от гл. 1 и 2) *полуклассическими* уравнениями движения (12.6)

ИНЕРТНОСТЬ ЗАПОЛНЕННЫХ ЗОН

В заполненной зоне все энергии лежат ниже $\mathscr{E}_F$ [2]). Электроны заполненной зоны, волновые векторы которых занимают область k-пространства объемом $d\mathbf{k}$, дают вклад $d\mathbf{k}/4\pi^3$ в полную электронную плотность [см. (12.7)]. Поэтому число таких электронов в области координатного пространства объемом $d\mathbf{r}$ равно

[1]) См., например, уже упоминавшиеся работы [1, 2].

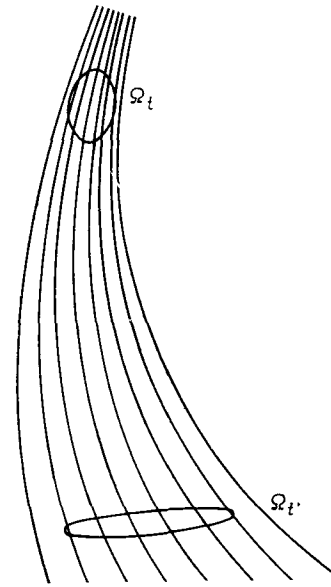
[2]) В общем случае энергии должны быть гораздо ниже химического потенциала μ, отличаясь от него на столь большую (по сравнению с $k_B T$) величину, чтобы фермиевскую функцию во всей зоне можно было считать равной единице.

$d\mathbf{r}\, d\mathbf{k}/4\pi^3$. Следовательно, в полуклассической модели заполненная зона характеризуется тем, что для нее плотность электронов в шестимерном rk-пространстве (называемом фазовым по аналогии с rp-пространством обычной классической механики) равна $1/4\pi^3$.

Полуклассические уравнения (12.6) требуют, чтобы заполненная зона оставалась заполненной для всех моментов времени, даже в присутствии электрических и магнитных полей, которые зависят от времени и пространственных координат. Это прямо следует из теоремы, которая представляет собой полуклассический аналог теоремы Лиувилля. Ее содержание таково [1]).

Возьмем любую область Ω_t шестимерного фазового пространства и рассмотрим точки $\mathbf{r}'$, $\mathbf{k}'$, в которые переходят точки $\mathbf{r}$, $\mathbf{k}$ из области Ω_t за время от t до t', согласно полуклассическим уравнениям движения [2]). Совокупность всех таких точек $\mathbf{r}'$, $\mathbf{k}'$ образует новую область $\Omega_{t'}$ (фиг. 12.2), объем которой совпадает с объемом области Ω_t: полуклассические уравнения движения сохраняют фазовые объемы.

Отсюда непосредственно следует, что, если плотность в фазовом пространстве в нулевой момент времени была равна $1/4\pi^3$, то она остается той же самой и в любой другой момент времени. Действительно, возьмем какую-либо область Ω в момент времени t. Эта область в момент t содержит те электроны, которые в нулевой момент времени находились в некоторой другой области Ω_0, причем, согласно теореме Лиувилля, объем области Ω_0 равен объему Ω. Поскольку эти две области содержат также одинаковое число электронов, в них плотности электронов в фазовом пространстве одинаковы. Если в момент $t = 0$ плотность была равна $1/4\pi^3$ независимо от выбора области, то в другой момент времени t она должна также быть равной $1/4\pi^3$ и не зависеть от выбора области. Следовательно, полуклассическое движение в промежутках между



Фиг. 12.2. Полуклассические траектории в rk-пространстве.

Область $\Omega_{t'}$ содержит в момент t' только те точки, которые в результате полуклассического движения перешли из области Ω_t, где они находились в момент t. Согласно теореме Лиувилля, области Ω_t и $\Omega_{t'}$ имеют равные объемы. Иллюстрация приведена для двумерного rk-пространства, лежащего в плоскости чертежа, т. е. для одномерного полуклассического движения.

[1]) См. приложение 3, где дано доказательство применимости этой теоремы к полуклассическому движению. С точки зрения квантовой механики инертность заполненных зон прямо следует из принципа Паули: «плотность в фазовом пространстве» не может возрастать, если каждый уровень содержит максимальное число электронов, допускаемое принципом Паули; кроме того, если запрещены межзонные переходы, она не может и уменьшаться, поскольку число электронов на уровне может понизиться только при наличии в зоне частично заполненных уровней, на которые способны перейти эти электроны. Для доказательства логической непротиворечивости следует, однако, продемонстрировать, что подобный вывод непосредственно следует и из самих полуклассических уравнений движения, не прибегая к более фундаментальной квантовой теории, вместо которой мы пользуемся этой моделью.

[2]) Время t' не обязательно должно быть больше t — одинаковый объем имеют как те области, в которые Ω_t перейдет в будущем, так и существовавшие ранее области, которые перешли в Ω_t.

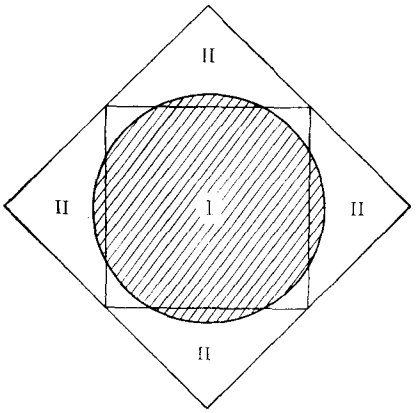
столкновениями не может изменить распределения электронов в заполненной зоне, даже если имеются внешние поля, зависящие от времени и пространственных координат [1]).

Однако зона с постоянной плотностью $1/4\pi^3$ в фазовом пространстве не может давать вклада в электрический ток или в поток тепла. Чтобы показать это, рассмотрим элемент фазового объема $d\mathbf{k}$ с центром в точке $\mathbf{k}$. Вклад этого элемента в плотность потока электронов равен $(1/4\pi^3)\,(1/\hbar)\,\partial\mathscr{E}(\mathbf{k})/\partial\mathbf{k}$, так как все электроны из этого элемента фазового объема обладают скоростью $\mathbf{v}(\mathbf{k}) = (1/\hbar)\,\partial\mathscr{E}(\mathbf{k})/\partial\mathbf{k}$. Проводя суммирование по всем $\mathbf{k}$ в зоне Бриллюэна, получаем, что полный вклад заполненной зоны в плотность электрического тока и плотность потока энергии равен

$$\mathbf{j} = (-e)\int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3}\,\frac{1}{\hbar}\,\frac{\partial\mathscr{E}}{\partial\mathbf{k}}, \qquad (12.16)$$

$$\mathbf{j}_{\mathscr{E}} = \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3}\,\mathscr{E}(\mathbf{k})\,\frac{1}{\hbar}\,\frac{\partial\mathscr{E}}{\partial\mathbf{k}} = \frac{1}{2}\int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3}\,\frac{1}{\hbar}\,\frac{\partial}{\partial\mathbf{k}}\,(\mathscr{E}(\mathbf{k}))^2.$$

Но оба эти выражения обращаются в нуль в силу теоремы [2]), согласно которой интеграл по любой элементарной ячейке от градиента периодической функции равен нулю.



Фиг. 12.3. Двумерный пример, поясняющий, почему двухвалентное твердое тело может быть проводником.

Соответствующая свободным электронам окружность, площадь которой равна площади первой зоны Бриллюэна (I) квадратной решетки Бравэ, простирается также и во вторую зону (II), в результате чего возникают две частично заполненные зоны. Под действием достаточно сильного периодического потенциала дырочные «карманы» в первой зоне и электронные карманы во второй зоне могут стянуться в нуль. В общем случае, однако, слабый периодический потенциал всегда создает перекрытие (одномерный случай составляет *исключение*).

Таким образом, при расчете электронных характеристик твердого тела необходимо учитывать только частично заполненные зоны. Это объясняет возникновение загадочного параметра теории свободных электронов — числа электронов проводимости. *Проводимость обусловлена лишь электронами из частично заполненных зон.* Допущение Друде, согласно которому число электронов проводимости в расчете на один атом равно его валентности, часто оказывается справедливым, потому что частично заполненными являются только зоны, образованные атомными валентными электронами.

Очевидно, твердое тело, у которого все зоны полностью заполнены или совершенно пусты, не может быть проводником электричества и тепла (если учитывать лишь перенос тепла *электронами*). Поскольку число уровней в каждой зоне равно удвоенному числу (примитивных) элементарных ячеек в кристалле, все зоны могут быть заполненными или пустыми *только* в твердых телах с четным числом электронов в расчете на одну элементарную ячейку. Заметим,

---

[1]) Столкновения также не будут влиять на стабильность заполненных зон, если по-прежнему предполагать (как в гл. 1, стр. 21 и в гл. 13, стр. 247), что какими бы ни были столкновения, они не меняют термодинамически равновесного распределения электронов. Напомним, что для зон, все энергии которых лежат гораздо ниже энергии Ферми, распределение с постоянной плотностью $1/4\pi^3$ как раз и является термодинамически равновесным распределением при нулевой температуре.

[2]) Теорема доказана в приложении К. В данном случае периодические функции есть $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ для $\mathbf{j}$ и $[\mathscr{E}(\mathbf{k})]^2$ для $\mathbf{j}_{\mathscr{E}}$.

что обратное неверно: твердые тела с четным числом электронов на одну элементарную ячейку могут быть (и часто являются) проводниками, поскольку из-за перекрытия зон возможно возникновение основного состояния с несколькими частично заполненными зонами (см., например, фиг. 12.3). Таким образом, нами получено необходимое, но далеко не достаточное условие того, чтобы вещество не было проводником электричества и тепла.

Чтобы еще раз убедиться в справедливости наших рассуждений, полезно взять периодическую таблицу химических элементов и посмотреть, какова кристаллическая структура веществ, которые в твердом состоянии не обладают тепло- и электропроводностью. Оказывается, что они либо имеют четную валентность, либо их кристаллическую структуру (например, у галогенов) можно представить в виде решетки с базисом из четного числа атомов. Это подтверждает сформулированное выше общее правило.

ПОЛУКЛАССИЧЕСКОЕ ДВИЖЕНИЕ ВО ВНЕШНЕМ ПОСТОЯННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Для однородного статического электрического поля полуклассическое уравнение движения для $\mathbf{k}$ [см. (12.6)] имеет общее решение:

$$\mathbf{k}(t) = \mathbf{k}(0) - \frac{e\mathbf{E}t}{\hbar}. \tag{12.17}$$

Следовательно, за время t волновые векторы всех электронов изменяются на одинаковую величину. Это согласуется со сделанным ранее замечанием, что в полуклассической модели внешние поля не влияют на заполненную зону: однородный сдвиг всех волновых векторов каждого заполненного уровня не меняет плотности электронов в фазовом пространстве, если она постоянна, как в случае заполненной зоны. Возможность одинакового сдвига волнового вектора каждого электрона без создания токовой конфигурации кажется, конечно, странной с точки зрения классических представлений об электронах.

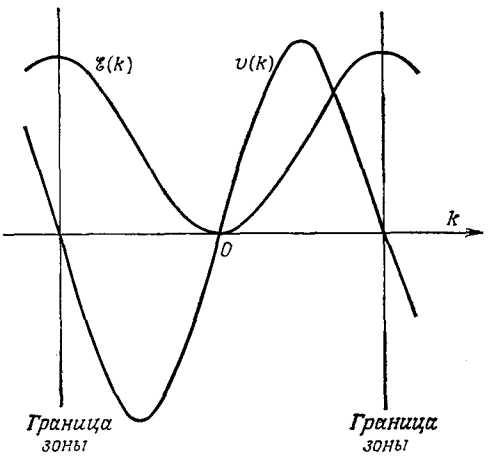
Чтобы понять, почему это имеет место, вспомним, что вклад в полный ток от отдельного электрона пропорционален его скорости, которая не пропорциональна $\mathbf{k}$ в полуклассической модели. Скорость электрона в момент t равна

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}(t)) = \mathbf{v}\left(\mathbf{k}(0) - \frac{e\mathbf{E}t}{\hbar}\right). \tag{12.18}$$

Поскольку $\mathbf{v}(\mathbf{k})$ имеет периодичность обратной решетки, скорость (12.18) оказывается ограниченной функцией от t, а когда поле $\mathbf{E}$ параллельно одному из векторов обратной решетки, она осциллирует со временем! Это совершенно не похоже на случай свободных электронов, для которых скорость $\mathbf{v}$ пропорциональна $\mathbf{k}$ и растет линейно с увеличением t.

Зависимость скорости от $\mathbf{k}$ (и, с точностью до постоянного множителя, от t) проиллюстрирована на фиг. 12.4, где показаны функции $\mathscr{E}(k)$ и $v(k)$ в одномерном случае. Хотя скорость линейно зависит от k вблизи дна зоны, при приближении к границе зоны Бриллюэна она достигает максимума, а затем вновь падает, обращаясь в нуль на границе зоны. В области между точкой максимума скорости v и границей зоны скорость уменьшается с ростом k, так что ускорение электрона противоположно внешней приложенной электрической силе!

Такое необычное поведение является следствием наличия дополнительной силы, обусловленной периодическим потенциалом, который, хотя и не входит явно в полуклассическую модель, тем не менее учитывается в ней [видом функций $\mathscr{E}(\mathbf{k})$]. При приближении электрона к брэгговской плоскости внешнее электрическое поле перемещает его к уровням, на которых он имеет все более высокую вероятность брэгговского отражения в обратном направлении [1]).



Фиг. 12.4. Зависимость величин $\mathscr{E}(k)$ и $v(k)$ от k [или от времени с учетом формулы (12.17)] в одномерном случае.

В случае трех измерений кривые изображают зависимость тех же величин от k для направления, параллельного вектору обратной решетки, который определяет одну из граней первой зоны Бриллюэна.

Итак, если бы между столкновениями электрон проходил в k-пространстве расстояния, превышающие размеры зоны Бриллюэна, то статическое поле могло бы создавать переменный ток. В действительности этого не происходит ввиду большой частоты столкновений. При разумных значениях напряженности поля и времени релаксации изменение волнового вектора за время между двумя столкновениями, определяемое выражением (12.17), очень мало по сравнению с размерами зоны [2]).

Хотя гипотетические эффекты периодического движения в постоянном поле недоступны для наблюдения, существуют другие эффекты, основной вклад в которые дают электроны, расположенные достаточно близко от границы зоны Бриллюэна, чтобы замедляться внешним полем. Такие эффекты легко наблюдать по необычному поведению «дырок».

ДЫРКИ

Один из самых впечатляющих результатов полуклассической модели — объяснение явлений, которые можно было бы описать в рамках теории свободных электронов, лишь предположив, что носители тока имеют положительные заряды. К числу таких явлений в первую очередь следует отнести аномальный знак коэффициента Холла в ряде металлов (см. стр. 70). Чтобы понять, почему электроны в зоне проводимости могут давать такой вклад в ток, как если бы они были положительно заряжены, нужно учесть три важных обстоятельства.

1. Поскольку электроны в элементе объема $d\mathbf{k}$ с центром в $\mathbf{k}$ дают вклад $-e\mathbf{v}(\mathbf{k})\,d\mathbf{k}/4\pi^3$ в плотность тока, вклад всех электронов из данной зоны равен

$$\mathbf{j} = (-e) \int\limits_{\text{(По заполн. уровням)}} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3}\,\mathbf{v}(\mathbf{k}), \qquad (12.19)$$

---

[1]) Например, именно в окрестности брэгговских плоскостей приближение почти свободных электронов (гл. 9) дает наиболее сильное перемешивание уровней, имеющих форму плоских волн с различными волновыми векторами.

[2]) При электрическом поле порядка 10^{-2} В/см и времени релаксации порядка 10^{-14} с величина $eE\tau/\hbar$ имеет порядок 10^{-1} см$^{-1}$. Размеры зоны составляют около $1/a \sim 10^8$ см$^{-1}$.

где интеграл берется по всем заполненным уровням в зоне Бриллюэна [1]). Учитывая, что полностью заполненная зона не несет тока, т. е.

$$0 = \int\limits_{\text{(По всей зоне)}} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3}\,\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \int\limits_{\text{(По заполн. уровням)}} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3}\,\mathbf{v}(\mathbf{k}) + \int\limits_{\text{(По незаполн. уровням)}} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3}\,\mathbf{v}(\mathbf{k}), \qquad (12.20)$$

выражение (12.19) можно переписать в эквивалентной форме:

$$\mathbf{j} = (+e) \int\limits_{\text{(По незаполн. уровням)}} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3}\,\mathbf{v}(\mathbf{k}). \qquad (12.21)$$

Следовательно, *ток, получаемый при заполнении электронами определенной совокупности уровней, в точности совпадает с тем, который можно получить, если* а) *оставить эти уровни незаполненными и* б) *заполнить все остальные уровни в зоне Бриллюэна частицами с положительным зарядом* $+e$ (*противоположным заряду электронов*).

Таким образом, хотя единственными реальными носителями заряда являются электроны, мы можем, когда это удобно, считать, что ток полностью переносится фиктивными частицами с положительным зарядом, заполняющими все те уровни в зоне, которые не заняты электронами [2]). Подобные фиктивные частицы называют *дырками*.

Если считать, что ток переносят не отрицательно зараженные электроны, а положительно заряженные дырки, то электроны лучше всего рассматривать просто как отсутствие дырок — уровни, занятые электронами, есть уровни, не занятые дырками. Подчеркнем, что для одной и той же зоны нельзя пользоваться сразу двумя способами описания. Если считать, что ток переносят электроны, то незаполненные уровни не дают в него никакого вклада; если же считать, что ток переносят дырки, то отсутствует вклад от электронов. Допустимо, однако, одни зоны описывать на языке электронов, а другие — на языке дырок, в зависимости от того, какой способ описания более удобен.

Чтобы теория дырок была законченной, следует дополнительно рассмотреть, как будет меняться со временем совокупность незаполненных уровней под влиянием внешних полей.

2. *Незаполненные уровни в зоне эволюционируют со временем под воздействием внешних полей точно так же, как если бы они были заполнены реальными электронами* (*с зарядом* $-e$).

Это происходит потому, что при заданных значениях $\mathbf{k}$ и $\mathbf{r}$ в момент $t = 0$ полуклассические уравнения, будучи шестью уравнениями первого порядка для шести переменных, однозначно определяют $\mathbf{k}$ и $\mathbf{r}$ во все последующие (и предыдущие) моменты времени, аналогично тому как в классической механике положение и импульс частицы в произвольный момент времени полностью определяют всю ее орбиту в присутствии заданных внешних полей. На фиг. 12.5 условно, как линии в семимерном rkt-пространстве, показаны орбиты, определяемые полуклассическими уравнениями. Поскольку любая точка орбиты

---

[1]) Это не обязательно те уровни, которые лежат ниже $\mathscr{E}_F$, ибо нас интересуют неравновесные распределения, возникающие под действием приложенного поля.

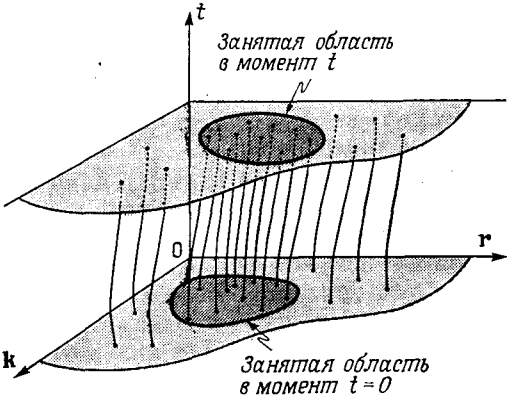
[2]) Отсюда в качестве частного случая следует утверждение, что заполненная зона не несет тока; заполненная зона не имеет незанятых уровней, поэтому в ней отсутствуют фиктивные положительные носители.

однозначно задает всю орбиту, никакие две различные орбиты не могут иметь общих точек. Поэтому мы можем разделить орбиты на занятые и незанятые в зависимости от того, содержали ли они в момент $t = 0$ занятые или незанятые точки. В любой момент времени после $t = 0$ незанятые уровни будут лежать на незанятых орбитах, а занятые уровни — на занятых. Поэтому эволюция как занятых, так и незанятых уровней полностью определяется видом орбит. Но вид орбиты зависит только от формы полуклассических уравнений (12.6), а не от того, имеется ли в действительности на данной орбите электрон.

3. Поэтому, чтобы определить поведение дырки, достаточно установить, как реагирует на приложенные поля электрон. Движение электрона определяется полуклассическим уравнением

$$\hbar\dot{\mathbf{k}} = (-e)\left(\mathbf{E} + \frac{1}{c}\,\mathbf{v}\times\mathbf{H}\right). \tag{12.22}$$

В какой мере орбита электрона будет напоминать орбиту свободной частицы с отрицательным зарядом, зависит от того, параллельно ли ускорение $d\mathbf{v}/dt$



Фиг. 12.5. Схематическое изображение временной эволюции орбит в полуклассическом фазовом пространстве (r и k представлены как одна координата).
Заполненная область в момент t определяется орбитами, которые находились в заполненной области в нулевой момент времени.

вектору $\dot{\mathbf{k}}$. Если ускорение противоположно вектору $\dot{\mathbf{k}}$, то электрон ведет себя подобно положительно заряженной свободной частице. Оказывается, что, когда $\mathbf{k}$ — волновой вектор незанятого уровня, вектор $\dot{\mathbf{k}}$ часто бывает направлен противоположно ускорению $d\mathbf{v}/dt$. Это объясняется следующим образом.

При равновесии и при распределениях, близких к равновесному (обычно нас интересуют именно такие неравновесные электронные распределения), незанятые уровни часто лежат вблизи вершины зоны. Если энергия зоны $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ имеет максимум при $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$, то при $\mathbf{k}$, достаточно близком к $\mathbf{k}_0$, мы можем разложить $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ в точке $\mathbf{k}_0$ в ряд по степеням $(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)$ и оставить первые члены разложения. В максимуме линейный по $\mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ член исчезает. Кроме того, если предположить на время, что $\mathbf{k}_0$ — точка с достаточно высокой симметрией (например, кубической), то квадратичный член будет пропорционален $(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)^2$. Тогда

$$\mathscr{E}(\mathbf{k}) \approx \mathscr{E}(\mathbf{k}_0) - A(\mathbf{k}-\mathbf{k}_0)^2, \tag{12.23}$$

где коэффициент A положителен (ибо $\mathscr{E}$ имеет максимум в точке $\mathbf{k}_0$). Обычно определяют положительную величину m^* с размерностью массы, полагая

$$\frac{\hbar^2}{2m^*} = A. \tag{12.24}$$

Для уровней с волновыми векторами вблизи $\mathbf{k}_0$ справедливо соотношение

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \mathbf{k}} \approx -\frac{\hbar(\mathbf{k}-\mathbf{k}_0)}{m^*} \tag{12.25}$$

и, следовательно,

$$\mathbf{a} = \frac{d}{dt}\mathbf{v}(\mathbf{k}) = -\frac{\hbar}{m^*}\dot{\mathbf{k}}, \tag{12.26}$$

т. е. ускорение противоположно $\dot{\mathbf{k}}$.

Подставляя соотношение (12.26), связывающее ускорение с волновым вектором, в уравнение движения (12.22), находим, что, пока орбита электрона ограничена уровнями, расположенными достаточно близко к максимуму зоны, чтобы разложение (12.23) оставалось справедливым, рассматриваемый (отрицательно заряженный) электрон реагирует на движущие его поля так, как если бы он имел отрицательную массу $-m^*$. Поменяв знак в обеих частях уравнения (12.22), мы можем с тем же успехом (и в гораздо большем согласии с интуитивными представлениями) считать, что это уравнение описывает движение положительно заряженной частицы с положительной массой m^*.

Поскольку реакция дырки совпадает с реакцией электрона, если бы он находился на незанятом уровне (см. выше п. 2), на этом завершается доказательство того, что дырки ведут себя во всех отношениях подобно обычным частицам с положительным зарядом.

Требование, чтобы незанятые уровни лежали вблизи точки максимума зоны с высокой симметрией, можно в значительной мере ослабить [1]). Можно предположить, что характер динамического поведения частицы будет зависеть от того, какую величину имеет угол между вектором $\dot{\mathbf{k}}$ и ускорением.

Если этот угол больше 90° (величина $\dot{\mathbf{k}}\cdot\mathbf{a}$ отрицательна), поведение будет соответствовать положительному знаку заряда, в противном случае — отрицательному. Поскольку справедливо равенство

$$\dot{\mathbf{k}}\cdot\mathbf{a} = \dot{\mathbf{k}}\cdot\frac{d}{dt}\mathbf{v} = \dot{\mathbf{k}}\cdot\frac{d}{dt}\cdot\frac{1}{\hbar}\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar}\sum_{ij}\dot{k}_i\frac{\partial^2 \mathscr{E}}{\partial k_i\,\partial k_j}\dot{k}_j, \tag{12.27}$$

достаточное условие отрицательности величины $\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}$ имеет вид

$$\sum_{ij}\Delta_i\frac{\partial^2 \mathscr{E}(\mathbf{k})}{\partial k_i\,\partial k_j}\Delta_j < 0 \text{ (для любого вектора } \Delta). \tag{12.28}$$

Когда $\mathbf{k}$ есть точка локального максимума функции $\mathscr{E}(\mathbf{k})$, условие (12.28) должно выполняться. Действительно, если для какого-то вектора Δ_0 неравенство было бы обратным, то при изменении $\mathbf{k}$ от «максимума» по направлению Δ_0 энергия стала бы возрастать. Из соображений непрерывности следует, что условие (12.28) справедливо не только в самой точке максимума, но и в некоторой ее окрестности. Когда волновой вектор электрона остается внутри этой окрестности, электрон реагирует на внешние поля так, как если бы он имел положительный заряд.

---

[1]) Если форма незаполненной области в k-пространстве очень сложна, то использование представления о «дырках» становится менее полезным.

Величину m^*, определяющую динамику дырок вблизи точек максимума зоны с высокой симметрией, принято называть дырочной эффективной массой. В общем случае определяют тензор эффективной массы

$$[\mathsf{M}^{-1}(\mathbf{k})]_{ij} = \pm \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \mathscr{E}(\mathbf{k})}{\partial k_i \, \partial k_j} = \pm \frac{1}{\hbar} \frac{\partial v_i}{\partial k_j}, \tag{12.29}$$

где знаки «+» или «—» выбираются в зависимости от того, находится ли $\mathbf{k}$ вблизи минимума (для электронов) или максимума зоны (для дырок). Поскольку

$$\mathbf{a} = \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \pm \mathsf{M}^{-1}(\mathbf{k}) \, \hbar \dot{\mathbf{k}}, \tag{12.30}$$

уравнение движения (12.22) принимает вид

$$\mathsf{M}(\mathbf{k}) \, \mathbf{a} = \mp e \left(\mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v}(\mathbf{k}) \times \mathbf{H} \right). \tag{12.31}$$

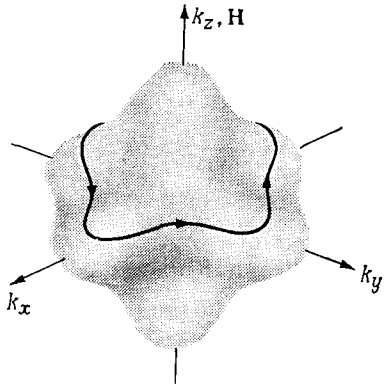
Тензор массы играет важную роль в определении динамики дырок, находящихся вблизи анизотропных максимумов (и электронов вблизи анизотропных минимумов). Если дырочный (или электронный) «карман» достаточно мал, тензор массы можно заменить его значением в точке максимума (минимума). В результате получаем линейное уравнение лишь немногим более сложное, чем для свободных частиц. Такие уравнения вполне точно описывают динамику электронов и дырок в полупроводниках (гл. 28).

ПОЛУКЛАССИЧЕСКОЕ ДВИЖЕНИЕ В ПОСТОЯННОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Много важной информации об электронных свойствах металлов и полупроводников дают измерения их реакции на различные возмущения в присутствии постоянного магнитного поля. В таком поле полуклассические уравнения приобретают вид

$$\dot{\mathbf{r}} = \mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \mathscr{E}(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}, \tag{12.32}$$

$$\hbar \dot{\mathbf{k}} = (-e) \frac{1}{c} \mathbf{v}(\mathbf{k}) \times \mathbf{H}. \tag{12.33}$$



Фиг. 12.6. Пересечение поверхности постоянной энергии с плоскостью, перпендикулярной магнитному полю.
Стрелками указано направление движения по орбите для случая, когда уровни, окружаемые этой поверхностью, имеют меньшую энергию по сравнению с лежащими снаружи.

Из них непосредственно следует, что компонента вектора $\mathbf{k}$ вдоль поля и энергия электрона $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ представляют собой интегралы движения. Два этих закона сохранения полностью определяют орбиты электронов в k-пространстве. Электроны движутся вдоль кривых, которые определяются пересечением поверхностей постоянной энергии с плоскостями, перпендикулярными магнитному полю (фиг. 12.6).

Чтобы установить, в каком направлении происходит движение по орбите, заметим, что вектор $\mathbf{v}(\mathbf{k})$, будучи пропорциональным градиенту $\mathscr{E}$ по $\mathbf{k}$, направлен в k-пространстве от более низких к более высоким энергиям. В сочетании с (12.33) это означает, что если вы «идете» в k-пространстве по орбите в направ-

лении движения электрона, а магнитное поле направлено от ваших ног к голове, то справа будут расположены уровни с более высокой энергией. В частности, по замкнутым орбитам в k-пространстве, окружающим уровни с энергиями выше энергии уровней на самой орбите (т. е. по дырочным орбитам), движение происходит в противоположном направлении по сравнению с электронными орбитами (т. е. с замкнутыми орбитами, окружающими уровни с более низкой энергией). Такой вывод согласуется с результатами, к которым мы пришли при обсуждении дырок, но является несколько более общим.

Проекцию $\mathbf{r}_\perp = \mathbf{r} - \hat{\mathbf{H}}(\hat{\mathbf{H}}\cdot\mathbf{r})$ орбиты в реальном пространстве на плоскость, перпендикулярную полю, можно найти, умножив векторно обе части уравнения (12.33) на единичный вектор, направленный вдоль поля. Это дает

$$\hat{\mathbf{H}} \times \hbar\dot{\mathbf{k}} = -\frac{eH}{c}(\dot{\mathbf{r}} - \hat{\mathbf{H}}(\hat{\mathbf{H}}\cdot\dot{\mathbf{r}})) = -\frac{eH}{c}\dot{\mathbf{r}}_\perp \tag{12.34}$$

и после интегрирования

$$\mathbf{r}_\perp(t) - \mathbf{r}_\perp(0) = -\frac{\hbar c}{eH}\hat{\mathbf{H}} \times (\mathbf{k}(t) - \mathbf{k}(0)) \tag{12.35}$$

Поскольку векторное произведение единичного вектора на вектор, ему перпендикулярный, равно этому вектору, повернутому вокруг единичного вектора на угол 90°, мы приходим к выводу, что проекция орбиты в реальном пространстве на плоскость, перпендикулярную полю, есть просто орбита в k-пространстве, повернутая на 90° вокруг направления поля, причем размеры орбит относятся как $\hbar c/eH$ (фиг. 12.7) [1]).

Заметим, что в случае свободных электронов ($\mathscr{E} = \hbar^2k^2/2m$) поверхности постоянной энергии представляют собой сферы, пересечение которых с плоскостями дает окружности. Окружность, повернутая на 90°, остается окружностью. Таким образом, мы вновь получаем знакомый результат: если спроецировать движение свободного электрона на плоскость, перпендикулярную полю, он будет двигаться в этой плоскости по окружности. В более общем полуклассическом случае орбиты уже не обязательно будут круговыми, часто они оказываются даже незамкнутыми (фиг. 12.8).

Скорость прохождения орбиты в k-пространстве можно выразить через геометрические характеристики зонной структуры. Рассмотрим орбиту с энергией $\mathscr{E}$, лежащую в какой-либо плоскости, перпендикулярной полю (фиг. 12.9,*а*). Время, необходимое для прохождения части орбиты, заключенной между точками $\mathbf{k}_1$ и $\mathbf{k}_2$, равно

$$t_2 - t_1 = \int_{t_1}^{t_2} dt = \int_{\mathbf{k}_1}^{\mathbf{k}_2} \frac{d\mathbf{k}}{|\dot{\mathbf{k}}|}. \tag{12.36}$$

---

[1]) Движение в реальном пространстве в направлении, параллельном полю, не удается описать таким простым образом. Для поля, направленного вдоль оси z, получаем

$$z(t) = z(0) + \int_0^t v_z(t)\,dt, \qquad v_z = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial k_z}.$$

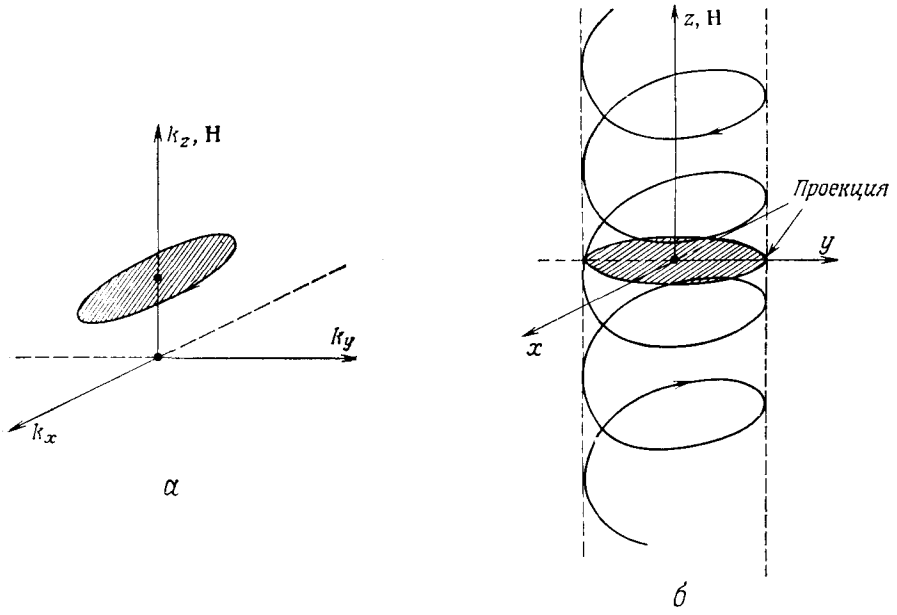
В отличие от случая свободных электронов теперь величина v_z не обязательно постоянна (хотя величина k_z постоянна). Поэтому движение электрона вдоль поля может не быть равномерным.

Исключая отсюда с помощью уравнений (12.32) и (12.33) величину $\dot{\mathbf{k}}$, получаем

$$t_2 - t_1 = \frac{\hbar^2 c}{eH} \int_{\mathbf{k}_1}^{\mathbf{k}_2} \frac{d\mathbf{k}}{|(d\mathscr{E}/d\mathbf{k})_\perp|} \tag{12.37}$$

где $(\partial\mathscr{E}/\partial\mathbf{k})_\perp$ — составляющая вектора $\partial\mathscr{E}/\partial\mathbf{k}$, перпендикулярная полю, т. е. проекция этого вектора на плоскость орбиты.

Величина $|(\partial\mathscr{E}/\partial\mathbf{k})_\perp|$ имеет следующую геометрическую интерпретацию. Пусть $\boldsymbol{\Delta}(\mathbf{k})$ — вектор, лежащий в плоскости орбиты, перпендикулярный орбите



Фиг. 12.7. Проекция орбиты в r-пространстве ($б$) на плоскость, перпендикулярную полю, получается из орбиты в k-пространстве ($а$) путем изменения масштаба в отношении $\hbar c/eH$ и поворота на 90° вокруг оси, определяемой вектором **H**.

в точке $\mathbf{k}$ и соединяющий точку $\mathbf{k}$ с лежащей в той же плоскости орбитой, отвечающей энергии $\mathscr{E} + \Delta\mathscr{E}$ (фиг. 12.9, $б$). Когда величина $\Delta\mathscr{E}$ очень мала, имеем

$$\Delta\mathscr{E} = \frac{\partial\mathscr{E}}{\partial\mathbf{k}} \cdot \boldsymbol{\Delta}(\mathbf{k}) = \left(\frac{\partial\mathscr{E}}{\partial\mathbf{k}}\right)_\perp \cdot \boldsymbol{\Delta}(\mathbf{k}). \tag{12.38}$$

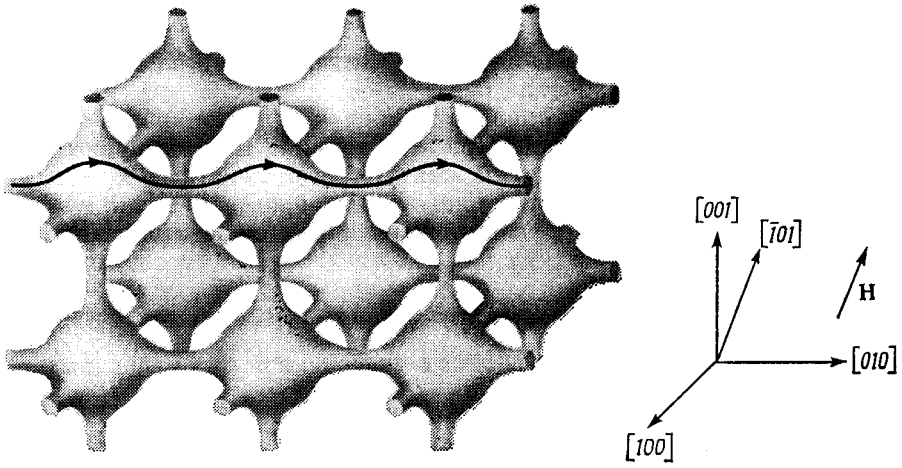
Далее, поскольку вектор $\partial\mathscr{E}/\partial\mathbf{k}$, перпендикулярен поверхности постоянной энергии, вектор $(\partial\mathscr{E}/\partial\mathbf{k})_\perp$ перпендикулярен орбите и, следовательно, параллелен вектору $\boldsymbol{\Delta}(\mathbf{k})$. Поэтому соотношение (12.38) можно заменить соотношением

$$\Delta\mathscr{E} = \left|\left(\frac{\partial\mathscr{E}}{\partial\mathbf{k}}\right)_\perp\right| \Delta(\mathbf{k}) \tag{12.39}$$

и записать выражение (12.37) в виде

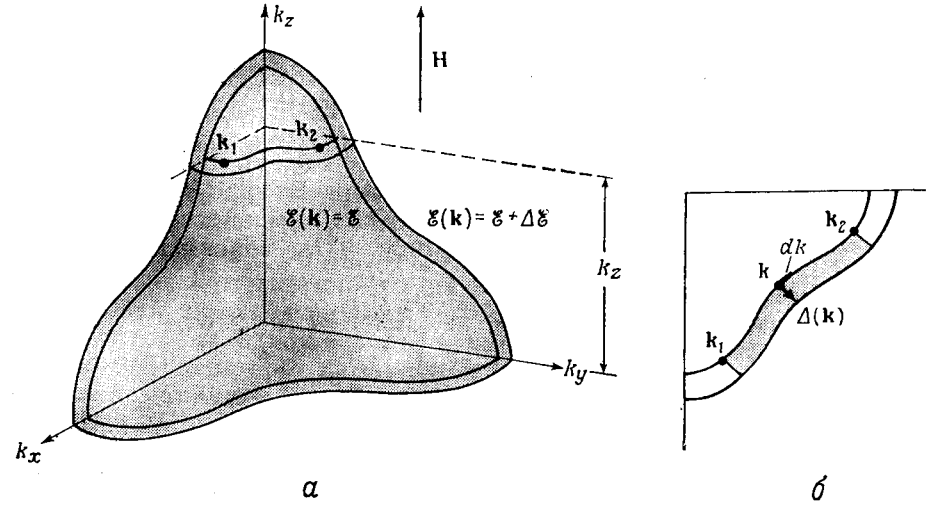
$$t_2 - t_1 = \frac{\hbar^2 c}{eH} \frac{1}{\Delta\mathscr{E}} \int_{\mathbf{k}_1}^{\mathbf{k}_2} \Delta(\mathbf{k})\, dk. \tag{12.40}$$

Интеграл в (12.40) равен площади участка плоскости, заключенного между двумя орбитами от точки $\mathbf{k}_1$ до точки $\mathbf{k}_2$ (см. фиг. 12.9). Следовательно, беря



Фиг. 12.8. Поверхность постоянной энергии с простой кубической симметрией, изображенная в схеме повторяющихся зон.

При соответствующем выборе направления магнитного поля, пересечение такой поверхности плоскостью дает открытые орбиты. Одна из таких орбит показана для магнитного поля, параллельного направлению [101]. Другой пример, относящийся к реальным металлам, приведен на стр. 292.



Фиг. 12.9. Изменение геометрии орбит (магнитное поле **H** направлено вдоль оси z).

а — участки двух орбит с одинаковым k_z, лежащие на поверхностях постоянной энергии $\mathcal{E}(\mathbf{k}) = \mathcal{E}$ и $\mathcal{E}(\mathbf{k}) = \mathcal{E} + \Delta\mathcal{E}$. Время пролета между точками $\mathbf{k}_1$ и $\mathbf{k}_2$ определяется выражением (12.41).

б — сечение участков орбит, изображенных на фиг. *а*, плоскостью, перпендикулярной вектору **H** и содержащей эти орбиты. Показаны элемент длины dk и вектор $\Delta(\mathbf{k})$. Площадь темной области равна $(\partial A_{1,2}/\partial\mathcal{E})\Delta\mathcal{E}$.

предел выражения (12.40) при $\Delta \mathscr{E} \to 0$, получаем

$$t_2 - t_1 = \frac{\hbar^2 c}{eH} \frac{\partial A_{1,2}}{\partial \mathscr{E}}, \tag{12.41}$$

где $\partial A_{1,2}/\partial \mathscr{E}$ — скорость изменения площади, заметаемой частью орбиты между точками $\mathbf{k}_1$ и $\mathbf{k}_2$ при увеличении $\mathscr{E}$.

Выражение (12.41) обычно приводят для случая, когда орбита представляет собой простую замкнутую кривую. При этом точки $\mathbf{k}_1$ и $\mathbf{k}_2$ выбирают так, чтобы получился один полный замкнутый контур (т. е. полагают $\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2$). Тогда величина $t_2 - t_1$ есть просто период движения по орбите T. Если A — площадь области в k-пространстве, которую окружает орбита в своей плоскости, то формула (12.41) дает [1])

$$T(\mathscr{E}, k_z) = \frac{\hbar^2 c}{eH} \frac{\partial}{\partial \mathscr{E}} A(\mathscr{E}, k_z). \tag{12.42}$$

Чтобы добиться большего сходства с выражением для свободных электронов, имеющим вид [2])

$$T = \frac{2\pi}{\omega_c} = \frac{2\pi mc}{eH}, \tag{12.43}$$

обычно вводят эффективную циклотронную массу $m^*(\mathscr{E}, k_z)$

$$m^*(\mathscr{E}, k_z) = \frac{\hbar^2}{2\pi} \frac{\partial A(\mathscr{E}, k_z)}{\partial \mathscr{E}}. \tag{12.44}$$

Подчеркнем, что эта эффективная масса не обязательно должна совпадать с другими эффективными массами, которые удобно вводить в других задачах, например с эффективной массой для теплоемкости. (См. задачу 2.)

ПОЛУКЛАССИЧЕСКОЕ ДВИЖЕНИЕ ВО ВЗАИМНО ПЕРПЕНДИКУЛЯРНЫХ ОДНОРОДНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ И МАГНИТНОМ ПОЛЯХ

Если помимо статического магнитного поля $\mathbf{H}$ присутствует постоянное электрическое поле $\mathbf{E}$, то в уравнении (12.35) для проекции орбиты в реальном пространстве на плоскость, перпендикулярную $\mathbf{H}$, появляется дополнительный член

$$\mathbf{r}_\perp(t) - \mathbf{r}_\perp(0) = -\frac{\hbar c}{eH} \hat{\mathbf{H}} \times [\mathbf{k}(t) - \mathbf{k}(0)] + \mathbf{w}t, \tag{12.45}$$

где

$$\mathbf{w} = c \frac{E}{H} (\hat{\mathbf{E}} \times \hat{\mathbf{H}}) \tag{12.46}$$

Поэтому нормальное к $\mathbf{H}$ движение в реальном пространстве представляет собой суперпозицию двух видов движения: а) движения по орбите, которая получается путем поворота и изменения масштаба орбиты в k-пространстве, как если бы имелось лишь магнитное поле, и б) равномерного дрейфа со скоростью $\mathbf{w}$[3]).

[1]) Величины A и T зависят от энергии $\mathscr{E}$ электрона на орбите и от выбора плоскости, который задается путем указания k_z, причем ось z направлена вдоль поля.

[2]) См. стр. 29 и формулу (1.18). Выражение (12.43) выведено из общего результата (12.42) в задаче 1.

[3]) Читатель, знакомый с теорией электромагнетизма, без труда поймет, что $\mathbf{w}$ представляет собой скорость системы отсчета, в которой электрическое поле равно нулю.

Чтобы определить вид орбиты в k-пространстве, заметим, что при взаимно перпендикулярных полях **E** и **H** уравнение движения (12.6б) можно записать в форме

$$\hbar\dot{\mathbf{k}} = -\frac{e}{c}\frac{1}{\hbar}\frac{\partial\bar{\mathscr{E}}}{\partial\mathbf{k}} \times \mathbf{H}, \tag{12.47}$$

где [1])

$$\bar{\mathscr{E}}(\mathbf{k}) = \mathscr{E}(\mathbf{k}) - \hbar\mathbf{k}\cdot\mathbf{w}. \tag{12.48}$$

Уравнение (12.47) имеет тот же вид, что и уравнение движения электрона в присутствии одного лишь магнитного поля, если считать, что зонная структура определяется функцией $\bar{\mathscr{E}}(\mathbf{k})$, а не $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ [ср. уравнение (12.33)]. Исходя из нашего анализа для этого случая, мы можем поэтому сделать вывод, что орбиты в k-пространстве определяются пересечением поверхностей постоянного значения $\bar{\mathscr{E}}$ с плоскостями, перпендикулярными магнитному полю.

Таким образом, мы получили явный способ геометрического построения полуклассических орбит для скрещенных магнитного и электрического полей.

ЭФФЕКТ ХОЛЛА В СИЛЬНЫХ ПОЛЯХ И МАГНЕТОСОПРОТИВЛЕНИЕ [2])

Продолжим рассмотрение ситуации со скрещенными электрическим и магнитным полями для случая, когда а) магнитное поле очень сильно (обычно 10^4 Гс и выше; конкретное физическое условие сильных полей зависит от зонной структуры и обсуждается ниже) и б) величина $\bar{\mathscr{E}}(\mathbf{k})$ лишь незначительно отличается от $\mathscr{E}(\mathbf{k})$. Второе предположение почти наверняка справедливо при выполнении первого из них, поскольку типичный волновой вектор **k** по порядку величины не превышает $1/a_0$. Следовательно,

$$\hbar\mathbf{k}\cdot\mathbf{w} < \frac{\hbar}{a_0}\,c\,\frac{E}{H} = \left(\frac{e^2}{a_0}\right)\left(\frac{eEa_0}{\hbar\omega_c}\right). \tag{12.49}$$

Учитывая, что eEa_0 в лучшем случае [3]) имеет порядок 10^{-10} эВ, а $\hbar\omega_c$ в поле напряженностью 10^4 Гс — порядок 10^{-4} эВ, величина $\hbar\mathbf{k}\cdot\mathbf{w}$ оказывается порядка 10^{-6} ридберг. Поскольку $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ обычно составляет десятые доли ридберга, видно, что $\bar{\mathscr{E}}(\mathbf{k})$ [см. (12.48)] и $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ действительно близки по величине.

Поведение тока, вызываемого электрическим полем, в пределе сильных магнитных полей оказывается совершенно различным в зависимости от того, а) лежат ли все занятые (или все незанятые) электронные уровни на замкнутых орбитах или же б) некоторые из занятых или незанятых уровней лежат на орбитах, которые не замкнуты, а имеют бесконечную протяженность, или «открыты» в k-пространстве. Поскольку величина $\bar{\mathscr{E}}(\mathbf{k})$ очень близка к $\mathscr{E}(\mathbf{k})$, будем предполагать, что, если одному из этих критериев удовлетворяют орбиты, определяемые величиной $\bar{\mathscr{E}}$, то ему же удовлетворяют и орбиты, определяемые величиной $\mathscr{E}$.

---

[1]) Для свободного электрона $\bar{\mathscr{E}}$ представляет собой просто его энергию в системе отсчета, движущейся со скоростью **w** (с точностью до не зависящей от k постоянной).

[2]) Применяя предыдущий анализ, относившийся к скрещенным полям, к теории эффекта Холла и магнетосопротивления, мы ограничиваемся рассмотрением геометрии, достаточно симметричной по отношению к осям кристалла, так что как поле Холла, так и приложенное электрическое поле перпендикулярны магнитному полю. Однако к аналогичным выводам можно прийти и в общем случае с помощью более сложных методов, обсуждаемых в гл. 13.

[3]) См. абзац, следующий за формулой (12.9). [Предполагается, что $e^2/a_0 \approx \hbar^2/ma_0^2$.— *Прим. ред.*]

Случай 1. Если все занятые (или все незанятые) орбиты замкнуты, то в качестве условия сильного поля выберем требование, чтобы за время между столкновениями электрон успевал совершить много оборотов по орбите. Для свободных электронов это сводится к условию $\omega_c\tau \gg 1$; будем считать, что в общем случае оно определяет требуемый порядок величины поля. Чтобы такое условие выполнялось, необходимы не только очень высокие поля (10^4 Гс и более), но и очень чистые монокристаллы при очень низких температурах, что обеспечивает большие времена релаксации. Ценою определенных усилий удается достигнуть значений $\omega_c\tau$ порядка 100 и выше.

Итак, пусть для любой орбиты, содержащей занятые уровни [1]), период T мал по сравнению со временем релаксации τ. Чтобы рассчитать плотность тока в момент времени $t = 0$, заметим [2]), что $\mathbf{j} = -ne\mathbf{v}$, где $\mathbf{v}$ представляет собой усредненную по всем занятым уровням среднюю скорость, приобретенную электроном за время после его последнего столкновения. Поскольку среднее время, прошедшее после последнего столкновения, есть τ, из (12.45) следует, что для отдельного электрона составляющая этой скорости, перпендикулярная магнитному полю, равна

$$\frac{\mathbf{r}_\perp(0) - \mathbf{r}_\perp(-\tau)}{\tau} = -\frac{\hbar c}{eH}\hat{\mathbf{H}} \times \frac{\mathbf{k}(0) - \mathbf{k}(-\tau)}{\tau} + \mathbf{w} \tag{12.50}$$

Поскольку все занятые орбиты замкнуты, величина $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k}(0) - \mathbf{k}(-\tau)$ меняется со временем в ограниченных пределах; следовательно, для достаточно больших τ дрейфовая скорость $\mathbf{w}$ дает основной вклад в (12.50), и мы получаем [3])

$$\lim_{\tau/T\to\infty} \mathbf{j}_\perp = -ne\mathbf{w} = -\frac{nec}{H}(\mathbf{E} \times \hat{\mathbf{H}}) \tag{12.51}$$

---

[1]) Для определенности будем считать, что на замкнутых орбитах лежат только *занятые* уровни. Если же на замкнутых орбитах лежат незанятые уровни, то, обращаясь к нашему рассмотрению дырок, можно утверждать, что анализ в сущности не изменится, лишь плотность тока теперь будет даваться выражением $\mathbf{j} = +n_h e\mathbf{v}$, где n_h — плотность дырок и $\mathbf{v}$ — усредненная по всем незанятым уровням средняя скорость, приобретаемая электроном за время τ.

[2]) См. формулу (1.4). Последующий анализ по своему духу очень близок к выводу Друде выражения для статической электропроводности (см. гл. 1). Мы будем рассчитывать вклад в ток от одной зоны, поскольку вклады от разных зон аддитивны.

[3]) Записывая предел сильных полей в такой форме, мы имеем в виду, что он соответствует большим τ при фиксированном H, но не большим H при фиксированном τ. Чтобы продемонстрировать, что в последнем случае возникает тот же самый главный член, или определить значение $\omega_c\tau$, при котором этот член становится преобладающим, необходимо провести несколько более глубокий анализ. Заметим прежде всего, что, если бы электрическое поле было равно нулю, то суммарный вклад в средний ток от члена в (12.50), пропорционального $\Delta\mathbf{k}$, обращался бы в нуль при усреднении по орбитам (поскольку при $\mathbf{E} = 0$ величины $\mathbf{j}$ и $\mathbf{w}$ должны быть равны нулю). При $\mathbf{E} \neq 0$ величина $\Delta\mathbf{k}$ уже не обращается в нуль при усреднении по орбитам, поскольку замена $\mathscr{E}$ на $\overline{\mathscr{E}}$ (12.48) смещает все орбиты в k-пространстве в одном общем направлении. Это легко видеть в случае свободных электронов, ибо, если $\mathscr{E}(\mathbf{k}) = \hbar^2k^2/2m$, то величина $\overline{\mathscr{E}}(\mathbf{k})$ с точностью до несущественной с точки зрения динамики аддитивной постоянной дается выражением $\overline{\mathscr{E}}(\mathbf{k}) = \hbar^2(\mathbf{k} - m\mathbf{w}/\hbar)^2/2m$. Следовательно, усредняя $\Delta\mathbf{k}$ по всем орбитам, мы получаем уже не нуль, а величину $m\mathbf{w}/\hbar$. Из (12.50) находим, что тогда вклад от $\Delta\mathbf{k}$ в среднюю скорость $\mathbf{v}$ при усреднении по орбитам равен $(mw/\hbar)(\hbar c/eH) \times (1/\tau) = w/(\omega_c\tau)$. Этот член меньше главного члена w в $\omega_c\tau$ раз. Поэтому предельное выражение (12.51) действительно становится справедливым, когда электроны между столкновениями совершают много оборотов по орбите. Для произвольной зонной структуры среднее от $\Delta\mathbf{k}$ имеет более сложный вид (например, оно может зависеть от конкретной орбиты), однако следует ожидать, что оценка, основанная на модели свободных электронов, будет давать правильный порядок величины, если заменить m подходящим образом определенной эффективной массой.

В случае, когда на замкнутых орбитах лежат только незанятые уровни, соответствующий результат таков [1]):

$$\lim_{\tau/T\to\infty} \mathbf{j}_\perp = + \frac{n_h ec}{H} (\mathbf{E} \times \hat{\mathbf{H}}). \tag{12.52}$$

Выражения (12.51) и (12.52) показывают, что в том случае, когда все орбиты замкнуты, отклоняющее действие силы Лоренца мешает электронам отбирать энергию от электрического поля и основной вклад в ток начинает давать постоянная дрейфовая скорость $\mathbf{w}$, перпендикулярная $\mathbf{E}$. Результат (12.51), (12.52) обычно формулируют, используя коэффициент Холла, определяемый [см. (1.15)] как частное от деления составляющей электрического поля, перпендикулярной току, на произведение магнитного поля и плотности тока. Если весь ток переносится электронами из одной зоны, для которой справедливы выражения (12.51) или (12.52), то для коэффициента Холла в сильных полях имеем просто [2])

$$R_\infty = -\frac{1}{nec} \text{ для электронов;} \quad R_\infty = +\frac{1}{n_h ec} \text{ для дырок.} \tag{12.53}$$

Это выражение совпадает с элементарным результатом (1.21), найденным нами в теории свободных электронов. Теперь он получен в гораздо более общем случае при условии, что а) все занятые (или все незанятые) орбиты замкнуты; б) поле настолько велико, что между столкновениями электрон совершает много оборотов по орбите; в) если замкнутыми оказываются незанятые орбиты, то носителями тока считаются дырки. Таким образом, полуклассическая теория может объяснить «аномальный» знак некоторых измеренных коэффициентов Холла [3]). Отметим также, что в рамках этой теории измеряемые значения коэффициентов Холла (для сильных полей) по-прежнему дают очень ценную информацию относительно плотности носителей тока.

Если в плотность тока дают вклад несколько зон, в каждой из которых имеются только замкнутые электронные (или дырочные) орбиты, то выражения (12.51) или (12.52) справедливы для каждой зоны по отдельности, а полная плотность тока в пределе сильных полей равна

$$\lim_{\tau/T\to\infty} \mathbf{j}_\perp = -\frac{n_{\text{eff}} ec}{H} (\mathbf{E} \times \hat{\mathbf{H}}), \tag{12.54}$$

где n_{eff} — полная плотность электронов минус полная плотность дырок. Коэффициент Холла в сильных полях равен

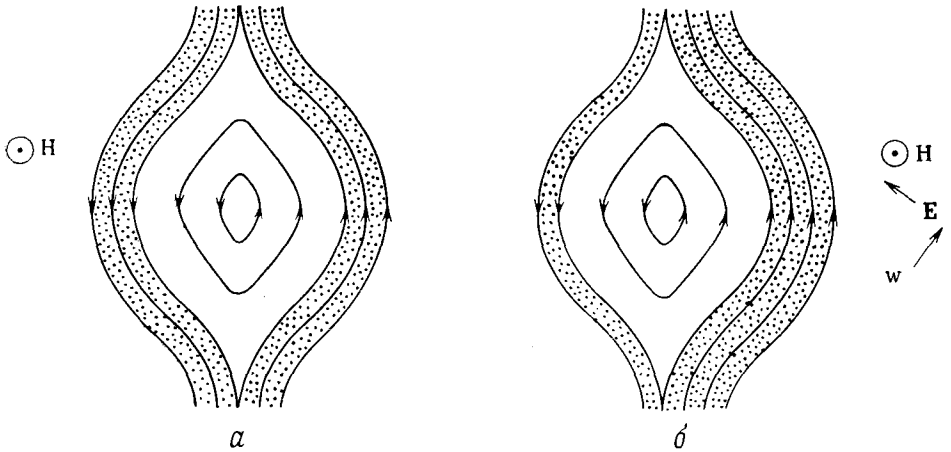
$$R_\infty = -\frac{1}{n_{\text{eff}} ec}. \tag{12.55}$$

Другие проблемы, возникающие при большом числе зон и, в частности, вопрос о том, как следует изменить формулу (12.55) при равных плотностях электронов

[1]) Поскольку результаты (12.51) и (12.52) совершенно различны, не может существовать такой зоны, в которой все орбиты (занятые и незанятые) замкнуты. Читателям, интересующимся топологией, мы предлагаем доказать это непосредственно, исходя из периодичности функции $\mathscr{E}(\mathbf{k})$.

[2]) Этот удивительно общий результат представляет собой всего лишь более компактный способ формулировки утверждения о том, что в пределе сильных полей основной вклад в ток дает дрейфовая скорость $\mathbf{w}$. Он справедлив в случае произвольной зонной структуры как раз по той причине, что в полуклассических уравнениях дрейфовая скорость $\mathbf{w}$ продолжает играть такую же фундаментальную роль, как и в теории свободных электронов. Он оказывается несправедливым (см. ниже), если некоторые электронные и дырочные орбиты являются открытыми — тогда $\mathbf{w}$ уже не дает основного вклада в ток в пределе сильных полей.

[3]) См. табл. 1.4, фиг. 1.4 и стр. 70.



Фиг. 12.10. Сечение поверхностей постоянной энергии плоскостью, перпендикулярной магнитному полю **H**; показаны занятые открытые (в областях с точками) и замкнутые (в светлых областях) орбиты.

В случае *а* электрическое поле отсутствует, и токи, переносимые по открытым орбитам в противоположных направлениях, взаимно сокращаются. В случае *б* имеется электрическое поле E, которое приводит в стационарном состоянии к раскомпенсации населенностей противоположно направленных открытых орбит, а следовательно, к появлению отличного от нуля суммарного тока. [Это следует из того, что при полуклассическом движении величина $\overline{\mathscr{E}}$ (12.48) сохраняется между столкновениями.

и дырок (в так называемых «компенсированных» металлах), мы рассматриваем в задаче 4 [1]).

Можно также убедиться (см. задачу 5), что в том случае, когда ток переносится электронами, принадлежащими одной зоне с замкнутыми электронными (или дырочными) орбитами, поперечное магнетосопротивление (см. стр. 28) в пределе сильных полей стремится к постоянному, не зависящему от поля значению («насыщается») [2]). *Это связано с тем, что поправки к плотностям тока* в пределе сильных полей меньше предельных значений (12.51) и (12.52), отличаясь от них множителем порядка $(\omega_c\tau)^{-1}$. Случай многих зон разобран в задаче 4, где показано, что, если в каждой зоне все электронные или дырочные орбиты замкнуты, то магнетосопротивление также стремится к насыщению. Исключение составляют лишь скомпенсированные металлы, для которых оно неограниченно возрастает с увеличением магнитного поля.

Случай 2. Полученные выше результаты кардинально изменяются в ситуации, когда имеется хотя бы одна зона, в которой часть занятых и часть незанятых орбит незамкнуты. *Именно так обстоит дело, если по крайней мере* некоторые орбиты с энергией Ферми оказываются открытыми неограниченными кривыми (см. фиг. 12.8). Под действием магнитного поля электроны на таких орбитах уже не будут совершать периодическое движение в направлении электрического поля, как в случае замкнутых орбит. Следовательно, таким электронам магнитное поле уже не препятствует приобретать энергию от ускоряющего электрического поля. Если неограниченная орбита простирается в направлении $\hat{\mathbf{n}}$ реального пространства, то следует ожидать появления вклада в ток,

---

[1]) Формула (12.55) справедлива, если поверхности Ферми во всех зонах замкнутые.— *Прим. ред.*

[2]) В теории свободных электронов магнетосопротивление не зависит от напряженности магнитного поля (стр. 30).

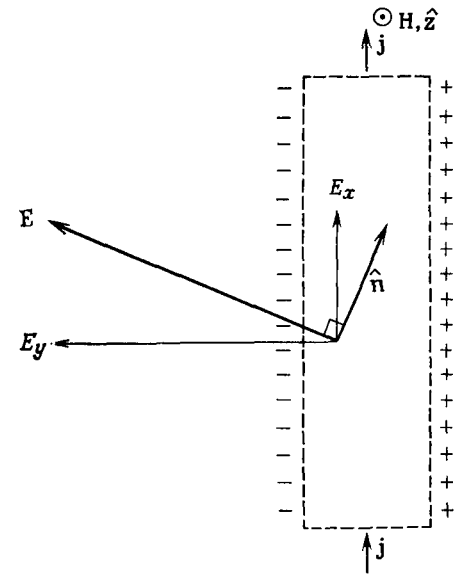
не исчезающего в пределе сильного поля. Эта составляющая тока направлена вдоль $\hat{\mathbf{n}}$ и пропорциональна проекции $\mathbf{E}$ на $\hat{\mathbf{n}}$:

$$\mathbf{j} = \sigma'^{(0)}\hat{\mathbf{n}}(\hat{\mathbf{n}}\cdot\mathbf{E}) + \sigma^{(1)}\cdot\mathbf{E}, \qquad \begin{matrix}\sigma^{(0)} \to \text{const} & H \to \infty,\\ \sigma^{(1)} \to 0 & H \to \infty.\end{matrix} \tag{12.56}$$

Такое предположение подтверждается полуклассическими уравнениями движения. Изменение со временем волнового вектора ($\Delta\mathbf{k}$) электрона, который после столкновения оказался на открытой орбите, не ограничено, а растет со скоростью, пропорциональной H [1]). Это приводит к вкладу в среднюю скорость (12.50), который в пределе сильных полей не зависит от напряженности магнитного поля и направлен вдоль открытой орбиты в реальном пространстве [2]).

Выражение (12.56) для сильных полей радикально отличается от выражений (12.51) или (12.52), относящихся к носителям, все орбиты которых замкнуты. В результате в пределе сильных полей коэффициент Холла уже не имеет простого вида (12.53). Кроме того, вывод о насыщении магнетосопротивления в сильных полях теперь также несправедлив — на практике именно неограниченный рост магнетосопротивления дает указание на то, что на поверхности Ферми могут лежать открытые орбиты.

Чтобы понять роль предельного поведения (12.56) для магнетосопротивления в сильных полях, рассмотрим эксперимент (фиг. 12.11), в котором направление тока (определяемое геометрией образца) не совпадает с направлением $\hat{\mathbf{n}}$ открытой орбиты в реальном пространстве. В силу соотношения (12.56) это возможно в пределе сильных полей только в том случае, если проекция электрического поля на $\hat{\mathbf{n}}$, т. е. $\mathbf{E}\cdot\hat{\mathbf{n}}$ обра-



Фиг. 12.11. Схематическое изображение тока $\mathbf{j}$ в проводнике, перпендикулярном магнитному полю $\mathbf{H}$, в случае, когда в реальном пространстве в направлении $\hat{\mathbf{n}}$, перпендикулярном полю, лежит открытая орбита.

В пределе сильных полей полное электрическое поле $\mathbf{E}$ становится перпендикулярным $\hat{\mathbf{n}}$. Поскольку компонента E_x, параллельная $\mathbf{j}$, определяется приложенной разностью потенциалов, изменение направления $\mathbf{E}$ связано с появлением поперечного поля E_y, обусловленного накоплением заряда на поверхностях образца. Поэтому угол Холла (угол между $\mathbf{j}$ и $\mathbf{E}$) является дополнительным к углу между $\mathbf{j}$ и направлением открытой орбиты. Следовательно (в отличие от случая свободных электронов, см. стр. 31), в пределе сильных полей он не стремится к 90°.

[1]) Поскольку скорость поперечного движения по орбите пропорциональна H [см. (12.47)].

[2]) Заметим, что при $\mathbf{E} = 0$ этот вклад должен давать нуль при усреднении по всем орбитам (поскольку $\mathbf{j}$ и $\mathbf{w}$ равны нулю); следовательно, должны существовать противоположно направленные открытые орбиты, вклады которых взаимно уничтожаются. В присутствии электрического поля, однако, возрастает населенность орбит, направленных так, что на них электроны отбирают энергию от поля, и падает населенность орбит, на которых электроны теряют энергию (фиг. 12.10). Разность населенностей пропорциональна проекции дрейфовой скорости $\mathbf{w}$ на направление орбиты в k-пространстве или же, эквивалентно, пропорциональна проекции $\mathbf{E}$ на направление орбиты в реальном пространстве. Этим обусловливается зависимость от $\hat{\mathbf{n}}\cdot\mathbf{E}$ в формуле (12.56).

щается в нуль [1]). Поэтому электрическое поле имеет вид (см. фиг. 12.11)

$$\mathbf{E} = E^{(0)}\hat{\mathbf{n}}' + E^{(1)}\hat{\mathbf{n}}, \tag{12.57}$$

где $\hat{\mathbf{n}}'$ — единичный вектор, перпендикулярный $\hat{\mathbf{n}}$ и $\hat{\mathbf{H}}$ ($\hat{\mathbf{n}}' = \hat{\mathbf{n}} \times \hat{\mathbf{H}}$), $E^{(0)}$ не зависит от H в пределе сильных полей, а $E^{(1)}$ стремится к нулю при $H \to \infty$.

Магнетосопротивление есть отношение проекции $\mathbf{E}$ вдоль $\mathbf{j}$ к j:

$$\rho = \frac{\mathbf{E}\cdot\hat{\mathbf{j}}}{j}. \tag{12.58}$$

Если ток не параллелен направлению $\hat{\mathbf{n}}$ открытой орбиты, то в пределе сильных полей отсюда следует

$$\rho = \left(\frac{E^{(0)}}{j}\right)\mathbf{n}'\cdot\hat{\mathbf{j}} \tag{12.59}$$

Чтобы найти $E^{(0)}/j$, мы вначале подставляем электрическое поле (12.57) в соотношение (12.56) между полем и током и определяем главный член в $\mathbf{j}$ в пределе сильных полей

$$\mathbf{j} = \sigma^{(0)}\hat{\mathbf{n}}E^{(1)} + \boldsymbol{\sigma}^{(1)}\cdot\hat{\mathbf{n}}'E^{(0)}. \tag{12.60}$$

Поскольку вектор $\hat{\mathbf{n}}'$ перпендикулярен $\hat{\mathbf{n}}$, имеем

$$\hat{\mathbf{n}}'\cdot\mathbf{j} = E^{(0)}\hat{\mathbf{n}}'\cdot\boldsymbol{\sigma}^{(1)}\cdot\hat{\mathbf{n}}' \tag{12.61}$$

или

$$\frac{E^{(0)}}{j} = \frac{\hat{\mathbf{n}}'\cdot\hat{\mathbf{j}}}{\hat{\mathbf{n}}'\cdot\boldsymbol{\sigma}^{(1)}\cdot\hat{\mathbf{n}}'} \tag{12.62}$$

Подставляя этот результат в (12.59), получаем, что в пределе сильных полей основной член в магнетосопротивлении имеет вид

$$\rho = \frac{(\hat{\mathbf{n}}'\cdot\hat{\mathbf{j}})^2}{\hat{\mathbf{n}}'\cdot\boldsymbol{\sigma}^{(1)}\cdot\hat{\mathbf{n}}'}. \tag{12.63}$$

Поскольку $\sigma^{(1)}$ обращается в нуль в пределе сильных полей, найденное магнетосопротивление неограниченно возрастает с ростом поля и пропорционально квадрату синуса угла между током и направлением открытой орбиты в реальном пространстве.

Таким образом, полуклассическая модель дает объяснение еще одного противоречия теории свободных электронов. Она предлагает два возможных механизма [2]), благодаря которым с увеличением магнитного поля может происходить неограниченный рост магнетосопротивления.

Мы откладываем до гл. 15 обсуждение конкретных примеров того, как эти предсказания согласуются с поведением реальных металлов, и переходим к изложению более систематического метода расчета кинетических коэффициентов в полуклассической модели.

ЗАДАЧИ

1. Для свободных электронов $\mathscr{E}(\mathbf{k}) = \hbar^2k^2/2m$. Вычислите $\partial A(\mathscr{E}, \mathbf{k}_z)/\partial\mathscr{E}$ и покажите, что общее выражение (12.42) для периода движения в магнитном поле приводит к результату (12.43) для свободных электронов.

2. Для электронов вблизи минимума (или максимума) зоны $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ имеет вид

$$\mathscr{E}(\mathbf{k}) = \text{const} + \frac{\hbar^2}{2}(\mathbf{k}-\mathbf{k}_0)\cdot\mathbf{M}^{-1}\cdot(\mathbf{k}-\mathbf{k}_0), \tag{12.64}$$

---

[1]) В эксперименте (см. фиг. 12.11) задается лишь компонента $\mathbf{E}$ вдоль $\mathbf{j}$. Однако в стационарном состоянии появляется также перпендикулярное к $\mathbf{j}$ поле Холла (см. стр. 28), которое делает возможным обращение в нуль величины $\mathbf{E}\cdot\hat{\mathbf{n}}$ в пределе сильных полей.

[2]) Это открытые орбиты или компенсация (задача 4). В теории свободных электронов магнетосопротивление не зависит от поля.

где матрица M не зависит от $\mathbf{k}$. (Электроны в полупроводниках почти всегда рассматривают в этом приближении.)

а) Вычислите по формуле (12.44) циклотронную эффективную массу и покажите, что она не зависит от $\mathscr{E}$ и k_z и дается выражением

$$m^* = \left(\frac{|\mathsf{M}|}{\mathsf{M}_{zz}}\right)^{1/2} \quad \text{(циклотронная эффективная масса)}, \tag{12.65}$$

где $|\mathsf{M}|$ — детерминант матрицы M.

б) Вычислите электронную удельную теплоемкость (2.80) для зонной структуры (12.64) и, сравнив ее с соответствующим результатом для свободных электронов, покажите, что для удельной теплоемкости эффективную массу (см. стр. 62) можно определить выражением

$$m^* = |\mathsf{M}|^{1/3} \text{ (эффективная масса для теплоемкости)}. \tag{12.66}$$

3. Если $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ имеет вид (12.64), то полуклассические уравнения движения линейны и поэтому легко решаются.

а) Обобщите анализ, проведенный в гл. 1, и покажите, что для подобных электронов статическая электропроводность равна

$$\sigma = ne^2\tau\mathsf{M}^{-1}. \tag{12.67}$$

б) Заново выведите выражение (12.65) для циклотронной эффективной массы. Для этого получите в явном виде зависящее от времени решение уравнения (12.31)

$$\mathsf{M}\cdot\frac{d\mathbf{v}}{dt} = -e\left(\mathbf{E}+\frac{\mathbf{v}}{c}\times\mathbf{H}\right). \tag{12.68}$$

и учтите, что угловая частота связана с m^* соотношением $\omega = eH/m^*c$.

4. Выражение (1.19) теории свободных электронов для тока, вызываемого электрическим полем, которое перпендикулярно постоянному магнитному полю, можно записать в виде

$$\mathbf{E} = \rho\cdot\mathbf{j}, \tag{12.69}$$

где тензор удельного сопротивления ρ есть

$$\rho = \begin{pmatrix} \rho & -RH \\ RH & \rho \end{pmatrix}. \tag{12.70}$$

[Из определений (1.14) и (1.15) следует, что ρ — магнетосопротивление, а R — коэффициент Холла.]

а) Рассмотрите металл с несколькими частично заполненными зонами, в каждой из которых вызываемый ток связан с полем соотношением $\mathbf{E}_n = \rho_n\mathbf{j}_n$, где ρ_n имеет вид (12.70)[1])

$$\rho_n = \begin{pmatrix} \rho_n & -R_nH \\ R_nH & \rho_n \end{pmatrix}. \tag{12.71}$$

Покажите, что полный ток определяется уравнением $\mathbf{E} = \rho\cdot\mathbf{j}$, где

$$\rho = \left(\sum\rho_n^{-1}\right)^{-1}. \tag{12.72}$$

б) Покажите, что, если имеется только две зоны, то коэффициент Холла и магнетосопротивление описываются выражениями

$$R = \frac{R_1\rho_2^2 + R_2\rho_1^2 + R_1R_2(R_1+R_2)H^2}{(\rho_1+\rho_2)^2 + (R_1+R_2)^2H^2}, \tag{12.73}$$

$$\rho = \frac{\rho_1\rho_2(\rho_1+\rho_2) + (\rho_1R_2^2 + \rho_2R_1^2)H^2}{(\rho_1+\rho_2)^2 + (R_1+R_2)^2H^2}. \tag{12.74}$$

Обратите внимание на то, что здесь возникла явная зависимость от напряженности магнитного поля, даже если R_i и ρ_i от него не зависят (как для свободных электронов).

---

[1]) Для справедливости формулы (12.71) в общем случае не требуется, чтобы в каждой из зон зависимость $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ была похожа на соответствующую зависимость для свободных электронов, необходимо лишь, чтобы магнитное поле было направлено вдоль оси достаточно высокой симметрии.

в) Выведите непосредственно из выражения (12.73) выражение (12.55) для коэффициента Холла в сильных полях, когда обе зоны имеют замкнутые орбиты; обсудите предельное поведение в сильных полях для случая $n_{\text{eff}} = 0$ (т. е. для скомпенсированного двухзонного металла). Покажите, что в этом случае магнетосопротивление возрастает как H^2 с ростом поля.

5. Поскольку поправка к результату (12.51) в пределе сильных полей пропорциональна $1/H^2$, в общем случае выражение для тока, обусловленного в электронной зоной с замкнутыми орбитами, имеет вид

$$\mathbf{j} = -\frac{nec}{H}(\mathbf{E} \times \hat{\mathbf{H}}) + \boldsymbol{\sigma}^{(1)} \cdot \mathbf{E}, \tag{12.75}$$

где

$$\lim_{H \to \infty} H^2 \boldsymbol{\sigma}^{(1)} < \infty. \tag{12.76}$$

Покажите, что магнетосопротивление в сильном поле описывается выражением

$$\rho = \frac{1}{(nec)^2} \lim_{H \to \infty} H^2 \sigma^{(1)}_{yy}, \tag{12.77}$$

где ось y перпендикулярна магнитному полю и направлению тока. Заметим, что магнетосопротивление *насыщается* [это следует из (12.76)].

6. Справедливость полуклассического результата $\mathbf{k}(t) = \mathbf{k}(0) - e\mathbf{E}t/\hbar$ для электрона в постоянном поле в значительной мере подтверждается следующей теоремой (которая также служит полезным исходным пунктом в строгой теории электрического пробоя).

Рассмотрим зависящее от времени уравнение Шредингера для электрона в периодическом потенциале $U(\mathbf{r})$ и постоянном электрическом поле:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\mathbf{r}) + e\mathbf{E} \cdot \mathbf{r} \right] \psi = H\psi. \tag{12.78}$$

Пусть в момент $t = 0$ функция $\psi(\mathbf{r}, 0)$ является линейной комбинацией блоховских функций, которые все имеют одинаковый волновой вектор $\mathbf{k}$. Тогда в момент времени t функция $\psi(\mathbf{r}, t)$ будет линейной комбинацией[1]) блоховских функций, имеющих волновой вектор $\mathbf{k} - e\mathbf{E}t/\hbar$.

Докажите эту теорему; при этом воспользуйтесь тем обстоятельством, что формальным решением уравнения Шредингера является функция

$$\psi(\mathbf{r}, t) = e^{-iHt/\hbar} \psi(\mathbf{r}, 0), \tag{12.79}$$

и выразите предполагаемое свойство начального уровня и доказываемое свойство конечного уровня, используя поведение волновой функции при трансляциях на векторы решетки Бравэ.

7. а) Какие уровни окружает орбита на фиг. 12.7 — занятые или незанятые?
б) Какие уровни окружают замкнутые орбиты на фиг. 12.10 — занятые или незанятые?

ЛИТЕРАТУРА

1. *Zak J.*, Phys. Rev., **168**, 686 (1968).
2. *Chambers R. G.*, Proc. Roy. Soc., **89**, 695 (1966).
3. *Brillouin L.*, Wave Propagation in Periodic Structures, Dover, New York, 1953. (Имеется перевод франц. издания: *Бриллюэн Л.* Распространение волн в периодических структурах. — М.: ИЛ, 1959.)
4*. *Лифшиц И. М., Азбель М. Я., Каганов М. И.* Электронная теория металлов. — М.: Наука, 1971.

---

[1]) Вопреки этой теореме полуклассическая теория электронов в постоянном электрическом поле не точна — коэффициенты в суперпозиции блоховских функций в общем случае зависят от времени; с этим связана возможность межзонных переходов.

ГЛАВА 13

ПОЛУКЛАССИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ПРОВОДИМОСТИ В МЕТАЛЛАХ

ПРИБЛИЖЕНИЕ ВРЕМЕНИ РЕЛАКСАЦИИ
ОБЩИЙ ВИД НЕРАВНОВЕСНОЙ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
СТАТИЧЕСКАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ
ВЫСОКОЧАСТОТНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ
ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ
ПРОВОДИМОСТЬ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Рассмотрение эффектов электронной проводимости в гл. 1, 2 и 12 носило довольно качественный характер и часто было упрощенным в силу конкретных свойств того или иного исследуемого случая. В настоящей главе мы описываем более систематический метод расчета проводимости, который можно применять для произвольного полуклассического движения в присутствии зависящих от времени и пространственных координат внешних полей и градиентов температуры. Физические предположения, на которых базируется наш анализ, не являются ни более строгими, ни более изощренными, чем в гл. 12,— мы лишь даем им более точную формулировку. Однако предлагаемый метод расчета токов с использованием этих фундаментальных физических предположений носит теперь более общий и систематический характер. Кроме того, его структура такова, что позволяет легко проводить сравнение с более строгими теориями (гл. 16).

В этой главе при описании проводимости мы будем пользоваться неравновесной функцией распределения $g_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$, определяемой таким образом, что величина $g_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)\, d\mathbf{r}d\mathbf{k}/4\pi^3$ равна числу электронов в n-й зоне в момент t в элементе объема полуклассического фазового пространства $d\mathbf{r}d\mathbf{k}$ с центром в точке $\mathbf{r}$, $\mathbf{k}$. В равновесии g сводится к фермиевской функции

$$g_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) \equiv f(\mathscr{E}_n(\mathbf{k})),$$
$$f(\mathscr{E}) = \frac{1}{e^{(\mathscr{E}-\mu)/k_BT}+1}, \tag{13.1}$$

но в присутствии внешних полей и (или) градиентов температуры она имеет иной вид.

В настоящей главе будет получено замкнутое выражение для функции g. При его выводе мы а) предполагаем, что между столкновениями движение электронов определяется полуклассическими уравнениями (12.6), и б) пользуемся простым методом рассмотрения столкновений (известным как «приближение времени релаксации»), который вкладывает точное содержание в качественные утверждения о характере столкновений, сделанные в предыдущих главах. Затем неравновесная функция распределения используется для расчета электрических токов и потоков тепла в ряде интересных случаев, не исследованных в гл. 12.

ПРИБЛИЖЕНИЕ ВРЕМЕНИ РЕЛАКСАЦИИ

Мы сохраняем основные черты нашего общего представления о столкновениях, описанного в гл. 1, но теперь сформулируем их более точно в виде совокупности предположений, называемых «приближением времени релаксации». Мы продолжаем считать, что за бесконечно малый интервал времени dt вероятность столкновения электрона равна dt/τ, но учитываем теперь возможность того, что частота столкновений зависит от пространственных координат, волнового вектора и номера зоны электрона: $\tau = \tau_n(\mathbf{r}, \mathbf{k})$. Столкновения приближают систему электронов к локальному термодинамическому равновесию; это отражено в следующих дополнительных предположениях.

1. Распределение электронов через некоторое время после столкновений не зависит от вида неравновесной функции распределения $g_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$ непосредственно перед столкновениями.

2. Если электроны в области вблизи точки $\mathbf{r}$ имеют равновесное распределение, отвечающее локальной температуре $T(\mathbf{r})$ [1]),

$$g_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) = g_n^0(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \frac{1}{e^{(\mathscr{E}_n(\mathbf{k}) - \mu(\mathbf{r}))/k_B T(\mathbf{r})} + 1}, \tag{13.2}$$

то столкновения не изменят формы функции распределения.

Предположение 1 означает, что всякая информация о неравновесном состоянии, которую несут электроны, полностью теряется в результате столкновений. Подобное предположение почти наверняка преувеличивает эффективность столкновений в восстановлении равновесия (см. гл. 16).

Предположение 2 есть наиболее простой способ учета того, что именно благодаря столкновениям поддерживается термодинамическое равновесие, соответствующее локальной температуре, требуемой условиями эксперимента [2]).

Два этих предположения полностью определяют вид функции распределения $dg_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$, описывающей те электроны, которые испытали столкновение вблизи точки $\mathbf{r}$ в промежуток времени от t до $t + dt$. В соответствии с первым предположением dg не может зависеть от конкретного вида полной неравновесной функции распределения $g_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$. Поэтому достаточно найти dg при каком-то одном виде функции g. Проще всего это сделать, когда g описывается выражением (13.2) для локального равновесия, поскольку, согласно второму предположению, столкновения не меняют вида функции g. Мы знаем, однако, что за время dt доля $dt/\tau_n(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ всех электронов из зоны n с волновым вектором $\mathbf{k}$ и координатой $\mathbf{r}$ испытывает столкновения, которые *изменяют* их номер зоны и (или) волновой вектор. Если, несмотря на это, выражение (13.2) должно оставаться неизменным, то распределение тех электронов, которые в результате столкновения *приходят* в зону n с волновым вектором $\mathbf{k}$ за тот же интервал

---

[1]) Единственный рассматриваемый нами случай, когда локально-равновесное распределение отлично от однородного равновесного распределения (13.1) (с постоянными T и μ),— это измерение теплопроводности, при котором путем соответствующего подключения источников и (или) стоков тепла мы устанавливаем изменяющуюся в пространстве температуру $T(\mathbf{r})$. В этом случае, поскольку плотность электронов n должна оставаться постоянной (для сохранения электрической нейтральности), химический потенциал также должен зависеть от пространственных координат, чтобы выполнялось условие $\mu(\mathbf{r}) = \mu_{\text{eq}}(n, T(\mathbf{r}))$. Вообще говоря, локальная температура и химический потенциал могут зависеть не только от координат, но и от времени. См., например, задачу 4 в конце этой главы и задачу 1, п. «б» в гл. 16.

[2]) Более фундаментальная теория должна доказывать, что столкновения играют такую роль, а не предполагать это.

времени, должно полностью компенсировать потери. Поэтому

$$dg_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) = \frac{dt}{\tau_n(\mathbf{r}, \mathbf{k})} g_n^0(\mathbf{r}, \mathbf{k}). \tag{13.3}$$

Уравнение (13.3) есть точная математическая формулировка приближения времени релаксации [1]).

С помощью этих предположений можно рассчитать неравновесную функцию распределения в присутствии внешних полей и градиентов температуры [2]).

ВЫЧИСЛЕНИЕ НЕРАВНОВЕСНОЙ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Рассмотрим группу электронов в n-й зоне, которые находятся в момент времени t в элементе объема $d\mathbf{r}d\mathbf{k}$ около точки $\mathbf{r}$, $\mathbf{k}$. Число электронов в этой группе выражается через функцию распределения:

$$dN = g_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) \frac{d\mathbf{r}\, d\mathbf{k}}{4\pi^3}. \tag{13.4}$$

Мы можем найти это число, группируя электроны по времени их последнего столкновения. Пусть $\mathbf{r}_n(t')$, $\mathbf{k}_n(t')$ — решение полуклассических уравнений движения для n-й зоны, которое при $t' = t$ проходит через точку $\mathbf{r}$, $\mathbf{k}$:

$$\mathbf{r}_n(t) = \mathbf{r}, \qquad \mathbf{k}_n(t) = \mathbf{k}. \tag{13.5}$$

Предположим, что в момент t электрон находился в элементе объема $d\mathbf{r}d\mathbf{k}$ около точки $\mathbf{r}$, $\mathbf{k}$, а его *последнее* столкновение до момента t произошло в интервале времени от t' до $t' + dt'$. Тогда в результате столкновения электрон должен оказаться в элементе объема фазового пространства $d\mathbf{r}'d\mathbf{k}'$ с центром в точке $\mathbf{r}_n(t')$, $\mathbf{k}_n(t')$, поскольку после момента t' его движение полностью определяется уравнениями движения, которые должны привести его в момент t в точку $\mathbf{r}$, $\mathbf{k}$. Согласно приближению времени релаксации (13.3), полное число электронов, приходящих после столкновения в точке $\mathbf{r}_n(t')$, $\mathbf{k}_n(t')$ в элемент объема $d\mathbf{r}'d\mathbf{k}'$ за время от t' до $t' + dt'$, равно

$$\frac{dt'}{\tau_n(\mathbf{r}_n(t'), \mathbf{k}_n(t'))} g_n^0(\mathbf{r}_n(t'), \mathbf{k}_n(t')) \frac{d\mathbf{r}d\mathbf{k}}{4\pi^3}. \tag{13.6}$$

Мы воспользовались здесь теоремой Лиувилля [3]) и произвели замену

$$d\mathbf{r}'d\mathbf{k}' = d\mathbf{r}d\mathbf{k}. \tag{13.7}$$

Из этих электронов лишь относительное число $P_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t; t')$ (рассчитываемое ниже) действительно «проживет» в течение интервала времени от t' до t, не испытав при этом никаких дополнительных столкновений. Поэтому, чтобы найти dN, нужно умножить (13.6) на эту вероятность и просуммировать по всевозможным временам t' последнего столкновения перед моментом t:

$$dN = \frac{d\mathbf{r}\, d\mathbf{k}}{4\pi^3} \int_{-\infty}^{t} \frac{dt' g_n^0(\mathbf{r}_n(t'), \mathbf{k}_n(t'))\, P_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t; t')}{\tau_n(\mathbf{r}_n(t'), \mathbf{k}_n(t'))}. \tag{13.8}$$

---

[1]) В гл. 16 мы вновь критически рассмотрим приближение времени релаксации и сравним его с более строгими теориями столкновений.

[2]) Обратите внимание на то, насколько различную роль играют поля и градиенты температуры. Первые определяют движение электронов в промежутке между столкновениями, а вторые — форму функции распределения электронов после столкновения (13.3).

[3]) Эта теорема утверждает, что полуклассические уравнения движения сохраняют объемы в rk-пространстве. Она доказана в приложении 3.

Сравнивая (13.8) с выражением (13.4), получаем

$$g_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) = \int_{-\infty}^{t} \frac{dt' g_n^0(\mathbf{r}_n(t'), \mathbf{k}_n(t'))\, P_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t; t')}{\tau_n(\mathbf{r}_n(t'), \mathbf{k}_n(t'))}. \tag{13.9}$$

Выражение (13.9) выглядит довольно громоздко, поскольку мы указываем в явном виде, что функция распределения относится к n-й зоне и вычисляется в точке $\mathbf{r}$, $\mathbf{k}$, а также что зависимость подынтегрального выражения от t' определяется значениями g_n^0 и τ_n в точке $\mathbf{r}_n(t')$, $\mathbf{k}_n(t')$ на полуклассической траектории, проходящей в момент t через точку $\mathbf{r}$, $\mathbf{k}$. Чтобы не затемнять смысл проводимых ниже простых преобразований формулы (13.9), будем пользоваться пока сокращенными обозначениями, в которых номер зоны n, точка $\mathbf{r}$, $\mathbf{k}$ и траектория $\mathbf{r}_n$, $\mathbf{k}_n$ считаются заданными и не указываются явно. Тогда

$$\begin{gathered} g_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) \to g(t), \quad g_n^0(\mathbf{r}_n(t'), \mathbf{k}_n(t')) \to g^0(t'), \\ \tau_n(\mathbf{r}_n(t'), \mathbf{k}_n(t')) \to \tau(t'), \qquad P_n(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t; t') \to P(t, t') \end{gathered} \tag{13.10}$$

и выражение (13.9) можно записать в виде [1])

$$\boxed{g(t) = \int_{-\infty}^{t} \frac{dt'}{\tau(t')} g^0(t')\, P(t, t').} \tag{13.11}$$

Необходимо отметить простую структуру формулы (13.11). Электроны в данном элементе фазового объема в момент t сгруппированы по времени их последнего столкновения. Число электронов, испытавших последнее столкновение в интервале от t' до $t' + dt'$, равно произведению двух величин:

1. *Полного* числа электронов, которые, испытав столкновение в интервале времени от t' до $t' + dt'$, движутся таким образом, что, если им не помешают последующие столкновения, то к моменту t они достигнут заданного элемента объема фазового пространства. Это число определяется приближением времени релаксации (13.3).

2. Относительного числа $P(t, t')$ тех из указанных в п. 1 электронов, которые «доживут» от t' до t, не испытав новых столкновений.

Остается рассчитать $P(t, t')$, т. е. относительное число электронов в зоне n, которые движутся по траектории, проходящей в момент t через $\mathbf{r}$, $\mathbf{k}$, не испытывая столкновений в промежуток времени от t' до t. Относительное число электронов, «доживших» от t' до t, меньше относительного числа электронов, «доживших» от $t' + dt'$ до t, отличаясь от последнего множителем $[1 - dt'/\tau(t')]$, который учитывает вероятность столкновения электрона за время между t' и $t' + dt'$. Поэтому

$$P(t, t') = P(t, t' + dt') \left[1 - \frac{dt'}{\tau(t')}\right]. \tag{13.12}$$

В пределе $dt' \to 0$, отсюда получаем дифференциальное уравнение

$$\frac{\partial}{\partial t'} P(t, t') = \frac{P(t, t')}{\tau(t')}. \tag{13.13}$$

При граничном условии

$$P(t, t) = 1 \tag{13.14}$$

решение уравнения (13.13) имеет вид

$$P(t, t') = \exp\left(-\int_{t'}^{t} \frac{d\bar{t}}{\tau(\bar{t})}\right). \tag{13.15}$$

[1]) Этот результат и метод его получения связаны с именем Чамберса [1].

Воспользовавшись уравнением (13.13), функцию распределения (13.11) можно записать в виде

$$g(t) = \int\limits_{-\infty}^{t} dt'\, g^0(t') \frac{\partial}{\partial t'} P(t, t'). \tag{13.16}$$

Удобно проинтегрировать выражение (13.16) по частям, используя граничное условие (13.14) и физическое условие, заключающееся в том, что никакой электрон не может «прожить» бесконечно долго без столкновений: $P(t, -\infty) = 0$. В результате получаем

$$\boxed{g(t) = g^0(t) - \int\limits_{-\infty}^{t} dt' P(t, t') \frac{d}{dt'} g^0(t').} \tag{13.17}$$

Таким образом, мы представили функцию распределения в виде суммы локально-равновесного распределения и поправочного члена.

Чтобы найти производную по времени от функции g^0, заметим [см. (13.10) и (13.2)], что она зависит от времени только через $\mathscr{E}_n(\mathbf{k}_n(t'))$, $T(\mathbf{r}_n(t'))$ и $\mu(\mathbf{r}_n(t'))$, поэтому [1])

$$\frac{dg^0(t')}{dt'} = \frac{\partial g^0}{\partial \mathscr{E}_n} \frac{\partial \mathscr{E}_n}{\partial \mathbf{k}} \cdot \frac{d\mathbf{k}_n}{dt'} + \frac{\partial g^0}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} \cdot \frac{d\mathbf{r}_n}{dt'} + \frac{\partial g^0}{\partial \mu} \frac{\partial \mu}{\partial \mathbf{r}} \cdot \frac{d\mathbf{r}_n}{dt'}. \tag{13.18}$$

Воспользовавшись полуклассическими уравнениями движения (12.6), чтобы исключить $d\mathbf{r}_n/dt'$ и $d\mathbf{k}_n/dt'$ из выражения (13.18), мы можем записать выражение (13.17) в форме

$$g(t) = g^0 + \int\limits_{-\infty}^{t} dt' P(t, t') \left[\left(-\frac{\partial f}{\partial \mathscr{E}} \right) \mathbf{v} \cdot \left(-e\mathbf{E} - \nabla\mu - \left(\frac{\mathscr{E} - \mu}{T} \right) \nabla T \right) \right], \tag{13.19}$$

где f — фермиевская функция (13.1) (взятая при локальных температуре и химическом потенциале) и все величины в квадратных скобках [2]) зависят от t' через их аргументы $\mathbf{r}_n(t')$ и $\mathbf{k}_n(t')$.

УПРОЩЕНИЕ НЕРАВНОВЕСНОЙ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В ЧАСТНЫХ СЛУЧАЯХ

Уравнение (13.19) дает полуклассическую функцию распределения в приближении времени релаксации при очень широких условиях и поэтому применимо к большому числу задач. Во многих случаях, однако, учет конкретной ситуации позволяет провести дальнейшие упрощения.

1. ***Слабые электрические поля и градиенты температуры.*** Как уже отмечалось в гл. 1, электрические поля и градиенты температуры в металлах почти всегда достаточно слабы, чтобы расчет вызываемых ими

---

[1]) Если бы нас интересовали случаи, когда локальные температура и химический потенциал явно зависят от времени, то к (13.18) следовало бы добавить члены с $\partial T/\partial t$ и $\partial\mu/\partial t$. Соответствующий пример дан в задаче 4.

[2]) Заметим, что магнитное поле $\mathbf{H}$ не входит явно в выражение (13.19), поскольку сила Лоренца перпендикулярна скорости $\mathbf{v}$. [(Конечно, оно проявляется в нем косвенно, через зависимость от времени величин $\mathbf{r}_n(t')$ и $\mathbf{k}_n(t')$.]

токов можно было проводить в линейном приближении [1]). Поскольку второе слагаемое в выражении (13.19) уже представляет собой линейную функцию [2]) от $\mathbf{E}$ и ∇T, зависимость подынтегрального выражения от t' можно вычислять при нулевом электрическом поле и постоянной температуре T.

2. ***Пространственно-однородные электромагнитные поля и градиенты температуры и не зависящие от пространственных координат времена релаксации.***[3]) В этом случае все подынтегральное выражение в (13.19) не зависит от $\mathbf{r}_n(t')$. Зависимость от t' (помимо возможной явной зависимости $\mathbf{E}$ и T от времени) возникает только за счет величины $\mathbf{k}_n(t')$, которая будет функцией времени в присутствии магнитного поля. Поскольку фермиевская функция f зависит от $\mathbf{k}$ только через энергию $\mathscr{E}_n(\mathbf{k})$, сохраняющуюся в магнитном поле, вся зависимость от t' в подынтегральном выражении содержится в величинах $P(t, t')$, $\mathbf{v}(\mathbf{k}_n(t'))$, а также в $\mathbf{E}$ и T (если они зависят от времени).

3. ***Время релаксации, зависящее от энергии.*** Если τ зависит от волнового вектора только через энергию $\mathscr{E}_n(\mathbf{k})$, то, поскольку энергия $\mathscr{E}_n(\mathbf{k})$ сохраняется в магнитном поле, $\tau(t')$ не будет зависеть от t' и выражение (13.15) принимает вид

$$P(t, t') = e^{-(t-t')/\tau_n(\mathbf{k})}. \tag{13.20}$$

Для анизотропных систем время релаксации τ может зависеть от $\mathbf{k}$ не только через $\mathscr{E}_n(\mathbf{k})$. Однако, когда характер рассеяния электронов действительно существенно зависит от волнового вектора, справедливость приближения времени релаксации становится в целом сомнительной (см. гл. 16). Поэтому большинство расчетов в приближении времени релаксации проводится с использованием этого упрощающего предположения; часто даже считают время τ постоянной величиной, не зависящей от энергии. Поскольку функция распределения (13.19) содержит множитель $\partial f/\partial \mathscr{E}$, который фактически отличен от нуля только внутри интервала $O(k_B T)$ вокруг энергии Ферми, в металлах важна зависимость $\tau(\mathscr{E})$ лишь в малой окрестности $\mathscr{E}_F$.

При выполнении этих условий мы можем записать (13.19) в виде

$$g(\mathbf{k}, t) = g^0(\mathbf{k}) + \int\limits_{-\infty}^{} dt' e^{-(t-t')/\tau(\mathscr{E}(\mathbf{k}))} \left(-\frac{\partial f}{\partial \mathscr{E}}\right) \mathbf{v}(\mathbf{k}(t')) \cdot \Big[-e\mathbf{E}(t') - \nabla\mu(t') - \frac{\mathscr{E}(\mathbf{k}) - \mu}{T} \nabla T(t')\Big], \tag{13.21}$$

---

[1]) Линеаризацию можно обосновать исходя непосредственно из выражения (13.19). Прежде всего, вероятность того, что за данный интервал времени до момента t электрон не испытает столкновений, становится пренебрежимо малой, когда длительность этого интервала гораздо больше τ. Следовательно, только времена t порядка τ дают существенный вклад в интеграл в выражении (13.19). Однако (см. стр. 227) за такое время электрическое поле изменяет вектор $\mathbf{k}$ электрона на величину, которая пренебрежимо мала по сравнению с размерами зоны Бриллюэна. Отсюда непосредственно следует, что зависимость от $\mathbf{E}$ всех членов в (13.19) очень слаба. Аналогично можно обосновать линеаризацию по градиенту температуры, если изменение температуры на длине свободного пробега пренебрежимо мало по сравнению с температурой металла в целом. Однако линеаризацию по магнитному полю проводить нельзя, поскольку в металлах вполне можно создать такие сильные магнитные поля, что за время релаксации электрон будет проходить расстояние в k-пространстве, сравнимое с размерами зоны Бриллюэна.

[2]) Химический потенциал меняется в пространстве лишь за счет изменения температуры (см. примечание 1 на стр. 246), поэтому $\nabla\mu$ имеет тот же порядок, что и ∇T.

[3]) Иногда желательно считать, что τ зависит от пространственных координат, например, чтобы учесть неоднородное распределение примесей, эффекты рассеяния вблизи поверхности и т. п

где по-прежнему опущен номер зоны n, но опять указана в явном виде зависимость от $\mathbf{k}$ и t [1]).

В заключение главы приведем примеры применения формулы (13.21) к ряду интересных случаев.

СТАТИЧЕСКАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

Если $\mathbf{H} = 0$, то $\mathbf{k}(t')$ в выражении (13.21) есть просто $\mathbf{k}$ и для постоянных во времени $\mathbf{E}$ и ∇T интегрирование проводится элементарно. При постоянной в пространстве температуре получаем

$$g(\mathbf{k}) = g^0(\mathbf{k}) - e\mathbf{E}\cdot\mathbf{v}(\mathbf{k})\,\tau(\mathscr{E}(\mathbf{k}))\left(-\frac{\partial f}{\partial \mathscr{E}}\right). \tag{13.22}$$

Число электронов на единицу объема в элементе объема $d\mathbf{k}$ равно $g(\mathbf{k})\,d\mathbf{k}/4\pi^3$, поэтому вклад одной зоны в плотность тока равен [2])

$$\mathbf{j} = -e\int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3}\,\mathbf{v}(\mathbf{k})\,g. \tag{13.23}$$

Такой вклад в плотность тока дает каждая частично заполненная зона; полная плотность тока равна сумме вкладов от всех зон. С учетом (13.22) и (13.23) ее можно записать в виде $\mathbf{j} = \sigma\mathbf{E}$, где тензор проводимости σ представляет собой сумму выражений для отдельных зон [3]):

$$\sigma = \sum_n \sigma^{(n)}, \tag{13.24}$$

$$\sigma^{(n)} = e^2\int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3}\,\tau_n(\mathscr{E}_n(\mathbf{k}))\,\mathbf{v}_n(\mathbf{k})\,\mathbf{v}_n(\mathbf{k})\left(-\frac{\partial f}{\partial \mathscr{E}}\right)_{\mathscr{E}=\mathscr{E}_n(\mathbf{k})}. \tag{13.25}$$

Отметим следующие важные свойства проводимости:

1. ***Анизотропия.*** В теории свободных электронов ток $\mathbf{j}$ параллелен $\mathbf{E}$, т. е. тензор σ диагонален: $\sigma_{\mu\nu} = \sigma\delta_{\mu\nu}$. Для произвольной кристаллической структуры ток $\mathbf{j}$ не обязательно параллелен $\mathbf{E}$ и проводимость представляет собой тензор. В кристалле с кубической симметрией, однако, ток $\mathbf{j}$ остается параллельным $\mathbf{E}$, так как, если оси x, y и z направить по кубическим осям, то $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz}$. Кроме того, если бы поле в направлении x вызвало ток в направлении y, то, воспользовавшись кубической симметрией, можно было бы показать, что такой же ток должен возникнуть и в противоположном направлении $-y$. Единственная непротиворечивая возможность — равенство этого тока нулю, поэтому компонента σ_{xy} должна быть равна нулю (а с нею в силу симметрии и все другие недиагональные компоненты). Следовательно, в кристаллах с кубической симметрией $\sigma_{\mu\nu} = \sigma\delta_{\mu\nu}$.

2. ***Инертность заполненных зон.*** Производная от фермиевской функции фактически отлична от нуля, лишь когда $\mathscr{E}$ лежит в интервале шириной k_BT вблизи $\mathscr{E}_F$. Поэтому в соответствии с общим рассмотрением, проведенным на стр. 224—227, заполненные зоны не дают вклада в проводимость.

3. ***Эквивалентность описаний в терминах электронов и дырок в металлах.*** В металле при $T = 0$ проводимость (13.25) можно

---

[1]) Величина $\mathbf{k}(t')$ есть решение полуклассического уравнения движения для зоны n при постоянном магнитном поле $\mathbf{H}$, т. е. $\mathbf{k}(t') = \mathbf{k}$ при $t' = t$.

[2]) Здесь и далее в этой главе считается, что интегрирование по $\mathbf{k}$ проводится по одной элементарной ячейке, если специально не указана иная область.

[3]) Поскольку в равновесии ток отсутствует, основное слагаемое g^0 в функции распределения не дает вклада в выражение (13.23). Мы пользуемся тензорными обозначениями, в которых $\mathsf{A} = \mathbf{bc}$ означает $A_{\mu\nu} = b_\mu c_\nu$.

рассчитать [1]) с точностью до членов порядка $(k_BT/\mathscr{E}_F)^2$. Тогда $(-\partial f/\partial\mathscr{E}) = \delta(\mathscr{E}-\mathscr{E}_F)$ и время релаксации можно взять при $\mathscr{E}=\mathscr{E}_F$ и вынести из-под знака интеграла. Кроме того, поскольку [2])

$$\mathbf{v}(\mathbf{k})\left(-\frac{\partial f}{\partial\mathscr{E}}\right)_{\mathscr{E}=\mathscr{E}_n(\mathbf{k})} = -\frac{1}{\hbar}\frac{\partial}{\partial\mathbf{k}} f(\mathscr{E}(\mathbf{k})), \tag{13.26}$$

мы можем проделать интегрирование по частям; в результате получаем [3])

$$\sigma = e^2\tau(\mathscr{E}_F)\int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3\hbar}\frac{\partial}{\partial\mathbf{k}}\mathbf{v}(\mathbf{k}) f(\mathscr{E}(\mathbf{k})) = e^2\tau(\mathscr{E}_F) \int\limits_{\text{(По заполн. уровням)}} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3}\mathsf{M}^{-1}(\mathbf{k}). \tag{13.27}$$

Поскольку $\mathsf{M}^{-1}(\mathbf{k})$ есть производная от периодической функции, интеграл от нее по полной элементарной ячейке должен обращаться в нуль [4]). Следовательно, можно записать (13.27) в иной форме:

$$\sigma = e^2\tau(\mathscr{E}_F) \int\limits_{\text{(По незаполн. уровням)}} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3}(-\mathsf{M}^{-1}(\mathbf{k})). \tag{13.28}$$

Сравнивая эти два выражения, мы видим, что вклад в ток можно связать и с незанятыми уровнями, если изменить знак тензора эффективной массы. Такой результат был получен уже из проведенного нами исследования «дырок» на стр. 228—232; мы повторили его, чтобы подчеркнуть, что он возникает и при более формальном анализе.

4. ***Переход к результату для свободных электронов.*** Если $\mathsf{M}^{-1}_{\mu\nu} = (1/m^*)\,\delta_{\mu\nu}$ и не зависит от $\mathbf{k}$ для всех занятых уровней в зоне, то выражение (13.27) переходит в результат Друде (1.6):

$$\sigma_{\mu\nu} = \frac{ne^2\tau}{m^*}\delta_{\mu\nu}, \tag{13.29}$$

куда входит эффективная масса m^*. Если $\mathsf{M}^{-1}_{\mu\nu} = -(1/m^*)\,\delta_{\mu\nu}$ и не зависит от $\mathbf{k}$ для всех незанятых уровней [5]), то выражение (13.28) принимает вид

$$\sigma_{\mu\nu} = \frac{n_he^2\tau}{m^*}\delta_{\mu\nu}, \tag{13.30}$$

где n_h — число незанятых уровней в единице объема. Таким образом, проводимость для этой зоны описывается выражением Друде, в котором m нужно заменить эффективной массой m^* и плотность электронов — плотностью дырок.

ВЫСОКОЧАСТОТНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

Если электрическое поле не постоянно, а меняется со временем по закону

$$\mathbf{E}(t) = \mathrm{Re}\,[\mathbf{E}(\omega)\,e^{-i\omega t}], \tag{13.31}$$

то выражение для проводимости с использованием формулы (13.21) выводится так же, как и в статическом случае; отличие заключается лишь в том, что

---

[1]) См. приложение В.

[2]) Мы вновь не указываем явно номер зоны. Приводимые ниже формулы дают проводимость твердого тела, у которого имеется лишь одна зона с носителями тока. Если есть несколько таких зон, то, чтобы найти полную проводимость, необходимо просуммировать по n.

[3]) См. приложение И.

[4]) Это следует из тождества (И.1) приложения И; если принять одну из периодических функций равной единице. Тензор эффективной массы $\mathsf{M}^{-1}(\mathbf{k})$ определяется выражением (12.29).

[5]) Поскольку в точке максимума зоны тензор массы представляет собой отрицательно определенную величину, эффективная масса m^* будет положительной. Соотношение между объемами в k-пространстве и плотностями частиц обсуждалось на стр. 48.

в подынтегральном выражении появится дополнительный множитель $e^{-i\omega t}$. В результате имеем

$$\mathbf{j}(t) = \mathrm{Re}\,[\mathbf{j}(\omega)\, e^{-i\omega t}], \tag{13.32}$$

где

$$\mathbf{j}(\omega) = \boldsymbol{\sigma}(\omega)\cdot\mathbf{E}(\omega), \quad \boldsymbol{\sigma}(\omega) = \sum_n \boldsymbol{\sigma}^{(n)}(\omega) \tag{13.33}$$

и

$$\boldsymbol{\sigma}^{(n)}(\omega) = e^2 \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \frac{\mathbf{v}_n(\mathbf{k})\,\mathbf{v}_n(\mathbf{k})\,(-\partial f/\partial \mathscr{E})_{\mathscr{E}=\mathscr{E}_n(\mathbf{k})}}{[1/\tau_n(\mathscr{E}_n(\mathbf{k}))] - i\omega}. \tag{13.34}$$

Следовательно, как и в случае свободных электронов [формула (1.29)], высокочастотная проводимость равна статической проводимости, поделенной на $1 - i\omega\tau$, но теперь мы должны допустить возможность различия времен релаксации для разных зон [1]).

Выражение (13.34) позволяет осуществить простую непосредственную проверку справедливости полуклассической модели в пределе $\omega\tau \gg 1$, в котором оно принимает вид

$$\boldsymbol{\sigma}^{(n)}(\omega) = -\frac{e^2}{i\omega} \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \mathbf{v}_n(\mathbf{k})\,\mathbf{v}_n(\mathbf{k}) \left(-\frac{\partial f}{\partial \mathscr{E}}\right)_{\mathscr{E}=\mathscr{E}_n(\mathbf{k})}, \tag{13.35}$$

что эквивалентно выражению (как показано на примере статического случая)

$$\sigma_{\mu\nu}^{(n)}(\omega) = -\frac{e^2}{i\omega} \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} f(\mathscr{E}_n(\mathbf{k})) \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \mathscr{E}_n(\mathbf{k})}{\partial k_\mu\, \partial k_\nu}. \tag{13.36}$$

Формула (13.36) определяет (в линейном по электрическому полю приближении) ток, создаваемый полем в отсутствие столкновений, так как можно считать, что предел больших $\omega\tau$ соответствует пределу $\tau \to \infty$ при фиксированной частоте ω. Однако в отсутствие столкновений нетрудно точно [2]) квантовомеханически рассчитать изменение блоховских волновых функций, вызываемое электрическим полем в линейном порядке по полю. Зная эти волновые функции, можно вычислить среднее значение оператора тока в линейном порядке по полю. В результате мы получим полное квантовомеханическое выражение для $\boldsymbol{\sigma}(\omega)$, которое не основывается на приближениях полуклассической модели. Такой расчет является стандартной задачей на применение первого порядка теории возмущений, зависящих от времени. Из-за его громоздкости мы приведем здесь лишь конечный результат [3]):

$$\sigma_{\mu\nu}^{(n)}(\omega) = -\frac{e^2}{i\omega} \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} f(\mathscr{E}_n(\mathbf{k})) \frac{1}{\hbar^2} \left[\frac{\hbar^2}{m}\delta_{\mu\nu} - \right.$$
$$\left. - \frac{\hbar^4}{m^2} \sum_{n' \neq n} \left(\frac{\langle n\mathbf{k}\,|\,\nabla_\mu\,|\,n'\mathbf{k}\rangle\langle n'\mathbf{k}\,|\,\nabla_\nu\,|\,n\mathbf{k}\rangle}{\hbar\omega + \mathscr{E}_n(\mathbf{k}) - \mathscr{E}_{n'}(\mathbf{k})} + \frac{\langle n\mathbf{k}\,|\,\nabla_\nu\,|\,n'\mathbf{k}\rangle\langle n'\mathbf{k}\,|\,\nabla_\mu\,|\,n\mathbf{k}\rangle}{-\hbar\omega + \mathscr{E}_n(\mathbf{k}) - \mathscr{E}_{n'}(\mathbf{k})} \right) \right]. \tag{13.37}$$

В общем случае это выражение сильно отличается от выражения (13.36). Если, однако, энергия $\hbar\omega$ мала по сравнению с шириной запрещенной зоны для всех занятых уровней, то в знаменателях выражения (13.37) можно пренебречь частотами, и величина в квадратных скобках переходит в выражение для $\partial^2 \mathscr{E}_n(\mathbf{k})/\partial k_\mu \partial k_\nu$, полученное в приложении Д [см. (Д.11)]. Тогда форму-

---

[1]) Для металлов можно считать величину $\tau_n(\mathscr{E})$ внутри каждой зоны равной $\tau_n(\mathscr{E}_F)$; ошибка при этом пренебрежимо мала.

[2]) В приближении независимых электронов.

[3]) Здесь используются те же обозначения матричных элементов оператора градиента, что и в приложении Д.

ла (13.37) сводится к полуклассическому результату (13.36); это подтверждает высказанное в гл. 12 утверждение о том, что полуклассический анализ справедлив при условии $\hbar\omega \ll \mathscr{E}_{\text{gap}}$ [см. (12.10)] [1]).

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ

В гл. 1 и 2 мы описывали плотность потока тепла аналогично плотности электрического тока, учитывая лишь, что в этом случае переносится тепловая энергия, а не электрический заряд. Теперь мы можем дать более точное определение потока тепла.

Рассмотрим малую заданную область твердого тела, в которой температура фактически постоянна. Скорость, с которой в данной области изменяется количество тепла, равна скорости изменения энтропии электронов в ней, умноженной на температуру ($dQ = TdS$). Поэтому [2]) плотность потока тепла $\mathbf{j}^q$ равна произведению температуры на плотность потока энтропии $\mathbf{j}^s$:

$$\mathbf{j}^q = T\mathbf{j}^s. \tag{13.38}$$

Поскольку объем области постоянен, изменение заключенной в ней энтропии связано с изменением внутренней энергии и числа электронов термодинамическим тождеством

$$TdS = dU - \mu dN. \tag{13.39}$$

Для плотностей потоков оно дает

$$T\mathbf{j}^s = \mathbf{j}^{\mathscr{E}} - \mu\mathbf{j}^n, \tag{13.40}$$

где плотности потока энергии и числа электронов определяются выражениями [3])

$$\begin{Bmatrix} \mathbf{j}^{\mathscr{E}} \\ \mathbf{j}^n \end{Bmatrix} = \sum_n \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \begin{Bmatrix} \mathscr{E}_n(\mathbf{k}) \\ 1 \end{Bmatrix} \mathbf{v}_n(\mathbf{k})\, g_n(\mathbf{k}). \tag{13.41}$$

---

[1]) Пока величина $\hbar\omega$ остается достаточно малой, чтобы знаменатели в (13.37) не обращались в нуль, более общий результат дает лишь количественные поправки к полуклассическому приближению, которые можно, например, представить в виде ряда по степеням $\hbar\omega/\mathscr{E}_{\text{gap}}$. Однако, когда энергия $\hbar\omega$ столь велика, что знаменатели обращаются в нуль (т. е. когда энергии фотона достаточно, чтобы вызвать межзонный переход), полуклассический результат становится несправедливым и качественно. Действительно, при подробном выводе выражения (13.37) предполагается, что когда обращение знаменателя в нуль приводит к особенности, это выражение следует понимать в смысле предела при стремлении ω в комплексной плоскости сверху к действительной оси. (Когда знаменатели не обращаются в нуль, результат не зависит от бесконечно малой мнимой части, которую может иметь ω.) Это приводит к появлению действительной части у проводимости и обусловливает механизм поглощения в отсутствие столкновений, который не может быть получен в полуклассической модели. Упомянутая дополнительная действительная часть важна для понимания свойств металлов на оптических частотах (см. гл. 15), когда межзонные переходы играют определяющую роль.

[2]) Предполагается, что энтропия в этой области изменяется лишь за счет того, что ее вносят или уносят электроны. Энтропия может также производиться внутри области в результате столкновений. Однако можно показать, что производство энтропии при наличии внешнего электрического поля и градиента температуры есть эффект второго порядка (типичный пример — джоулев нагрев или «потери I^2R») и им можно пренебречь в линейной теории.

[3]) Заметим, что по форме они совпадают с выражением для плотности электрического тока, но теперь каждый электрон «несет» не свой заряд ($-e$), а энергию $\mathscr{E}_n(\mathbf{k})$ или свое «число» (т. е. единицу). Заметим также, что поток числа электронов равен электрическому току, деленому на заряд: $j = -ej^n$. (Не следует путать здесь верхний индекс n, указывающий, что j^n есть плотность потока числа электронов, с номером зоны n.)

Подставляя (13.41) в (13.40), находим плотность потока тепла [1])

$$\mathbf{j}^q = \sum_n \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} [\mathscr{E}_n(\mathbf{k}) - \mu]\, \mathbf{v}_n(\mathbf{k})\, g_n(\mathbf{k}). \tag{13.42}$$

Входящая в формулу (13.42) функция распределения g дается выражением (13.21), вычисляемым для $\mathbf{H} = 0$ при наличии постоянного электрического поля и градиента температуры [2])

$$g(\mathbf{k}) = g^0(\mathbf{k}) + \tau(\mathscr{E}(\mathbf{k}))\left(-\frac{\partial f}{\partial \mathscr{E}}\right)\mathbf{v}(\mathbf{k})\left[-e\mathscr{E} + \frac{\mathscr{E}(\mathbf{k}) - \mu}{T}(-\nabla T)\right], \tag{13.43}$$

где

$$\mathscr{E} = \mathbf{E} + \frac{\nabla\mu}{e}. \tag{13.44}$$

Исходя из этой функции распределения, можно построить плотность электрического тока (13.23) и плотность потока тепла (13.42):

$$\begin{aligned} \mathbf{j} &= \mathsf{L}^{11}\mathscr{E} + \mathsf{L}^{12}(-\nabla T), \\ \mathbf{j}^q &= \mathsf{L}^{21}\mathscr{E} + \mathsf{L}^{22}(-\nabla T), \end{aligned} \tag{13.45}$$

где матрицы L^{ij} выражаются [3]) через величины $\mathfrak{L}^{(\alpha)}$:

$$\mathfrak{L}^{(\alpha)} = e^2 \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3}\left(-\frac{\partial f}{\partial \mathscr{E}}\right)\tau(\mathscr{E}(\mathbf{k}))\,\mathbf{v}(\mathbf{k})\,\mathbf{v}(\mathbf{k})\,(\mathscr{E}(\mathbf{k}) - \mu)^\alpha \tag{13.46}$$

посредством соотношений

$$\begin{aligned} \mathsf{L}^{11} &= \mathfrak{L}^{(0)}, \\ \mathsf{L}^{21} &= T\mathsf{L}^{12} = -\frac{1}{e}\mathfrak{L}^{(1)}, \\ \mathsf{L}^{22} &= \frac{1}{e^2 T}\mathfrak{L}^{(2)}. \end{aligned} \tag{13.47}$$

Полученные выражения приобретают более простой вид, если определить величину [4])

$$\sigma(\mathscr{E}) = e^2\tau(\mathscr{E}) \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3}\,\delta(\mathscr{E} - \mathscr{E}(\mathbf{k}))\,\mathbf{v}(\mathbf{k})\,\mathbf{v}(\mathbf{k}). \tag{13.48}$$

Тогда

$$\mathfrak{L}^{(\alpha)} = \int d\mathscr{E}\left(-\frac{\partial f}{\partial \mathscr{E}}\right)(\mathscr{E} - \mu)^\alpha\,\sigma(\mathscr{E}). \tag{13.49}$$

Для вычисления величины (13.49) в металлах можно воспользоваться тем, что производная $(-\partial f/\partial \mathscr{E})$ пренебрежимо мала всюду, кроме малой окрестно-

---

[1]) Обычно теплопроводность измеряют в отсутствие электрического тока, поэтому часто можно считать поток тепла равным потоку энергии (как мы и поступали в гл. 1). Однако если в проводнике одновременно существуют поток тепла и поток электрического заряда (как в рассматриваемом ниже эффекте Пельтье), то необходимо пользоваться формулой (13.42).

[2]) Объяснение того, почему в общем случае градиент температуры вызывает электрическое поле, можно найти на стр. 38—39.

[3]) Чтобы по возможности упростить обозначения, последующие результаты приведены для случая, когда все носители лежат в одной зоне и номер этой зоны не указывается. В случае многих зон каждую из матриц L следует заменить на суммы таких матриц по всем частично заполненным зонам. Это обобщение не сказывается на справедливости закона Видемана — Франца, но может сделать более сложной структуру выражения для термо-э. д. с.

[4]) В металлах $(-\partial f/\partial \mathscr{E}) = \delta(\mathscr{E} - \mathscr{E}_F)$ с точностью до членов порядка $(k_B T/\mathscr{E}_F)^2$, поэтому использованное обозначение должно напоминать, что статическая проводимость металла (13.25) есть $\sigma(\mathscr{E}_F)$.

сти шириной $O(k_BT)$ вблизи точки $\mu \approx \mathscr{E}_F$. Поскольку подынтегральные выражения в $\mathfrak{I}^{(1)}$ и $\mathfrak{I}^{(2)}$ содержат множители, которые обращаются в нуль при $\mathscr{E} = \mu$, для их вычисления следует учитывать первую температурную поправку в разложении Зоммерфельда [1]). Проделав это, с точностью до членов порядка $(k_BT/\mathscr{E}_F)^2$ получаем

$$\mathsf{L}^{11} = \sigma(\mathscr{E}_F) = \sigma, \tag{13.50}$$

$$\mathsf{L}^{21} = T\mathsf{L}^{12} = -\frac{\pi^2}{3e}(k_BT)^2\sigma', \tag{13.51}$$

$$\mathsf{L}^{22} = \frac{\pi^2}{3}\frac{k_B^2T}{e^2}\sigma, \tag{13.52}$$

где

$$\sigma' = \frac{\partial}{\partial\mathscr{E}}\sigma(\mathscr{E})\,|_{\mathscr{E}=\mathscr{E}_F}. \tag{13.53}$$

Формулы (13.45) и (13.50) — (13.53) служат основными результатами теории электронных термоэлектрических эффектов. Они остаются в силе и в том случае, когда имеется несколько частично заполненных зон — необходимо лишь считать $\sigma_{ij}(\mathscr{E})$ суммой выражений (13.48), взятой по *всем* частично заполненным зонам

Чтобы получить отсюда выражение для теплопроводности, заметим, что оно связывает между собой поток тепла и градиент температуры в условиях, когда отсутствует электрический ток (как обсуждалось в гл. 1). Первое из соотношений (13.45) показывает, что при равенстве нулю электрического тока справедливо соотношение

$$\mathscr{E} = -(\mathsf{L}^{11})^{-1}\mathsf{L}^{12}(-\nabla T). \tag{13.54}$$

Подставляя (13.54) во второе из соотношений (13.45), находим

$$\mathbf{j}^q = \mathsf{K}(-\nabla T), \tag{13.55}$$

где тензор теплопроводности K определяется выражением

$$\mathsf{K} = \mathsf{L}^{22} - \mathsf{L}^{21}(\mathsf{L}^{11})^{-1}\mathsf{L}^{12}. \tag{13.56}$$

Из выражений (13.50) — (13.52) с учетом того, что σ' обычно имеет порядок $\sigma/\mathscr{E}_F$, следует, что в металлах первое слагаемое в (13.56) превышает второе примерно в $(\mathscr{E}_F/k_BT)^2$ раз. Поэтому

$$\mathsf{K} = \mathsf{L}^{22} + O(k_BT/\mathscr{E}_F)^2. \tag{13.57}$$

Именно этот результат мы получили бы, если бы пренебрегли с самого начала термоэлектрическим полем [т. е. слагаемым $\mathsf{L}^{1}\mathscr{E}^{1}$ в (13.45)]. Подчеркнем, что он справедлив только для вырожденной фермиевской статистики. В полупроводниках выражение (13.57) плохо аппроксимирует точный результат (13.56).

Вычисляя величину (13.57) с использованием формулы (13.52), получаем

$$\mathsf{K} = \frac{\pi^2}{3}\left(\frac{k_B}{e}\right)^2 T\sigma. \tag{13.58}$$

Это — не что иное, как закон Видемана — Франца [см. (2.93)] с гораздо более широкой областью применимости. Для произвольной зонной структуры каждая компонента тензора теплопроводности пропорциональна соответствующей

---

[1]) См. приложение В или формулу (2.70) на стр. 59.

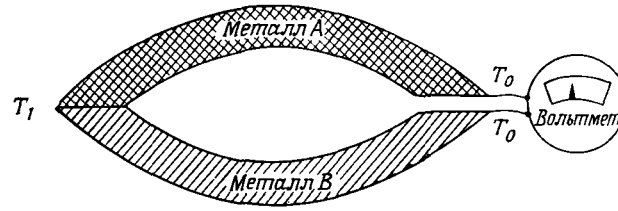
компоненте тензора электропроводности, причем коэффициент пропорциональности универсален и равен $\pi^2 k_B^2 T/3e^2$. Следовательно, этот замечательный эмпирический закон, установленный более ста лет назад, почти в неизменном виде получается во все более тонких теоретических моделях.

Однако радуясь тому, что полуклассическая модель сохраняет этот красивый результат, мы не должны забывать, что наблюдаются и отклонения от закона Видемана — Франца [1]). В гл. 16 мы увидим, что они связаны с несправедливостью приближения времени релаксации, а не с неприменимостью полуклассического метода.

ТЕРМО-Э.Д.С.

Если в металле поддерживать градиент температуры и не позволять течь электрическому току, то между областями образца с высокой и низкой температурой должна установиться стационарная электростатическая разность потенциалов [2]). При ее измерении возникает ряд сложностей.

1. Для проведения измерений с точностью, достаточной для обнаружения термоэлектрической разности потенциалов, вольтметр должен соединять точки



Фиг. 13.1. Схема измерения разности термо-э. д. с. в двух разных металлах, в каждом из которых температура изменяется от T_0 до T_1.

образца с равной температурой. В противном случае, поскольку идущие к вольтметру провода находятся в тепловом равновесии с образцом в точках подключения, в цепи вольтметра также будут возникать градиенты температуры, которые приведут к появлению дополнительной термоэлектрической разности потенциалов. Как известно, между двумя точками одного металла с одинаковой температурой не возникает никакой термоэлектрической разности потенциалов, поэтому необходимо использовать контур, составленный из двух металлов (фиг. 13.1), которые соединены таким образом, что один спай находится при температуре T_1, а другой (замкнутый через вольтметр) — при температуре $T_0 \neq T_1$. Такое измерение дает разность термо-э.д.с., возникающих в двух металлах.

2. Чтобы измерить абсолютное значение термо-э. д. с. в металле, можно воспользоваться тем обстоятельством, что в сверхпроводнике не возникает термоэлектрической разности потенциалов [3]). Поэтому если один из металлов в биметаллическом контуре представляет собой сверхпроводник, то измерение дает непосредственно значение термо-э. д. с. на другом из них [4]).

---

[1]) См. гл. 3.

[2]) Эффект Зеебека. Грубое, но элементарное обсуждение лежащей в его основе физической картины дано на стр. 39—40.

[3]) См. гл. 34.

[4]) Это позволяет измерять абсолютные значения термо-э. д. с. в металле вплоть до температуры 20 К (наиболее высокой температуры, при которой в настоящее время удается наблюдать сверхпроводимость). Величину термо-э. д. с. при более высоких температурах можно определить путем измерения эффекта Томсона (задача 5).

3. Точки контура, соединяемые вольтметром, имеют разные электростатические, а также разные химические потенциалы [1]). Если, как в большинстве подобных устройств, вольтметр фактически указывает величину IR, где I — малый ток, протекающий через большое сопротивление R, то важно иметь в виду, что ток вызывается не электрическим полем $\mathbf{E}$, а величиной $\mathscr{E} = \mathbf{E} + (1/e)\nabla\mu$. Это происходит потому, что градиент химического потенциала приводит к появлению диффузионного тока, который накладывается на ток, механически вызываемый электрическим полем [2]). В результате с помощью вольтметра измеряется величина $-\int \mathscr{E}\cdot d\boldsymbol{\ell}$, а не $-\int \mathbf{E}\cdot d\boldsymbol{\ell}$.

Дифференциальная термо-э. д. с. металла Q определяется как коэффициент пропорциональности между разностью температур и вкладом металла в показание вольтметра:

$$-\int \mathscr{E}\cdot d\boldsymbol{\ell} = Q\Delta T, \tag{13.59}$$

или

$$\mathscr{E} = Q\nabla T. \tag{13.60}$$

Так как при измерении термо-э. д. с. протекают пренебрежимо малые токи, формулы (13.45) дают [3])

$$Q = \frac{L^{12}}{L^{11}} \tag{13.61}$$

или с учетом (13.50) и (13.51)

$$Q = -\frac{\pi^2}{3}\frac{k_B^2 T}{e}\frac{\sigma'}{\sigma}. \tag{13.62}$$

Эта формула имеет значительно более сложный вид, чем полученное в приближении свободных электронов выражение (2.94), которое не зависит [4]) от времени релаксации τ. Величину σ' можно представить в более удобной форме, продифференцировав выражение (13.48):

$$\frac{\partial}{\partial\mathscr{E}}\sigma(\mathscr{E}) = \frac{\tau'(\mathscr{E})}{\tau(\mathscr{E})}\sigma(\mathscr{E}) + e^2\tau(\mathscr{E})\int\frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3}\delta'(\mathscr{E}-\mathscr{E}(\mathbf{k}))\,\mathbf{v}(\mathbf{k})\,\mathbf{v}(\mathbf{k}). \tag{13.63}$$

Поскольку

$$\mathbf{v}(\mathbf{k})\,\delta'(\mathscr{E}-\mathscr{E}(\mathbf{k})) = -\frac{1}{\hbar}\frac{\partial}{\partial\mathbf{k}}\delta(\mathscr{E}-\mathscr{E}(\mathbf{k})), \tag{13.64}$$

---

[1]) Хотя электроны переходят из одного металла в другой, чтобы уравнять химические потенциалы в точке контакта (см. гл. 18), между точками, соединенными вольтметром, сохраняется разность химических потенциалов. Это связано с тем, что химический потенциал различных металлов по-разному зависит от температуры.

[2]) Как следует из выражений (13.45), именно эта комбинация поля и градиента химического потенциала вызывает электрический ток. Чтобы кратко охарактеризовать подобное явление, иногда говорят, что вольтметр измеряет не электрический, а «электрохимический» потенциал.

[3]) Для простоты мы ограничиваемся рассмотрением кубических металлов, для которых тензоры $\mathbf{L}^{ij}$ диагональны.

[4]) Если считать время релаксации τ не зависящим от энергии, то в пределе свободных электронов $\sigma'/\sigma = (3/2\mathscr{E}_F)$ и формула (13.62) дает $Q = (\pi^2/2e)(k_B^2\,T/\mathscr{E}_F)$. Эта величина в 3 раза больше приближенного результата (2.94). Расхождение связано с тем, что в гл. 1 и 2 мы очень грубо проводили термодинамическое усреднение энергий и скоростей. Оно показывает, что при аналогичном выводе выражения для теплопроводности мы получили правильный численный множитель лишь по удачной случайности.

интегрирование по частям дает [1])

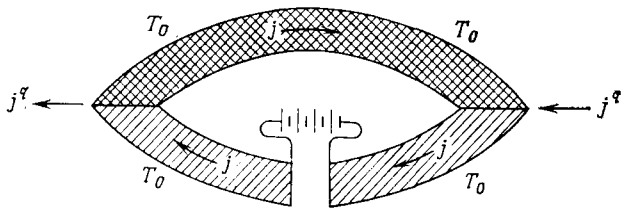
$$\sigma' = \frac{\tau'}{\tau}\sigma + \frac{e^2\tau}{4\pi^3}\int d\mathbf{k}\,\delta(\mathscr{E}_F - \mathscr{E}(\mathbf{k}))\,\mathsf{M}^{-1}(\mathbf{k}). \qquad (13.65)$$

Если время релаксации слабо зависит от энергии, то знак термо-э. д. с. определяется знаком эффективной массы, усредненной по поверхности Ферми, т. е. тем, являются ли носители электронами или дырками. Такой результат согласуется с общей теорией дырок, описанной в гл. 12, и, кроме того, позволяет объяснить еще одно противоречие теории свободных электронов [2]).

Однако термо-э. д. с. не очень интересна с точки зрения исследования фундаментальных электронных свойств металла. Пока не дано полного объяснения зависимости τ от энергии, справедливость формулы (13.65) зависит от применимости приближения времени релаксации и, самое главное, колебания решетки могут настолько сильно влиять на перенос тепловой энергии, что построить точную теорию термо-э. д. с. оказывается очень трудно.

ДРУГИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ

Существует ряд других термоэлектрических эффектов. В задаче 5 описан эффект Томсона, а ниже мы рассмотрим эффект Пельтье [3]). Если в биметалли-



Фиг. 13.2. Эффект Пельтье.

Через биметаллический контур при постоянной температуре T_0 проходит ток j. Чтобы поддерживать постоянство температуры, необходимо подводить тепло (в виде теплового потока j^q) к одному спаю и отводить его от другого.

ческом контуре, поддерживаемом при постоянной температуре, создается электрический ток, то на одном его спае будет происходить выделение, а на другом — поглощение тепла (фиг. 13.2). Это объясняется тем, что в металле изотермический электрический ток сопровождается потоком тепла

$$\mathbf{j}' = \Pi\mathbf{j}; \qquad (13.66)$$

здесь Π представляет собой коэффициент Пельтье. Поскольку в замкнутом контуре электрический ток постоянен, а значение коэффициента Пельтье различно для разных металлов, потоки тепла в двух металлах не равны, поэтому для того чтобы поддерживать постоянную температуру, на одном спае следует отбирать тепло, а на другом подводить его.

---

[1]) Хотя и соблазнительно попытаться интерпретировать величину σ' ($\mathscr{E}_F$) как вариацию физически измеряемой статической проводимости при изменении каких-либо контролируемых на опыте параметров, мы не можем этого сделать. Величина σ' ($\mathscr{E}_F$) (в рамках приближения времени релаксации) есть просто тензор, даваемый выражением (13.65), и не имеет никакого другого смысла.

[2]) См. гл. 3.

[3]) Если помимо градиента температуры имеется магнитное поле, то число возможных схем измерения увеличивается. Различные термомагнитные эффекты (Нернста, Эттингсгаузена, Риги-Ледюка) кратко описаны в книге Каллена [2].

Положив градиент температуры равным нулю, мы находим из (13.45), что коэффициент Пельтье имеет вид

$$\Pi = \frac{L^{21}}{L^{11}} \tag{13.67}$$

В силу тождества (13.51) коэффициент Пельтье связан с дифференциальной термо-э. д. с. (13.61) простым соотношением

$$\Pi = TQ, \tag{13.68}$$

которое впервые было получено Кельвином

ПОЛУКЛАССИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В ПОСТОЯННОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Статическую электропроводность при постоянной температуре в постоянном магнитном поле $\mathbf{H}$ можно записать в виде, аналогичном формуле (13.25) для случая $\mathbf{H} = 0$. В магнитном поле $\mathbf{v}(\mathbf{k}(t'))$ зависит от t', поэтому интеграл, входящий в выражение (13.21) для неравновесной функции распределения, в общем случае уже не удается вычислить в явном виде. Теперь формулу (13.25) для нулевого поля следует заменить выражением

$$\sigma^{(n)} = e^2 \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \tau_n(\mathscr{E}_n(\mathbf{k}))\, \mathbf{v}_n(\mathbf{k}) \bar{\mathbf{v}}_n(\mathbf{k}) \left(-\frac{\partial f}{\partial \mathscr{E}}\right)_{\mathscr{E}=\mathscr{E}_n(\mathbf{k})}, \tag{13.69}$$

где $\bar{\mathbf{v}}_n(\mathbf{k})$ — усредненное с определенным весом значение скорости электрона, взятое по уже пройденной им части орбиты, на которой лежит точка $\mathbf{k}$ [1]):

$$\bar{\mathbf{v}}_n(\mathbf{k}) = \int_{-\infty}^{0} \frac{dt}{\tau_n(\mathbf{k})} e^{t/\tau_n(\mathbf{k})} \mathbf{v}_n(\mathbf{k}_n(t)) \tag{13.70}$$

В пределе слабого поля электрон движется по орбите очень медленно и при усреднении существенный вклад в (13.70) дают лишь точки, лежащие непосредственно вблизи $\mathbf{k}$. В общем случае и в том числе в пределе сильного поля требуется гораздо более сложный анализ. Он необходим даже для извлечения той информации, которая была получена нами в гл. 12 путем непосредственного исследования полуклассических уравнений движения. Мы не приводим здесь эти последующие расчеты, однако некоторые примеры применения формулы (13.70) даны в задаче 6.

ЗАДАЧИ

1. На стр. 251 мы доказали, что в металле с кубической симметрией тензор проводимости равен постоянной величине, умноженной на единичную матрицу, т. е. ток $\mathbf{j}$ всегда параллелен полю $\mathbf{E}$. Проведите аналогичное рассуждение для г. п. у. металла и покажите, что для него тензор проводимости диагонален в прямоугольной системе координат с осью z, направленной по c-оси, причем $\sigma_{xx} = \sigma_{yy}$; поэтому электрическое поле, перпендикулярное или параллельное c-оси, вызывает ток, направленный параллельно полю.

2. Исходя из формулы (13.25), покажите, что при $T = 0$ (а следовательно, с очень хорошей точностью и при $T \ll T_F$) проводимость зоны с кубической симметрией описывается вы-

---

[1]) Здесь $\mathbf{k}_n(t)$ есть решение полуклассических уравнений движения (12.6) при наличии постоянного магнитного поля, в нулевой момент времени принимающее значение $\mathbf{k}_n(0) = \mathbf{k}$. [Мы воспользовались тем, что функция распределения не зависит от времени, когда поля постоянны, и записали интеграл в уравнении (13.21) в такой форме, которую он имеет для $t = 0$.]

ражением

$$\sigma = \frac{e^2}{12\pi^3\hbar}\,\tau(\mathscr{E}_F)\,\overline{v}S, \tag{13.71}$$

где S — площадь поверхности Ферми в этой зоне, а $\overline{v}$ — скорость электрона, усредненная по поверхности Ферми:

$$\overline{v} = \frac{1}{S}\int dS\,|\,v(k)\,|. \tag{13.72}$$

[В качестве частного случая это выражение доказывает, что пустые или заполненные зоны не несут тока — в них нет поверхности Ферми. Мы можем также по-новому подойти к утверждению, что почти пустые (мало электронов) и почти заполненные (мало дырок) зоны обладают низкой проводимостью, связав это с тем, что расположенные в них части поверхности Ферми очень малы.]

Убедитесь, что в пределе свободных электронов выражение (13.71) сводится к результату Друде.

3. Покажите, что выражения (13.45) и (13.50) — (13.53), описывающие электрический ток и поток тепла, остаются справедливыми в присутствии постоянного магнитного поля, если в выражении (13.48) для $\sigma(\mathscr{E})$ учесть наличие магнитного поля, заменив второе $\mathbf{v}(\mathbf{k})$ на величину $\overline{\mathbf{v}}(\mathbf{k})$, определенную формулой (13.70).

4. Реакция электронов проводимости на электрическое поле

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathrm{Re}\,[\mathbf{E}(\mathbf{q}, \omega)\, e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}], \tag{13.73}$$

зависящее от координат и времени, требует особого рассмотрения. Подобное поле в общем случае индуцирует в пространстве переменную плотность заряда

$$\rho(\mathbf{r}, t) = -e\delta n(\mathbf{r}, t)$$
$$\delta n(\mathbf{r}, t) = \mathrm{Re}\,[\delta n(\mathbf{q}, \omega)\, e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}]. \tag{13.74}$$

Поскольку столкновения не меняют числа электронов, локально-равновесное распределение, фигурирующее в приближении времени релаксации (13.3), должно отвечать реально имеющейся мгновенной локальной плотности $n(\mathbf{r}, t)$. Следовательно, даже при постоянной температуре следует считать, что локальный химический потенциал имеет вид

$$\mu(\mathbf{r}, t) = \mu + \delta\mu(\mathbf{r}, t),$$
$$\delta\mu(\mathbf{r}, t) = \mathrm{Re}\,[\delta\mu(\mathbf{q}, \omega)\, e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}]; \tag{13.75}$$

здесь величина $\delta\mu(\mathbf{q}, \omega)$ выбрана таким образом, чтобы (в линейном по $\mathbf{E}$ порядке) выполнялось условие[1])

$$\delta n(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\partial n_{\mathrm{eq}}(\mu)}{\partial\mu}\,\delta\mu(\mathbf{q}, \omega). \tag{13.76}$$

а) Покажите, что поэтому при постоянной температуре вместо выражения (13.22) мы имеем[2])

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) = f(\mathscr{E}(\mathbf{k})) + \mathrm{Re}\,[\delta g(\mathbf{q}, \mathbf{k}, \omega)\, e^{i\,(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}],$$
$$\delta g(\mathbf{q}, \omega) = \left(-\frac{\partial f}{\partial\mathscr{E}}\right)\frac{(\delta\mu(\mathbf{q}, \omega)/\tau) - e\mathbf{v}(\mathbf{k})\cdot\mathbf{E}(\mathbf{q}, \omega)}{(1/\tau) - i\,[\omega - \mathbf{q}\cdot\mathbf{v}(\mathbf{k})]}. \tag{13.77}$$

б) Построив с помощью функции распределения (13.77) вызываемую таким полем плотность тока и заряда, покажите, что выбор $\delta\mu(\mathbf{q}, \omega)$ в форме (13.75) позволяет обеспечить выполнение уравнения непрерывности (локальное сохранение заряда):

$$\mathbf{q}\cdot\mathbf{j}(\mathbf{q}, \omega) = \omega\rho(\mathbf{q}, \omega) \qquad \left(\nabla\cdot\mathbf{j} + \frac{\partial\rho}{\partial t} = 0\right). \tag{13.78}$$

---

[1]) Здесь $n_{\mathrm{eq}}(\mu)$ — равновесное значение плотности электронов при значении химического потенциала, равном μ. — *Прим. перев.*

[2]) См. примечание 1 на стр. 249.

в) Покажите, что при неизменной плотности заряда ток описывается выражением

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \mathrm{Re}\,[\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{q}, \omega)\ \mathbf{E}(\mathbf{q}, \omega)\, e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}],$$

$$\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{q}, \omega) = e^2 \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \left(-\frac{\partial f}{\partial \mathscr{E}}\right) \frac{\mathbf{vv}}{(1/\tau) - i\,[\omega - \mathbf{q}\cdot\mathbf{v}(\mathbf{k})]}. \tag{13.79}$$

Покажите, что достаточное условие справедливости выражений (13.79) состоит в том, что электрическое поле $\mathbf{E}$ должно быть перпендикулярно плоскости зеркальной симметрии, в которой лежит волновой вектор $\mathbf{q}$.

5. Рассмотрим металл, по которому одновременно протекают электрический ток и поток тепла. Скорость производства тепла в единице объема связана с локальными плотностями энергии и числа электронов уравнением [ср. (13.39)]

$$\frac{dq}{dt} = \frac{du}{dt} - \mu \frac{dn}{dt}, \tag{13.80}$$

где μ — локальный химический потенциал. Используя уравнение непрерывности

$$\frac{dn}{dt} = -\nabla\cdot\mathbf{j}^n, \tag{13.81}$$

а также то, что полная скорость изменения локальной плотности энергии равна скорости привнесения энергии в данный объем электронами плюс скорость совершения работы электрическим полем:

$$\frac{du}{dt} = -\nabla\cdot\mathbf{j}^{\mathscr{E}} + \mathbf{E}\cdot\mathbf{j}, \tag{13.82}$$

покажите, что уравнение (13.80) можно записать в виде

$$\frac{dq}{dt} = -\nabla\cdot\mathbf{j}^q + \mathscr{E}\cdot\mathbf{j}, \tag{13.83}$$

где $\mathbf{j}^q$ — поток тепла [определяемый выражениями (13.38) и (13.40)], а $\mathscr{E} = \mathbf{E} + (1/e)\,\nabla\mu$. Предполагая кубическую симметрию, в силу которой тензоры L^{ij} диагональны, покажите, что в условиях постоянства тока ($\nabla\cdot\mathbf{j} = 0$) и постоянства градиента температуры ($\nabla^2 T = 0$) справедливо уравнение

$$\frac{dq}{dt} = \rho\mathbf{j}^2 + \frac{dK}{dT}(\nabla T)^2 - T\frac{dQ}{dT}(\nabla T)\cdot\mathbf{j}, \tag{13.84}$$

где ρ — сопротивление, K — теплопроводность, Q — дифференциальная термо-э.д.с. Таким образом, измеряя изменение количества тепла, выделяющегося в объеме, при обращении направления тока при заданном градиенте температуры (эффект Томсона), можно определить производную дифференциальной термо-э.д.с. по температуре и, следовательно, рассчитать значение Q при более высоких температурах, если известно ее низкотемпературное значение.

Сравните численный коэффициент при $\nabla T\cdot\mathbf{j}$ с полученным при приближенном рассмотрении в задаче 3 гл. 1.

6. Средняя скорость $\bar{\mathbf{v}}$ [см. (13.70)], входящая в выражение (13.69) для проводимости в постоянном магнитном поле, принимает более простой вид в пределе сильных полей.

а) Покажите, что для замкнутой орбиты проекция вектора $\bar{\mathbf{v}}$ на плоскость, перпендикулярную $\mathbf{H}$, есть

$$\bar{\mathbf{v}}_\perp = -\frac{\hbar c}{eH\tau}\,\hat{\mathbf{H}}\times[\mathbf{k} - \langle\mathbf{k}\rangle]_\perp + O\left(\frac{1}{H^2}\right), \tag{13.85}$$

где $\langle\mathbf{k}\rangle$ — временно́е среднее значение волнового вектора, взятое по орбите:

$$\langle\mathbf{k}\rangle = \frac{1}{T}\oint \mathbf{k}\,dt. \tag{13.86}$$

б) Покажите, что для открытой орбиты предельная средняя скорость $\bar{\mathbf{v}}$ в сильных полях равна средней скорости движения по орбите (и, следовательно, имеет то же направление, что и орбита).

в) Покажите[1]), что в пределе сильных полей при $\mathbf{E} \cdot \mathbf{H} = 0$ справедливо выражение

$$i_{\perp} = -e \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \left(-\frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}} \right) \mathbf{k} \cdot \mathbf{w}, \tag{13.87}$$

где $\mathbf{w} = c(\mathbf{E} \times \mathbf{H})/H^2$ — дрейфовая скорость, определяемая выражением (12.46). Выведите из (13.87) формулы (12.51) или (12.52) в зависимости от того, является ли зона «электронной» или «дырочной». [*Замечание.* Поскольку $\mathbf{k}$ *не есть* периодическая функция в k-пространстве, в формуле (13.87) нельзя автоматически интегрировать по частям[2]).]

г) Используя результат, полученный в п. «б», выведите предельную формулу (12.56) для проводимости в случае открытых орбит. (*Указание.* Заметьте, что $\bar{\mathbf{v}}$ не зависит от проекции вектора $\mathbf{k}$, параллельной направлению открытой орбиты в k-пространстве.)

д) Исходя из общей формы (12.6) полуклассических уравнений движения в присутствии магнитного поля, покажите, что тензор проводимости (13.69) для данной зоны при наличии постоянного магнитного поля зависит от H и τ как

$$\boldsymbol{\sigma} = \tau \mathsf{F}(H\tau). \tag{13.88}$$

Исходя из выражения (13.88), покажите, что, если ток переносится электронами одной зоны (или если время релаксации одинаково для всех зон), то величина

$$\frac{\rho_{xx}(H) - \rho_{xx}(0)}{\rho_{xx}(0)} \tag{13.89}$$

для любой диагональной компоненты тензора сопротивления в направлении, перпендикулярном $\mathbf{H}$, зависит только от произведения $H\tau$ (правило Колера).

е) Исходя из свойств полуклассических уравнений движения в магнитном поле, докажите, что

$$\sigma_{\mu\nu}(\mathbf{H}) = \sigma_{\nu\mu}(-\mathbf{H}). \tag{13.90}$$

Это соотношение представляет собой одно из соотношений Онсагера[3]). (*Указание.* Произведите замену переменных $\mathbf{k}(t) = \mathbf{k}'$ и воспользуйтесь теоремой Лиувилля, чтобы заменить интегралы по k-пространству в (13.69) на интегралы по $\mathbf{k}'$.)

ЛИТЕРАТУРА

1. *Chambers R. G.*, Proc. Phys. Soc., **81**, 877 (1963).
2. *Callen H. B.*, Thermodynamics, Wiley, New York, 1960, Ch. 17.

---

[1]) Докажите, что вклад от слагаемого с $\langle \mathbf{k} \rangle$ в (13.85) отсутствует, поскольку оно зависит лишь от $\mathscr{E}$ и k_z.

[2]) Точнее, при этом нужно проявлять осторожность. — *Прим. ред.*

[3]) Такие соотношения между кинетическими коэффициентами были впервые сформулированы в весьма общем виде Онсагером. Первое равенство в соотношении (13.51) может служить еще одним примером соотношений Онсагера.

ГЛАВА 14

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ФЕРМИ

ЭФФЕКТ ДЕ ГААЗА — ВАН АЛЬФЕНА
ОСЦИЛЛЯТОРНЫЕ ГАЛЬВАНОМАГНИТНЫЕ ЭФФЕКТЫ
УРОВНИ ЛАНДАУ ДЛЯ СВОБОДНОГО ЭЛЕКТРОНА
УРОВНИ ЛАНДАУ ДЛЯ БЛОХОВСКИХ ЭЛЕКТРОНОВ
ФИЗИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ОСЦИЛЛЯТОРНЫХ ЯВЛЕНИЙ
ВЛИЯНИЕ СПИНА ЭЛЕКТРОНА
МАГНИТОАКУСТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ
ЗАТУХАНИЕ УЛЬТРАЗВУКА
АНОМАЛЬНЫЙ СКИН-ЭФФЕКТ
ЦИКЛОТРОННЫЙ РЕЗОНАНС
РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ

Существует целый ряд измеримых величин, представляющих ценность главным образом потому, что они содержат детальную информацию о геометрической структуре поверхности Ферми. Такие величины зависят лишь от универсальных констант (e, h, c или m), от контролируемых в эксперименте переменных (таких, как температура, частота, напряженность магнитного поля, ориентация кристалла) и от тех свойств электронной зонной структуры, которые целиком определяются формой поверхности Ферми.

Мы уже сталкивались с одной такой величиной — постоянной Холла в сильных полях, которая (в нескомпенсированных металлах в отсутствие открытых орбит при заданном направлении поля) полностью определяется объемом k-пространства, заключенным внутри дырочной и электронной полостей поверхности Ферми.

Величины, дающие подобную информацию о поверхности Ферми, занимают особо важное место в физике металлов. Их измерение почти всегда должно производиться на монокристаллах очень чистых веществ при очень низких температурах (чтобы устранить зависимость от времени релаксации); кроме того, оно часто проводится в очень сильных магнитных полях (чтобы электроны воспроизводили геометрию поверхности Ферми при своем полуклассическом движении в k-пространстве).

Важность определения поверхности Ферми металлов очевидна. С формой поверхности Ферми тесно связаны кинетические коэффициенты металла (рассмотренные в гл. 12 и 13), а также его равновесные и оптические свойства (как будет показано в гл. 15). В воспроизведении экспериментально измеренной поверхности Ферми состоит конечная цель расчетов зонной структуры, исходящих из первых принципов. Ее можно использовать и для определения подгоночных параметров вводимого феноменологически кристаллического потенциала, который затем может служить для расчета других явлений. Помимо всего прочего, измерения поверхности Ферми интересны и как дополнительная проверка справедливости одноэлектронной полуклассической теории, ибо сейчас имеется много независимых друг от друга способов получения информации о поверхности Ферми.

Из числа методов, используемых для нахождения геометрии поверхности Ферми, один оказался наиболее мощным: это метод, основанный на *эффекте*

де Гааза — ван Альфена (и группе тесно связанных с ним эффектов, имеющих принципиально ту же физическую природу). Главным образом благодаря этому явлению мы располагаем достаточно точной и непрерывно пополняющейся информацией о поверхностях Ферми большого числа металлов. Никакой другой метод не может сравниться с ним по своей мощности и простоте. По этой причине настоящая глава в основном посвящена описанию эффекта де Гааза — ван Альфена. В заключение мы кратко обсудим ряд других эффектов, которыми пользуются для получения дополнительной информации относительно геометрии поверхности Ферми.

ЭФФЕКТ ДЕ ГААЗА — ВАН АЛЬФЕНА

На фиг. 14.1 показаны результаты известного эксперимента, проведенного в 1930 г. де Гаазом и ван Альфеном. Они измеряли намагниченность M образца висмута как функцию магнитного поля в сильных полях при 14,2 К и обнаружили осцилляции величины M/H.

На первый взгляд трудно было предполагать, что это странное явление, наблюдавшееся только при низких температурах и в сильных полях, окажется таким необычайно важным ключом к определению электронной структуры металлов, как это впоследствии выяснилось. Лишь в 1952 г. Онсагер обратил внимание на всю важность этого эффекта [1]). В ходе тщательных измерений, выполнявшихся вслед за первым экспериментом и в особенности примерно после 1960 г., такая же осциллирующая зависимость от поля магнитной восприимчивости $\chi = dM/dH$ наблюдалась у многих металлов [2]).

Удивительная регулярность осцилляций видна, если на графике восприимчивость изображена не как функция поля, а как функция *обратного поля*. Тогда становится ясным, что χ зависит от $1/H$ периодическим образом, хотя часто два или более периодов наложены друг на друга. Типичные экспериментальные данные показаны на фиг. 14.2.

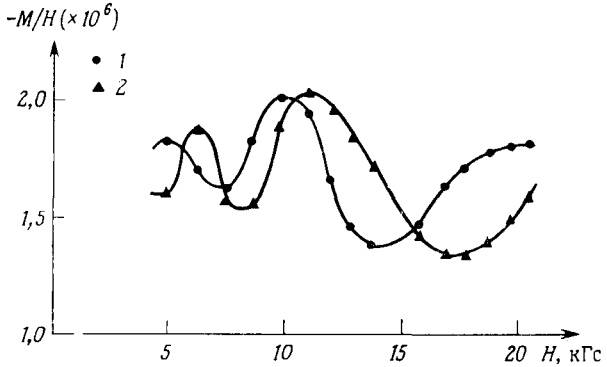
Сходное осциллирующее поведение обнаруживает не только восприимчивость, но и проводимость (эффект Шубникова — де Гааза), магнитострикция (зависимость размера образца от напряженности магнитного поля) и практически все другие величины, когда их измеряют с достаточной тщательностью. Мелкие осцилляции такого типа наблюдаются даже у «постоянной» Холла в сильных полях — явное указание на то, что эффект должен быть связан с несправедливостью полуклассической модели. Ряд подобных эффектов иллюстрируется кривыми на фиг. 14.3.

Эффект де Гааза — ван Альфена превратился в мощное средство исследования поверхности Ферми в значительной мере благодаря работам Шенберга; описанная им история изучения этого явления [2] весьма интересна и поучительна. Для измерения осцилляций применяются главным образом два основных метода. Один из них основан на том, что на намагниченный образец в поле

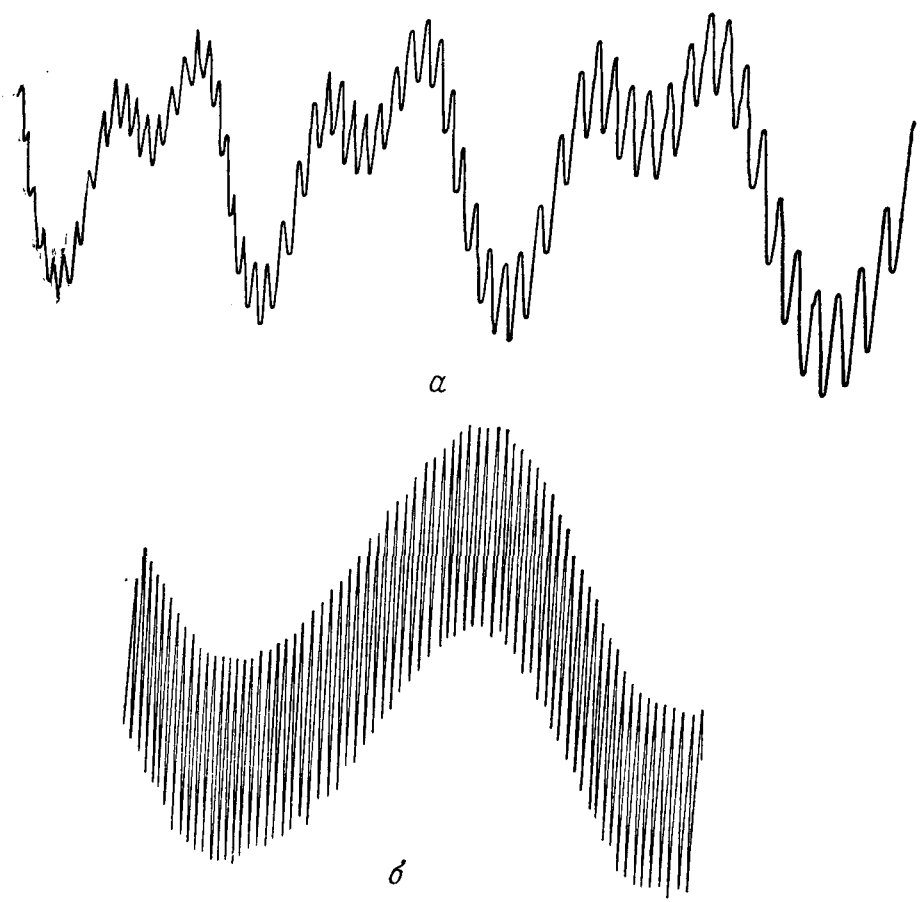
---

[1]) Правила квантования движения электрона с произвольным законом дисперсии в магнитном поле (14.13) были сформулированы И. М. Лифшицем в 1950 г. Их называют правилами Лифшица — Онсагера. Полная теория эффекта де Гааза — ван Альфена построена И. М. Лифшицем и А. М. Косевичем [16*].— *Прим. ред.*

[2]) Когда намагниченность линейно зависит от поля, нет необходимости различать M/H и $\partial M/\partial H$. Здесь же, однако (как и при рассмотрении критических явлений в гл. 33), решающую роль играют нелинейные эффекты. В настоящее время принято в таких случаях определять восприимчивость как $\partial M/\partial H$.



Фиг. 14.1. Результаты эксперимента де Гааза и ван Альфена [1].
Намагниченность одного грамма висмута, деленная на поле, представлена как функция поля для кристалла, ориентированного так, что поле H перпендикулярно (*1*) и параллельно (*2*) бинарной оси. $T = 14{,}2$ К.



Фиг. 14.2. Осцилляции де Гааза — ван Альфена в рении (*а*) и в серебре (*б*). (С любезного разрешения А. С. Джозефа.)

действует крутящий момент [1]), пропорциональный магнитному моменту. В этом методе просто измеряют колебания углового положения подвешенного на нити металлического образца при изменении напряженности магнитного поля и, следовательно, при изменении величины намагниченности $M(H)$. Для измерений в сильных полях более удобен второй метод, в котором измеряют напряжение, наводимое в окружающей образец катушке (датчике) при приложении импульса поля [2]). Поскольку напряжение пропорционально величине $dM/dt = (dM/dH) \times (dH/dt)$, таким способом можно измерять осцилляции восприимчивости как функции поля.

Еще до того, как Онсагер нашел ключ к теории эффекта де Гааза — ван Альфена для блоховских электронов, Ландау [3]) дал объяснение таких осцилляций в теории свободных электронов. Согласно его объяснению, осцилляции являются прямым следствием квантования замкнутых электронных орбит в магнитном поле, т. е. представляют собой непосредственно наблюдаемое проявление чисто квантового эффекта. Интерес к эффекту де Гааза — ван Альфена и его значение возросли еще больше, когда Онсагер [4] установил, что период осцилляций определяется удивительно простым соотношением:

$$\Delta\left(\frac{1}{H}\right) = \frac{2\pi e}{\hbar c}\frac{1}{A_e} \tag{14.1}$$

где A_e есть любая экстремальная площадь поперечного сечения поверхности Ферми плоскостью, перпендикулярной магнитному полю.

Некоторые экстремальные площади показаны на фиг. 14.4. Если ось z параллельна магнитному полю, то площадь поперечного сечения поверхности Ферми на высоте k_z есть $A(k_z)$, а экстремальные площади A_e — это значения $A(k_z)$ при тех k_z, для которых $dA/dk_z = 0$. (Таким образом, максимальное и минимальное поперечные сечения относятся к числу экстремальных.)

Поскольку при изменении направления магнитного поля в игру вступают другие экстремальные площади, таким путем можно измерить все экстремальные площади сечений поверхности Ферми. Часто такой информации достаточно, чтобы восстановить по ней реальную форму поверхности Ферми. Однако в действительности задача может оказаться сложной, ибо, когда в определенных направлениях имеется более одной экстремальной орбиты или когда существует несколько частично заполненных зон, происходит наложение нескольких периодов. Вместо того чтобы пытаться непосредственно определить геометрию поверхности по экспериментальным данным, во многих случаях легче вначале угадать, какова поверхность Ферми (используя, например, приближенные расчеты зонной структуры), а затем уточнять эту догадку, сопоставляя ее с экспериментальными данными.

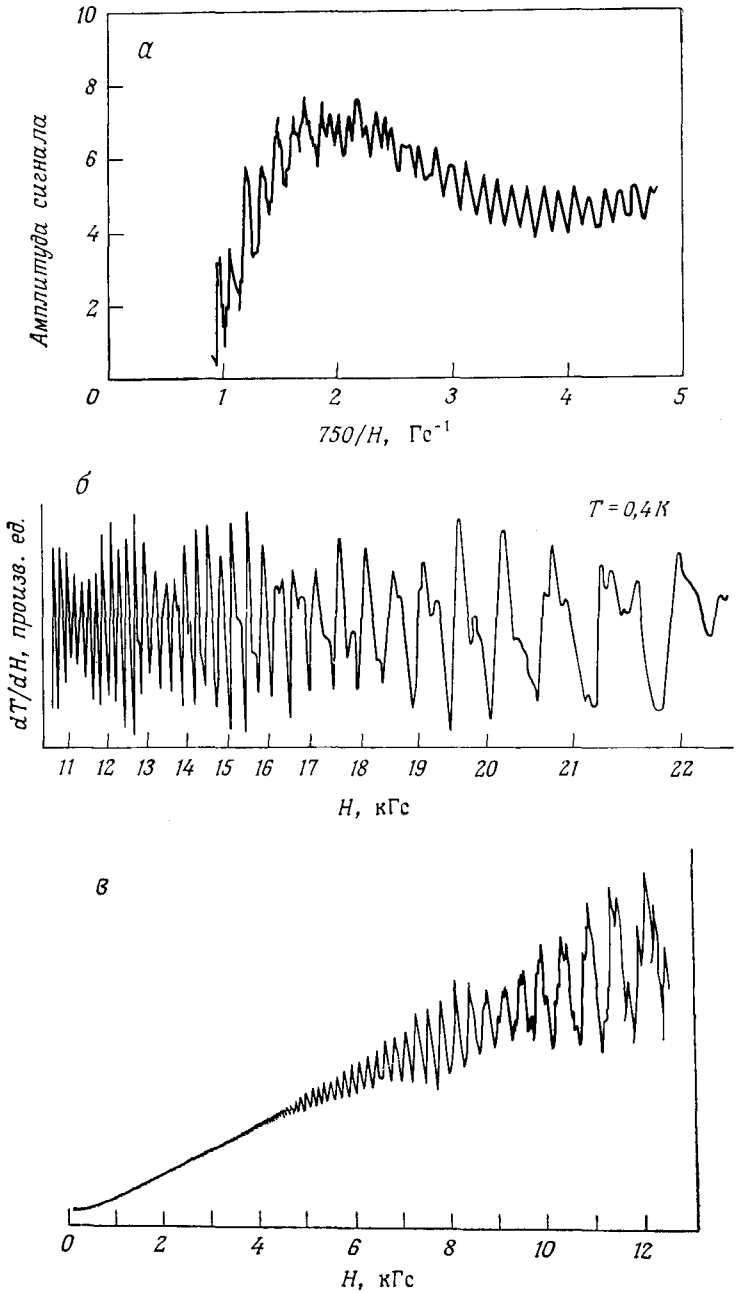
Справедливость выражения (14.1) доказывается с помощью простых, но удивительно смелых рассуждений. Объяснение не может быть классическим, поскольку, согласно теореме Бора и ван Левен (см. гл. 31), никакие свойства

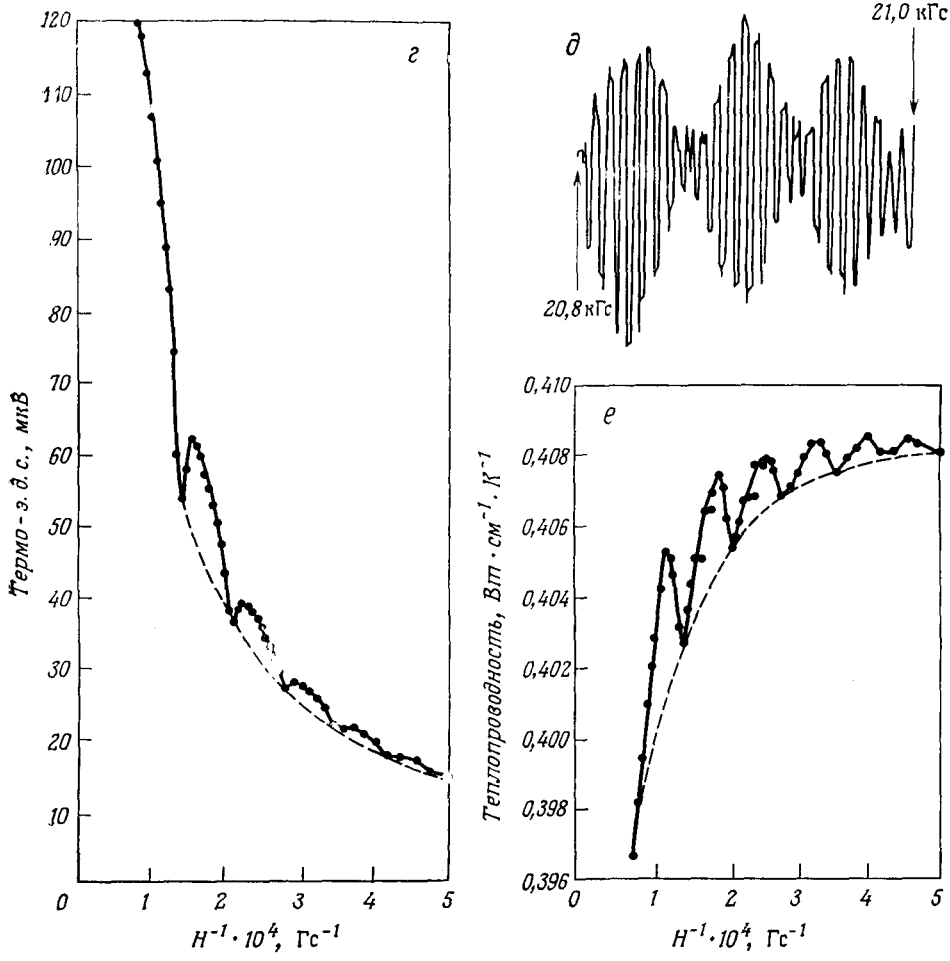
---

[1]) Крутящий момент существует лишь в том случае, когда намагниченность не параллельна полю. Поскольку эффект нелинеен, это условие обычно выполняется, исключая случаи, когда поле направлено по определенным осям симметрии.

[2]) Поле в импульсе, конечно, меняется медленно по сравнению с временем релаксации металла, так что намагниченность все время находится в равновесии с мгновенным значением поля.

[3]) См. статью Ландау [3], опубликованную в 1930 г. Обратите внимание на эту дату. Ландау предсказал осцилляции, не зная про эксперимент де Гааза и ван Альфена, но полагал, что на практике нельзя создать магнитное поле, достаточно однородное для их наблюдения (см. задачу 3).

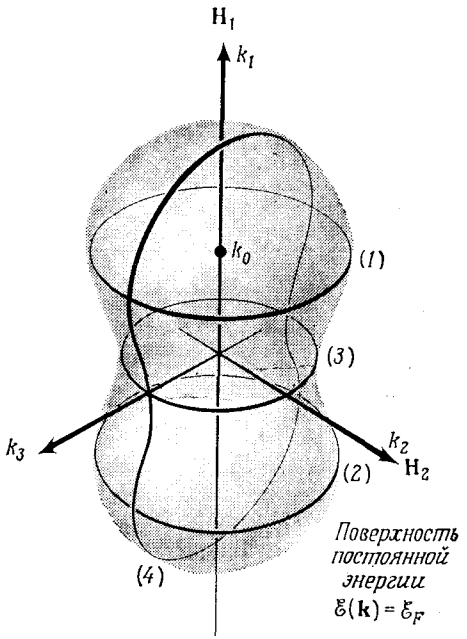

а
Амплитуда сигнала
750/H, Гс⁻¹
б
T = 0,4 K
dT/dH, произв. ед.
H, кГс
в
H, кГс



Фиг. 14.3. Некоторые эффекты, при которых наблюдаются осцилляции (самым известным примером служит эффект де Гааза — ван Альфена).

а — поглощение звука в вольфраме (Джонс и Рейн [5]);
б — зависимость величины dT/dH от поля в сурьме (Маккомб и Сейдел [5]);
в — зависимость магнетосопротивления галлия от поля при 1,3 К;
г — термо-э. д. с. в висмуте при 1,6 К [7];
д — осцилляции, сопровождающие эффект Пельтье в цинке [6];
е — теплопроводность висмута при 1,6 К [7].

находящейся в тепловом равновесии классической системы не могут зависеть от магнитного поля. Этот мощный результат справедлив и для полуклассических систем (определенных в гл. 12 и 13), поэтому в случае эффекта де Гааза — ван Альфена полуклассическая модель несомненно непригодна. С таким положением вещей мы сталкиваемся каждый раз, когда, согласно полуклассической теории, проекция траектории электрона на плоскость, перпендикулярную полю, представляет собой замкнутую орбиту. Если это имеет место (что часто бывает), то энергия движения, перпендикулярного полю **H**, квантуется. Чтобы найти соответствующие уровни энергии, необходимо в принципе вернуться к уравнению Шредингера для электрона в периодическом кристаллическом потенциале в присутствии магнитного поля. Полное решение такой проблемы представляет исключительно сложную задачу, которую удается довести до конца лишь в простом случае свободных электронов в магнитном поле (т. е. для нулевого периодического потенциала). Ниже мы лишь приводим результаты для случая свободных электронов; вывод их можно найти в любом стандартном учебнике [1]). Эти результаты будут использованы только для пояснения и подтверждения гораздо более общей, но менее строгой теории магнитных уровней в периодическом потенциале, предложенной Онсагером.



Фиг. 14.4. Примеры различных экстремальных орбит.
Для поля **H**, направленного по оси k_1, орбиты *1* и *2* представляют собой максимальные экстремальные орбиты, а *3* — минимальная экстремальная орбита. Когда поле направлено по оси k_2, имеется только одна экстремальная орбита *4*.

СВОБОДНЫЕ ЭЛЕКТРОНЫ В ПОСТОЯННОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Орбитальные [2]) уровни энергии электрона в кубическом ящике со сторонами длиной L, параллельными осям x, y и z, в присутствии направленного по оси z постоянного однородного магнитного поля H определяются двумя квантовыми числами, ν и k_z:

$$\mathscr{E}_\nu(k_z) = \frac{\hbar^2}{2m} k_z^2 + \left(\nu + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_c, \tag{14.2}$$

$$\omega_c = \frac{eH}{mc}$$

[1]) См., например, учебники Ландау и Лифшица [8] или Пайерлса [9]. Книга Пайерлса содержит более удачное обсуждение довольно тонкого пространственного граничного условия. Для нахождения энергетических уровней задачу путем простого преобразования сводят к задаче об одномерном гармоническом осцилляторе.

[2]) Выражение (14.2) не включает в себя энергию взаимодействия между полем и спином электрона. Мы рассмотрим значение этого добавочного члена ниже, а пока будем пренебрегать им.

Здесь квантовое число ν принимает все целые неотрицательные значения, а k_z имеет те же значения, что и в отсутствие магнитного поля [см. (2.16)], т. е.

$$k_z = \frac{2\pi n_z}{L} \tag{14.3}$$

при любом целом n_z. Каждый уровень сильно вырожден. Число уровней с энергией (14.2) при фиксированных ν и k_z равно (множитель 2 учитывает спиновое вырождение)

$$\frac{2e}{hc} HL^2. \tag{14.4}$$

Поскольку

$$\frac{hc}{2e} = 2{,}068 \cdot 10^{-7} \text{ Гс} \cdot \text{см}^2, \tag{14.5}$$

в поле напряженностью 1 кГс (типичное поле при экспериментах по эффекту де Гааза — ван Альфена) и для образца размером 1 см вырождение имеет порядок 10^{10}. Вырождение отражает тот факт, что классический электрон с данными энергией и k_z движется по спирали вдоль прямой, которая параллельна оси z, но может иметь произвольные координаты x и y [1]).

Выражение (14.2) выглядит вполне правдоподобно. Поскольку сила Лоренца не имеет составляющей в направлении H, поле не оказывает влияния на энергию движения в этом направлении и она остается равной $\hbar^2 k_z^2/2m$. Однако энергия движения, перпендикулярного полю, которая в его отсутствие была бы равна $\hbar^2 (k_x^2 + k_y^2)/2m$, теперь проквантована в единицах $\hbar\omega_c$ — постоянной Планка, умноженной на частоту классического движения (см. стр. 29). Это явление называется *орбитальным квантованием*. О совокупности всех уровней с заданным ν (и произвольным k_z) принято говорить как о ν-*м уровне Ландау* [2]).

Используя приведенные выше результаты, можно построить теорию эффекта да Гааза — ван Альфена для свободных электронов. Не останавливаясь на этой теории [3]), перейдем к изложению несколько модифицированного варианта простых, но тонких рассуждений Онсагера, обобщающих на случай блоховских электронов результаты, полученные для свободных электронов. Эти рассуждения имеют непосредственное отношение к проблеме определения поверхности Ферми.

УРОВНИ БЛОХОВСКИХ ЭЛЕКТРОНОВ В ПОСТОЯННОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Проведенное Онсагером обобщение результатов, полученных Ландау для свободных электронов, справедливо лишь для магнитных уровней с довольно большими квантовыми числами. Однако, как мы убедимся, эффект де Гааза —

[1]) Именно поэтому вырождение (14.4) пропорционально площади поперечного сечения образца.

[2]) Следует добавить, что эти результаты справедливы лишь в случае, если радиус классического кругового движения электрона с энергией $\mathscr{E}$ и проекцией импульса $\hbar k_z$ не сравним с поперечными размерами ящика (образца). Ограничение является самым сильным для электрона с энергией, равной $\mathscr{E}_F$ и $k_z = 0$:

$$L \gg r_c = \frac{v_F}{\omega_c} = \frac{\hbar k_F}{m\omega_c} = \left(\frac{\hbar c}{eH}\right) k_F.$$

При 10^3 Гс величина $\hbar c/eH \approx 10^{-10}$ см^2. Так как k_F обычно порядка 10^8 см$^{-1}$, результаты справедливы для образцов с размерами порядка сантиметра, но становятся неверными для образцов размером 0,1 мм.

[3]) Ее можно найти в книге Пайерлса [9].

ван Альфена обусловлен уровнями с энергией, близкой к энергии Ферми, которые почти всегда действительно имеют очень высокие квантовые числа. В теории свободных электронов, например, если исключить случай, когда почти вся энергия электрона связана с его движением параллельно полю, уровню с энергией $\mathscr{E}_F$ соответствует квантовое число ν, имеющее порядок $\mathscr{E}_F/\hbar\omega_c = \mathscr{E}_F/[(e\hbar/mc)\,H]$. Поскольку

$$\boxed{\frac{e\hbar}{mc} = \frac{h}{m}\cdot 10^{-8}\ \text{эВ/Гс} = 1{,}16\cdot 10^{-8}\ \text{эВ/Гс},} \tag{14.6}$$

а энергия $\mathscr{E}_F$ обычно составляет несколько электрон-вольт, то даже в сильных полях, достигающих 10^4 Гс, квантовое число ν будет порядка 10^4.

Энергию уровней с высокими квантовыми числами можно точно вычислить с помощью принципа соответствия Бора, согласно которому разность энергий двух соседних уровней равна постоянной Планка, умноженной на частоту классического движения с энергией этих уровней. Поскольку k_z является интегралом полуклассического движения, мы применим этот принцип к уровням с заданным значением k_z и с квантовыми числами ν и $\nu + 1$.

Пусть $\mathscr{E}_\nu(k_z)$ — энергия ν-го разрешенного уровня [1]) при заданном значении k_z. Тогда, согласно принципу соответствия,

$$\mathscr{E}_{\nu+1}(k_z) - \mathscr{E}_\nu(k_z) = \frac{h}{T(\mathscr{E}_\nu(k_z), k_z)}, \tag{14.7}$$

где $T(\mathscr{E}, k_z)$ есть период полуклассического движения по орбите, определяемой значениями $\mathscr{E}$ и k_z [выражение (12.42)]:

$$T(\mathscr{E}, k_z) = \frac{\hbar^2 c}{eH}\frac{\partial A(\mathscr{E}, k_z)}{\partial \mathscr{E}}, \tag{14.8}$$

а $A(\mathscr{E}, k_z)$ — площадь, охватываемая орбитой в k-пространстве. Комбинируя (14.8) и (14.7), можно записать (не указывая явно переменной k_z)

$$(\mathscr{E}_{\nu+1} - \mathscr{E}_\nu)\frac{\partial}{\partial \mathscr{E}} A(\mathscr{E}_\nu) = \frac{2\pi eH}{\hbar c}. \tag{14.9}$$

Так как нас интересуют значения $\mathscr{E}_\nu$ порядка $\mathscr{E}_F$, мы можем значительно упростить соотношение (14.9). На основе результатов для свободных электронов можно ожидать, что разность энергий соседних уровней Ландау будет порядка $\hbar\omega_c$, что по крайней мере в 10^4 раз меньше энергии самих уровней. Поэтому с чрезвычайно высокой точностью можно считать, что

$$\frac{\partial}{\partial \mathscr{E}} A(\mathscr{E}_\nu) = \frac{A(\mathscr{E}_{\nu+1}) - A(\mathscr{E}_\nu)}{\mathscr{E}_{\nu+1} - \mathscr{E}_\nu}. \tag{14 10}$$

Подставляя это выражение в (14.9), получаем соотношение

$$A(\mathscr{E}_{\nu+1}) - A(\mathscr{E}_\nu) = \frac{2\pi eH}{\hbar c}, \tag{14.11}$$

которое означает, что площади, охватываемые классическими орбитами с соседними разрешенными энергиями (и одинаковым k_z), отличаются одна от другой

[1]) В последующих рассуждениях мы рассматриваем одну зону и потому не указываем ее номер. Это сделано прежде всего для того, чтобы избежать путаницы между номером зоны n и магнитным квантовым числом ν. Везде в этой главе $\mathscr{E}_\nu(k_z)$ есть разрешенная энергия электрона в рассматриваемой зоне, соответствующая квантовому числу ν и проекции волнового вектора k_z. При необходимости иметь дело более чем с одной зоной мы использовали бы обозначение $\mathscr{E}_{n,\nu}(k_z)$.

на постоянную величину

$$\boxed{\Delta A = \frac{2\pi eH}{hc}.} \tag{14.12}$$

Тот же вывод можно сформулировать иначе: при больших ν площадь, охватываемая полуклассической орбитой при разрешенной энергии $\mathscr{E}_\nu$ и постоянном значении k_z, должна следующим образом зависеть от ν:

$$\boxed{A\,(\mathscr{E}_\nu\,(k_z),\ k_z) = (\nu + \lambda)\,\Delta A,} \tag{14.13}$$

где λ не зависит от ν [1]). Это и есть знаменитый результат Онсагера (который получил его другим способом, используя правило квантования Бора — Зоммерфельда).

ПРОИСХОЖДЕНИЕ ОСЦИЛЛЯЦИЙ

Первопричиной осцилляций де Гааза — ван Альфена и связанных с ними эффектов является наличие резко выраженной осцилляторной структуры в плотности электронных уровней, что вытекает из условия квантования (14.13). Плотность уровней имеет резкий максимум [2]), когда энергия $\mathscr{E}$ оказывается равной энергии экстремальной орбиты [3]), удовлетворяющей условию квантования. Причина этого поясняется на фиг. 14.5. На фиг. 14.5, *а* представлена совокупность орбит, удовлетворяющих условию (14.13) при заданном ν. Они образуют в k-пространстве трубку с площадью поперечного сечения $(\nu + \lambda)\,\Delta A$. Вклад в $g\,(\mathscr{E})\,d\mathscr{E}$ от уровней Ландау, отвечающих орбитам на такой ν-й трубке, равен числу этих уровней с энергиями между $\mathscr{E}$ и $\mathscr{E} + d\mathscr{E}$. Число уровней в свою очередь пропорционально площади [4]) части трубки, заключенной между изоэнергетическими поверхностями с энергиями $\mathscr{E}$ и $\mathscr{E} + d\mathscr{E}$. На фиг. 14.5, *б* показана эта часть трубки в случае, когда орбиты с энергией $\mathscr{E}$ на трубке *не являются* экстремальными, а на фиг. 14.5, *в* представлена часть трубки, когда на ней *есть* экстремальная орбита с энергией $\mathscr{E}$. Очевидно, что площадь такой части трубки в последнем случае во много раз больше, поскольку вблизи этой орбиты энергия уровней очень медленно изменяется вдоль трубки.

Большинство электронных свойств металлов зависит от плотности уровней на поверхности Ферми $g\,(\mathscr{E}_F)$. Из приведенных рассуждений непосредственно вытекает следующий вывод [5]): $g\,(\mathscr{E}_F)$ имеет особенность каждый раз, когда значение магнитного поля таково, что экстремальная орбита на поверхности Ферми удовлетворяет условию квантования (14.13), т. е. когда

$$(\nu + \lambda)\,\Delta A = A_e\,(\mathscr{E}_F). \tag{14.14}$$

---

[1]) Мы предполагаем также, что λ не зависит от k_z и H. Это показано в задаче 1, п. «а» для свободных электронов и справедливо для любой эллипсоидальной зоны. Подобное предположение не доказано в общем случае; однако мы предлагаем читателю показать в качестве упражнения, что выводы, получаемые ниже в предположении постоянства λ, становятся неверными лишь в том случае, если λ представляет собой быстро меняющуюся функцию от k_z или H. Последнее весьма маловероятно.

[2]) Детальный анализ показывает, что плотность уровней имеет особенность вида $(\mathscr{E} - \mathscr{E}_0)^{-1/2}$, когда энергия $\mathscr{E}$ близка к энергии $\mathscr{E}_0$ экстремальной орбиты, удовлетворяющей условиям квантования.

[3]) Экстремальная орбита с энергией $\mathscr{E}$ окружает область с экстремальным сечением на поверхности $\mathscr{E}\,(\mathbf{k}) = \mathscr{E}$.

[4]) Плотность уровней на трубке постоянна в направлении вдоль поля; разрешенные значения k_z определяются выражением (14.3).

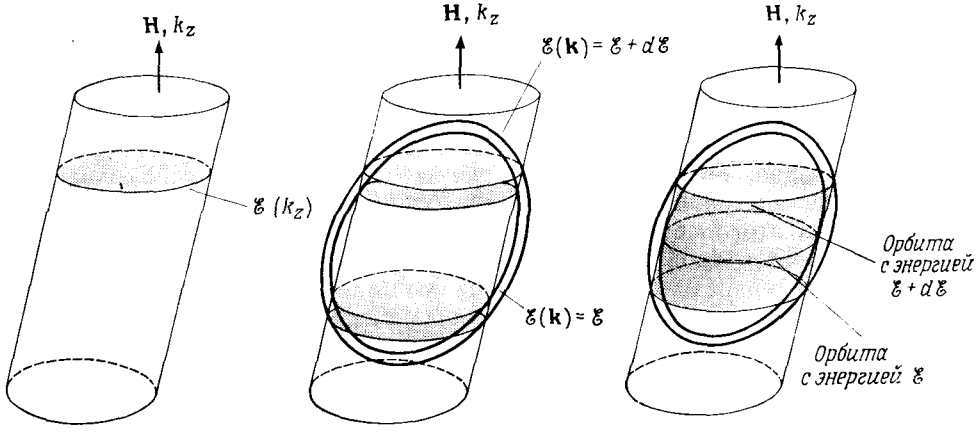
[5]) Строго говоря, химический потенциал (который равен $\mathscr{E}_F$ при нулевой температуре) также зависит от напряженности магнитного поля, что делает доказательство более сложным. Однако это очень малый эффект и обычно им можно пренебречь.

Используя для ΔA выражение (14.12), получаем в результате, что $g(\mathscr{E}_F)$ периодически имеет особенности при значениях $1/H$, отличающихся одно от другого на величину

$$\Delta\left(\frac{1}{H}\right)=\frac{2\pi e}{\hbar c}\,\frac{1}{A_e(\mathscr{E}_F)}. \tag{14.15}$$

Поэтому при изменении $1/H$ осциллирующее поведение с периодом (14.15) должна иметь любая характеристика, зависящая от плотности уровней при $\mathscr{E}=\mathscr{E}_F$; при нулевой температуре таковыми являются практически все характеристики металла.

Когда температура отлична от нуля, типичные характеристики металла представляют собой средние значения, взятые по интервалу энергий шириной



Фиг. 14.5.

а — трубка Ландау.

Все поперечные сечения трубки плоскостями, перпендикулярными **H**, имеют одинаковую площадь, равную $(\nu+\lambda)\,\Delta A$ для ν-й трубки, и ограничены кривыми постоянной энергии на высоте k_z.

б — часть трубки, содержащая орбиты в интервале энергий от $\mathscr{E}$ до $\mathscr{E}+d\mathscr{E}$ для случая, когда ни одна из орбит в этом интервале энергий не занимает экстремального положения на своей изоэнергетической поверхности.

в — то же построение, что и в случае *б*, но теперь $\mathscr{E}$ — энергия экстремальной орбиты.

Обратите внимание на существенное расширение области значений k_z, при которых трубка заключена между изоэнергетическими поверхностями $\mathscr{E}$ и $\mathscr{E}+d\mathscr{E}$.

k_BT вблизи $\mathscr{E}=\mathscr{E}_F$. Если этот интервал настолько широк, что при *любой* величине поля H экстремальные орбиты, удовлетворяющие условию (14.13), вносят существенный вклад в подобные средние значения, то осцилляции по $1/H$ будут размыты. Чтобы это имело место, величина k_BT должна быть больше типичной разности энергий между соседними трубками уровней Ландау. Оценим такую разность энергий для свободных электронов, для которых она равна $\hbar\omega_c$ [формула (14.2)]. Поскольку

$$\frac{e\hbar}{mck_B}=1{,}34\cdot10^{-4}\ \text{К/Гс}. \tag{14.16}$$

то чтобы избежать температурного размытия осцилляций, необходимо применять поля порядка 10^4 Гс и температуры в несколько кельвинов.

Рассеяние электронов приводит к аналогичным проблемам. Детальное рассмотрение его влияния на осцилляции довольно сложно, но для грубой оценки достаточно заметить, что если время релаксации электрона равно τ, то его

энергия может быть определена лишь с точностью до $\Delta\mathscr{E} \sim \hbar/\tau$. Если величина $\Delta\mathscr{E}$ больше расстояния между пиками функции $g(\mathscr{E})$, то осцилляции будут значительно ослаблены. Для свободных электронов такое расстояние равно $\hbar\omega_c$, следовательно, для наблюдения осцилляций необходимо, чтобы величина $\omega_c\tau$ была больше или порядка единицы. Это то же самое условие сильного поля, которое возникает в полуклассической теории электронных эффектов переноса (гл. 12 и 13).

ВЛИЯНИЕ СПИНА ЭЛЕКТРОНА НА ОСЦИЛЛЯЦИИ

Если не затрагивать эффектов спин-орбитальной связи [1]), то благодаря спину электрона происходит лишь увеличение или уменьшение энергий всех уровней на величину

$$\frac{ge\hbar H}{4mc}. \tag{14.17}$$

Знак изменения энергии зависит от того, направлен ли спин электрона по полю или против него. Число g [не путать с плотностью уровней $g(\mathscr{E})$] есть «электронный g-фактор»; оно почти точно равно 2. Если $g_0(\mathscr{E})$ — плотность уровней, рассчитанная в пренебрежении дополнительной энергией, то истинная плотность уровней $g(\mathscr{E})$ будет иметь вид

$$g(\mathscr{E}) = \frac{1}{2} g_0\left(\mathscr{E} + \frac{ge\hbar H}{4mc}\right) + \frac{1}{2} g_0\left(\mathscr{E} - \frac{ge\hbar H}{4mc}\right). \tag{14.18}$$

Обратите внимание, что сдвиг пиков сравним с расстояниями между ними (если оценивать его по значению $e\hbar H/mc$ для свободных электронов). Известны случаи, когда для определенных направлений поля такой сдвиг приводит к тому, что осцилляции в двух слагаемых в выражении (14.18) оказываются смещенными по фазе на 180° и суммарные осцилляции отсутствуют.

ДРУГИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ФЕРМИ

Для исследования поверхности Ферми используют и ряд других экспериментальных методов. В общем случае все другие методы дают менее однозначную геометрическую информацию по сравнению с эффектом де Гааза — ван Альфена и родственными ему эффектами, которые позволяют непосредственно измерять экстремальные площади. Значительную трудность часто представляет также обработка экспериментальных результатов. Поэтому мы ограничимся лишь кратким обзором отдельных методов.

МАГНИТОАКУСТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ

Иногда удается получить довольно прямую информацию о геометрии поверхности Ферми, измеряя затухание в металле звуковых волн, распространяющихся перпендикулярно постоянному магнитному полю [2]), особенно когда волну несут смещения ионов, перпендикулярные одновременно как направлению распространения волны, так и направлению поля (фиг. 14.6). Поскольку ионы электрически заряжены, такая волна сопровождается электрическим полем с той же частотой, волновым вектором и поляризацией. Благодаря наличию

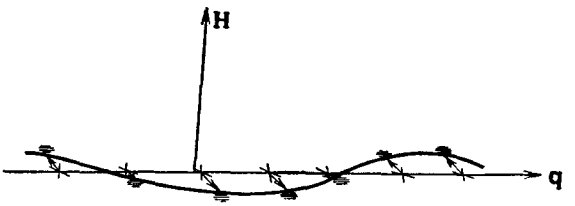
---

[1]) Которые малы для сравнительно легких химических элементов. См. стр. 175.

[2]) Подробная теория этого эффекта построена в работе [10].

электрического поля электроны металла могут взаимодействовать со звуковой волной, усиливая или ослабляя ее.

Если условия эксперимента таковы, что в промежутке между столкновениями электрон может совершать много оборотов в магнитном поле [1]), то зависимость затухания звука от его длины волны может содержать информацию относительно геометрии поверхности Ферми. Это связано с тем [2]), что в реальном пространстве электроны движутся по орбитам, проекции которых на плоскость, перпендикулярную магнитному полю, представляют собой поперечные



Фиг. 14.6. *Мгновенные смещения ионов от равновесных положений в звуковой волне, существующие при наблюдении магнитоакустического эффекта.*
Показан один ряд ионов. Изображены равновесные (крестики) и мгновенные (кружки) положения ионов.

сечения изоэнергетических поверхностей, увеличенные в отношении $\hbar c/eH$ (и повернутые на 90°). Когда длина волны звука сравнима с размерами орбиты электрона [3]), характер воздействия электрического поля волны на движение электрона зависит от соотношения между длиной волны l и максимальным линейным размером орбиты вдоль направления распространения волны l_c (в этой ситуации его называют «диаметром» орбиты). Например, электроны, движущиеся по орбитам, диаметр которых равен половине длины волны (фиг. 14.7, *а*), могут ускоряться (или замедляться) волной на протяжении всей своей орбиты, тогда как электроны, движущиеся по орбитам, диаметр которых равен целой длине волны (фиг. 14.7, *б*), на одних участках орбиты должны ускоряться, а на других — замедляться.

В общем случае можно заметить, что электрон будет слабо связан с волной, когда диаметр его орбиты равен целому числу длин волн, и сильно связан с нею, если диаметр орбиты отличается на половину от целого числа длин волн:

$$l_c = nl \text{ (слабая связь)},$$
$$l_c = (n + {}^1/_2)\, l \text{ (сильная связь)}. \qquad (14.19)$$

В поглощении звука могут принимать участие только электроны вблизи поверхности Ферми, поскольку в силу принципа Паули электроны с более низкими энергиями не могут обмениваться малыми порциями энергии с волной. Диаметр поверхности Ферми принимает непрерывный ряд значений, лежащих в некотором интервале, но главную роль играют электроны на орбитах с диаметрами, близкими к экстремальным, ибо их гораздо больше [4]).

[1]) Для этого должно выполняться условие $\omega_c\tau \gg 1$, т. е. образец должен быть очень чистым монокристаллом и находиться при низкой температуре в сильном магнитном поле.

[2]) См. стр. 232 и 233.

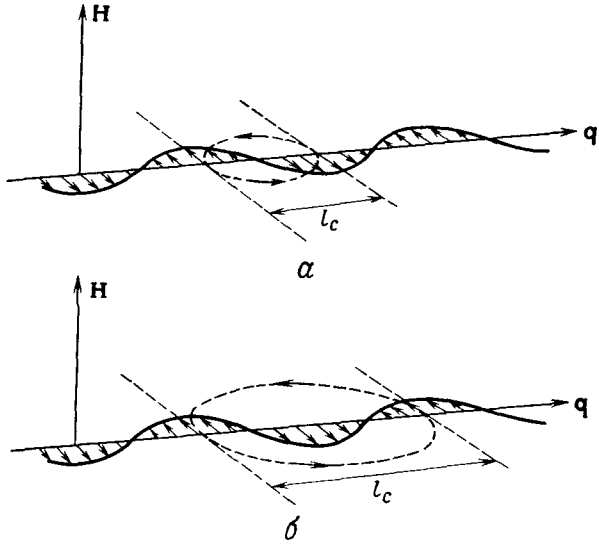
[3]) Типичный диаметр орбиты имеет порядок v_F/ω_c. Поскольку частота звука примерно равна v_s/l, то при $l \approx l_c$ имеем $\omega \approx \omega_c\,(v_s/v_F)$. Обычно скорость звука составляет около 1% скорости Ферми, поэтому для интересующих нас волн электрон может совершить много оборотов за время одного периода. В частности, на отдельном обороте электрическое поле, возмущающее движение электрона, можно считать постоянным.

[4]) Это полностью аналогично роли поперечных сечений с экстремальной площадью в эффекте де Гааза — ван Альфена.

В результате затухание звука может периодически зависеть от обратной длины волны, причем период [ср. выражение (14.19)] равен обратному экстремальному диаметру поверхности Ферми в направлении распространения звука:

$$\Delta\left(\frac{1}{l}\right)=\frac{1}{l_c}. \qquad (14.20)$$

Изменяя направление распространения звука (чтобы могли проявиться различные экстремальные диаметры) и меняя направление магнитного поля



Фиг. 14.7. *а* — электронная орбита с диаметром l_c, равным половине длины волны.
Орбита расположена таким образом, что электрическое поле, сопровождающее звуковую волну, вызывает ускорение электрона во всех точках орбиты.
б — электронная орбита, диаметр которой равен целой длине волны.
Независимо от того, где расположена эта орбита по оси $\hat{q}$, непрерывное ускорение (или замедление) на всех участках орбиты, возможное в случае *а*, здесь никогда не происходит.

(чтобы исследовать различные поперечные сечения), иногда удается определить форму поверхности Ферми путем измерения затухания звуковых волн.

ЗАТУХАНИЕ УЛЬТРАЗВУКА

Некоторую информацию о поверхности Ферми можно получить также путем измерения затухания звука в отсутствие магнитного поля. В этом случае мы не исследуем резонансный эффект, а просто вычисляем коэффициент затухания, предполагая, что оно вызвано лишь передачей энергии от волны к электронам. Если это действительно имеет место [1]), то затухание будет полностью определяться геометрией поверхности Ферми. Однако даже в лучшем случае получаемые таким способом сведения о геометрии поверхности имеют более сложный характер по сравнению с информацией об экстремальных площадях, даваемой эффектом де Гааза — ван Альфена или сведениями об экстремальных диаметрах, получаемыми по измерению магнитоакустического эффекта.

---

[1]) Вообще говоря, такое предположение неоправданно. Существуют также другие механизмы затухания звука. См., например, гл. 25.

АНОМАЛЬНЫЙ СКИН-ЭФФЕКТ

Одно из первых определений поверхности Ферми было проведено (для меди) Пиппардом [11] на основе измерения коэффициентов отражения и поглощения микроволнового излучения (в отсутствие статического магнитного поля). Если частота ω электромагнитного поля не слишком велика, то оно проникает в металл на глубину δ_0 («классическая» глубина скин-слоя), равную [1])

$$\delta_0 = \frac{c}{\sqrt{2\pi\sigma\omega}} \tag{14.21}$$

При получении выражения (14.21) предполагается, что поле в металле слабо меняется на длине свободного пробега: $\delta_0 \gg \ell$. Когда глубина δ_0 сравнима с ℓ, необходима более сложная теория, а если $\delta_0 \ll \ell$ («предельно аномальный режим»), то простое представление об экспоненциальном спадании поля на расстоянии δ_0 становится совершенно неприменимым. Можно показать, однако, что в предельно аномальном случае глубина проникновения поля и микроволновый коэффициент отражения полностью определяются некоторыми характеристиками поверхности Ферми, которые зависят только от ориентации этой поверхности относительно реальной поверхности образца.

ЦИКЛОТРОННЫЙ РЕЗОНАНС

Этот метод также основан на исследовании затухания микроволнового поля при проникновении его в металл. Строго говоря, в эксперименте здесь определяется не геометрия поверхности Ферми, а «циклотронная масса» [см. (12.44)], пропорциональная $\partial A/\partial \mathcal{E}$. Для этого измеряют частоту, при которой возникает резонанс между электрическим полем волны и периодическим движением электронов в постоянном магнитном поле. Чтобы электроны могли совершать периодическое движение, необходимы большие значения $\omega_c\tau$, поэтому условие резонанса $\omega = \omega_c$ выполняется в микроволновом диапазоне.

Поскольку поле не проникает глубоко в металл, электроны могут поглощать энергию, лишь когда они находятся в пределах скин-слоя [2]). При микроволновых частотах и больших значениях ω_c имеет место предельно аномальный режим, при котором толщина скин-слоя очень мала по сравнению с длиной свободного пробега. Так как размеры орбиты в реальном пространстве для электрона на поверхности Ферми сравнимы с длиной свободного пробега, толщина скин-слоя мала и по сравнению с размером орбиты.

Исходя из этих соображений, Азбель и Канер [13] предложили направить магнитное поле параллельно поверхности, что приводит к геометрии эксперимента, показанной на фиг. 14.8. Если ощущаемое электроном электрическое поле имеет одну и ту же фазу при каждом его проходе через скин-слой, то электрон может резонансно поглощать энергию поля [3]). Именно так будет обстоять дело, когда время между возвращениями электрона к поверхности равно целому

---

[1]) См., например, учебник Джексона [12].

[2]) В полупроводниках плотность электронов гораздо ниже, поэтому микроволновое поле может проникать значительно глубже и метод циклотронного резонанса упрощается. (См. гл. 28.)

[3]) Циклотронный резонанс (или резонанс Азбеля — Канера) наблюдается, когда $\ell \gg r_H \gg \delta$, где ℓ — длина свободного пробега, r_H — радиус орбиты электрона, а δ — глубина скин-слоя. Таким образом, электрон оказывается под воздействием поля волны только в моменты прохождения вблизи поверхности металла. — *Прим. ред.*

числу периодов колебаний T_E электрического поля

$$T = nT_E. \tag{14.22}$$

Здесь T — период обращения электрона, а n — некоторое целое число. Поскольку частоты обратно пропорциональны периодам, выражение (14.22) можно записать следующим образом:

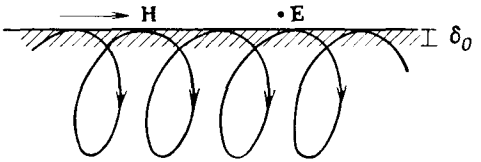
$$\omega = n\omega_c. \tag{14.23}$$

Обычно в эксперименте поддерживают постоянной частоту ω и меняют напряженность магнитного поля H. Условие резонанса тогда имеет вид

$$\frac{1}{H} = \frac{2\pi e}{\hbar^2 c\omega} \frac{1}{\partial A/\partial \mathscr{E}} n. \tag{14.24}$$

Следовательно, если изобразить поглощение энергии микроволнового поля как функцию от $1/H$, то резонансные пики, отвечающие отдельному циклотронному периоду, будут располагаться через равные промежутки.

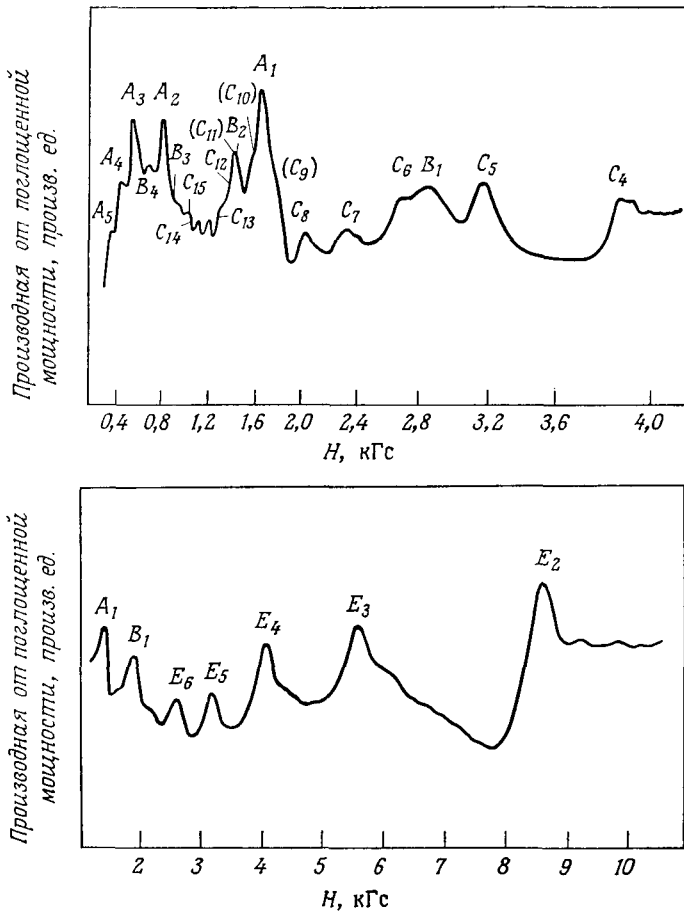
При анализе экспериментальных данных возникают сложности, связанные с определением того, какие именно орбиты дают основной вклад в резонанс.



Фиг. 14.8. Геометрия эффекта Азбеля — Канера в параллельном магнитном поле.

Можно показать, что для эллипсоидальной поверхности Ферми циклотронная частота зависит только от направления магнитного поля и не зависит от «высоты» орбиты k_z. Следовательно, в этом случае метод циклотронного резонанса дает совершенно однозначные результаты. Однако если для выбранного направления поля имеется целый спектр периодов, что случается всякий раз, когда $T(\mathscr{E}_F, k_z)$ зависит от k_z, то при интерпретации экспериментальных данных следует проявлять осторожность. Конечно, мы должны учитывать лишь орбиты на поверхности Ферми, поскольку в силу принципа Паули электроны, движущиеся по более низким орбитам, не могут поглощать энергию. Количественные расчеты показывают, что резонансные частоты чаще всего определяются теми орбитами, для которых циклотронный период экстремален по отношению к изменению k_z. Однако подробная зависимость поглощения энергии от частоты может иметь сложный вид. Поэтому необходимо проявлять осторожность и учитывать, что не всегда таким образом удается измерить экстремальные значения $T(\mathscr{E}_F, k_z)$, а иногда в действительности измеряются сложные средние от значений T, взятые по поверхности Ферми. Ситуация никогда не бывает столь прозрачной, как при исследовании эффекта де Гааза — ван Альфена.

Типичные экспериментальные данные для циклотронного резонанса приведены на фиг. 14.9. Обратите внимание, что здесь имеется несколько экстремальных периодов. Большую помощь при анализе довольно сложной структуры оказывает то обстоятельство, что каждый период порождает пики, расположенные на равных расстояниях друг от друга, если по оси откладывать $1/H$.



Фиг. 14.9. Типичные пики циклотронного резонанса в алюминии при двух разных ориентациях поля. (Из работы [14].)

В производной от поглощенной мощности по магнитному полю можно выделить пики, соответствующие четырем различным экстремальным циклотронным массам. (Пики, отвечающие одной экстремальной массе, расположены на равных расстояниях по $1/H$, в чем можно убедиться при внимательном изучении кривых.)

РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ

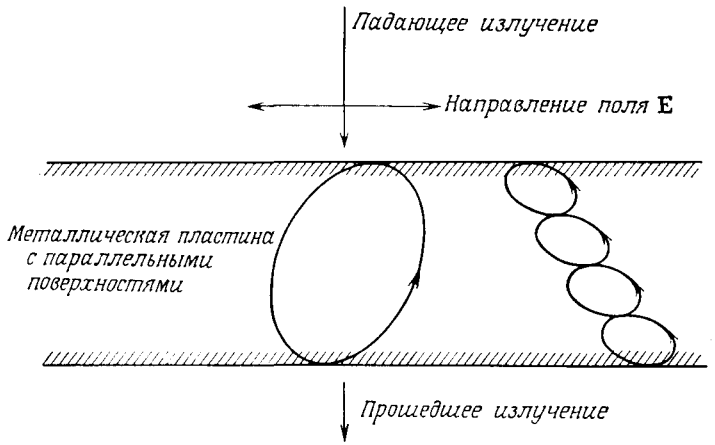
Существует еще одна группа методов исследования поверхности Ферми, в которых используются очень тонкие металлические образцы с параллельными плоскими гранями. Метод основан на выявлении резонансных эффектов, обусловленных электронными орбитами, точно укладывающимися между двумя гранями. Самый простой из них — эффект Гантмахера [1]) в параллельном поле [14]. Для его наблюдения тонкую металлическую пластину помещают в параллельное ее поверхности магнитное поле и подвергают воздействию микроволнового излучения, поляризованного перпендикулярно полю (фиг. 14.10).

Рассмотрим образец, толщина которого велика по сравнению с глубиной скин-слоя, но мала по сравнению с длиной свободного пробега (для этого необ-

[1]) Эффект Гантмахера в параллельных и наклонном полях дает также ценную информацию об электронных временах релаксации.

ходим предельно аномальный режим). Тогда электрическое поле может действовать на электроны, лишь когда они находятся в пределах скин-слоя вблизи поверхности. С другой стороны, электроны могут обусловливать излучение энергии из металла также, лишь когда они находятся в пределах скин-слоя у поверхности.

Рассмотрим теперь электроны, орбиты которых в магнитном поле простираются от скин-слоя наверху пластины до скин-слоя внизу ее. Можно показать, что электроны с такими орбитами способны воспроизводить на дальней стороне



Фиг. 14.10. Эффект Гантмахера в параллельном поле.

Когда толщина пластины совпадает с диаметром экстремальной орбиты (или с целым числом таких диаметров), должно наблюдаться резонансное прохождение через пластину. Поле может проникать в пластину лишь на глубину скин-слоя (заштрихованная область сверху); его энергия может быть излучена из металла также лишь электронами в пределах скин-слоя (заштрихованная область снизу). Магнитное поле H перпендикулярно плоскости чертежа.

пластины ток, который вызван приложенным снаружи электрическим полем на ее ближней стороне. Это приводит к излучению электромагнитной энергии с дальней стороны пластины. Поэтому в тех случаях, когда толщина пластины и величина магнитного поля подобраны так, что для орбит выполняется условие согласования, должно наблюдаться резонансное возрастание прохождения электромагнитной энергии через пластину. Вновь эффективными оказываются лишь электроны вблизи поверхности Ферми, поскольку в силу принципа Паули только они могут обмениваться энергией с полем. Вклад в резонанс дают также лишь орбиты с экстремальными линейными размерами.

Измерения эффекта Гантмахера часто производятся в мегагерцевом диапазоне, чтобы избежать сложностей, возникающих при перекрытии частоты размерного и циклотронного резонанса, что могло бы произойти в микроволновом диапазоне.

В настоящее время с помощью описанных и близких к ним методов исследованы поверхности Ферми большого числа металлов. Обзор полученной таким образом информации дан в гл. 15.

ЗАДАЧИ

1. а) Покажите, что условие квантования Онсагера (14.13) для свободных электронов непосредственно дает их уровни энергии (14.2), если положить $\lambda = {}^1/_2$.

б) Покажите, что вырождение (14.4) уровней свободных электронов (14.2) равно просто числу уровней, которым обладает в отсутствие поля свободный электрон с заданным зна-

чением k_z и со значениями k_x и k_y, лежащими в пределах плоской области площадью ΔA [см. (14.12)].

2. Используя фундаментальное соотношение (14.1), определите отношение площадей двух экстремальных орбит, обусловливающих изображенные на фиг. 14.2, *б* осцилляции.

3. Если в эксперименте де Гааза — ван Альфена магнитное поле неоднородно в пределах образца, то это должно отражаться на величине $g(\mathscr{E})$. Максимумы функции $g(\mathscr{E})$ в разных областях будут соответствовать различным напряженностям поля, поэтому может оказаться, что суммарная восприимчивость с учетом вкладов от всех областей уже не будет осциллировать. Чтобы этого не случилось, изменения энергии $\delta\mathscr{E}_\nu$, обусловленные изменениями δH поля в пространстве, должны быть малы по сравнению с величиной $\mathscr{E}_{\nu+1} - \mathscr{E}_\nu$ для экстремальных орбит. Пользуясь тем, что величина $\partial A(\mathscr{E}, k_z)/\partial k_z$ обращается в нуль для экстремальных орбит, вычислите для них производную $\partial\mathscr{E}_\nu(k_z)/\partial H$ исходя из выражения (14.13). Докажите, что для существования осцилляций неоднородность поля должна удовлетворять требованию

$$\frac{\delta H}{H} < \frac{\Delta A}{A}, \tag{14.25}$$

где величина ΔA определяется формулой (14.12).

4. а) Покажите, что в микроволновом диапазоне ($\omega \sim 10^{10}$ с$^{-1}$) уравнение (1.33), описывающее распространение электромагнитной волны в металле, приобретает вид

$$-\nabla^2\mathbf{E} = \left(\frac{4\pi i\sigma\omega}{c^2}\right)\mathbf{E}. \tag{14.26}$$

б) Получите отсюда выражение (14.21) для классической глубины скин-слоя.

в) Почему это рассмотрение становится неточным, когда поле существенно меняется на расстояниях порядка длины свободного пробега? (*Указание.* Следует еще раз проанализировать вывод закона Ома, проведенный Друде.)

ЛИТЕРАТУРА

1. *de Haas W. J., van Alphen P. M.*, Leiden Comm., **208d**, 212a (1930); **220d** (1932).
2. *Shoenberg D.*, Proc. 9th Internat. Conf. on Low Temperature Physics, ed. Daunt J. G. et al., Plenum Press, New York, 1965, p. 665.
3. *Ландау Л. Д.*, Zs. Phys., **64**, 629 (1930). (См. также: *Ландау Л. Д.* Собрание трудов. Т. 1.— М.: Наука, 1969, стр. 47.)
4. *Onsager L.*, Phil Mag., **43**, 1006 (1952).
5. Proc. 9th Internat. Conf. on Low Temperature Physics, ed. Daunt J. G. et al., Plenum Press, New York, 1965.
6. *Trodahl H. J., Blatt F. J.*, Phys. Rev., **180**, 709 (1969).
7. *Steele M. C., Babiskin J.*, Phys. Rev., **98**, 359 (1955).
8. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Квантовая механика — М.: Наука, 1974, стр. 519-527.
9. *Peierls R. E.*, Quantum Theory of Solids, Oxford, New York, 1955, pp. 146-147. (Имеется перевод: *Пайерлс Р.* Квантовая теория твердых тел.— М.: ИЛ, 1956.)
10. *Cohen M. H. et al.*, Phys. Rev., **117**, 937 (1960).
11. *Pippard A. B.*, Phil. Trans. Roy. Soc., **A250**, 325 (1957).
12. *Jackson J. D.*, Classical Electrodynamics, Wiley, New York, 1962, p. 225. (Имеется перевод: *Джексон Дж.* Классическая электродинамика.— М.: Мир, 1965.)
13. *Азбель М. Я., Канер Э. А.* ЖЭТФ, **32**, 896 (1956).
14. *Moore T. W., Spong F. W.*, Phys. Rev., **125**, 846 (1962).
15. *Гантмахер В. Ф.* ЖЭТФ, **43**, 345 (1962).

16*. *Лифшиц И. М., Косевич А. М.*, ДАН СССР, 1953, т. 91, с. 795; ЖЭТФ, 1955, т. 29, с. 730.

ГЛАВА 15

ЗОННАЯ СТРУКТУРА ОТДЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ
БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ
ДВУХВАЛЕНТНЫЕ «ПРОСТЫЕ» МЕТАЛЛЫ
ТРЕХВАЛЕНТНЫЕ «ПРОСТЫЕ» МЕТАЛЛЫ
ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНЫЕ «ПРОСТЫЕ» МЕТАЛЛЫ
ПОЛУМЕТАЛЛЫ
ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ
СПЛАВЫ

В этой главе описаны некоторые наиболее понятные особенности зонной структуры ряда конкретных металлов, установленные экспериментально посредством методов, обсуждавшихся в гл. 14. Наша главная цель — просто продемонстрировать богатство и разнообразие зонных структур металлических элементов. Особое внимание, однако, мы обращаем на случаи, когда какое-то свойство зонной структуры металла находит четкое отражение в его физических характеристиках. В частности, будут отмечены поверхности Ферми, которые могут служить четкой иллюстрацией влияния зонной структуры на кинетические коэффициенты металла, (см. гл. 12 и 13). Мы встретимся также с рядом простых примеров, показывающих влияние зонной структуры на теплоемкость и оптические свойства металла.

МОНОВАЛЕНТНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Моновалентные металлы имеют простейшие поверхности Ферми. Они делятся на два класса — щелочные и благородные металлы; их атомные конфигурации и кристаллические структуры указаны в табл. 15.1.

Таблица 15.1

Моновалентные металлы

Щелочные металлы (о. ц. к.) [a]	Благородные металлы (г. ц. к.)
Li : $1s^2\,2s^1$	—
Na : [Ne] $3s^1$	—
K : [Ar] $4s^1$	Cu : [Ar] $3d^{10}\,4s^1$
Rb : [Kr] $5s^1$	Ag : [Kr] $4d^{10}\,5s^1$
Cs : [Xe] $6s^1$	Au : [Xe] $4f^{14}\,5d^{10}\,6s^1$

[a]) Поверхность Ферми лития известна плохо, поскольку при 77 К он испытывает так называемое мартенситное превращение и переходит в смесь кристаллических фаз. Поэтому о.ц.к. фаза существует лишь при температурах, которые слишком велики для наблюдения эффекта де Гааза — ван Альфена, а в низкотемпературной фазе нет кристалличности, необходимой для исследования с помощью эффекта де Гааза — ван Альфена. Натрий испытывает аналогичное превращение при 23 К, однако при должной осторожности это превращение можно частично предотвратить, что позволило получить хорошие данные по эффекту де Гааза — ван Альфена для о.ц.к. фазы. (Мы также опустили из перечня щелочных металлов первый и последний элементы группы I А периодической системы: твердый водород является диэлектриком (и поэтому не имеет моноатомной решетки Бравэ), хотя и высказываются предположения, что при очень высоких давлениях должна появляться металлическая фаза; франций радиоактивен и имеет чрезвычайно короткий период полураспада.)

Поверхности Ферми этих металлов (кроме лития) известны с большой точностью; они заключают в себе объем k-пространства, в котором можно разместить по одному электрону на атом. Все зоны полностью заполнены или пусты, за исключением лишь одной частично заполненной зоны проводимости. Из двух названных групп благородные металлы более сложны. Их поверхности Ферми обладают более сложной топологией; кроме того, на их свойства может сильно влиять заполненная d-зона.

ЩЕЛОЧНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Заряд ионов щелочных металлов равен единице. Электроны ионной сердцевины образуют атомную конфигурацию инертных газов и сильно связаны с ядром, поэтому они дают низколежащие зоны, которые очень узки, полностью заполнены и описываются приближением сильной связи. Вне ионной сердцевины находится один электрон проводимости. Если бы мы считали электроны проводимости в металле совершенно свободными, поверхность Ферми представляла бы собой сферу радиусом k_F, который определяется соотношением [см. формулу (2.21)]

$$\frac{k_F^3}{3\pi^2} = n = \frac{2}{a^3}, \tag{15.1}$$

где a — длина стороны условной кубической ячейки (в о. ц. к. решетке Бравэ имеется по два атома на одну условную ячейку). Радиус сферы Ферми можно выразить в единицах $2\pi/a$ (равных половине длины стороны условной кубической ячейки в обратной г. ц. к. решетке):

$$k_F = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3}\left(\frac{2\pi}{a}\right) = 0{,}620\left(\frac{2\pi}{a}\right) \tag{15.2}$$

Кратчайшее расстояние от центра зоны Бриллюэна до ее граней есть (фиг. 15.1)

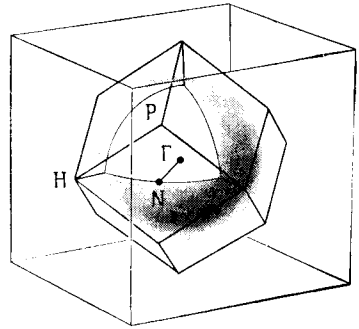
$$\Gamma N = \frac{2\pi}{a}\sqrt{\left(\frac{1}{2}\right)^2 + \left(\frac{1}{2}\right)^2 + 0^2} = 0{,}707\left(\frac{2\pi}{a}\right) \tag{15.3}$$

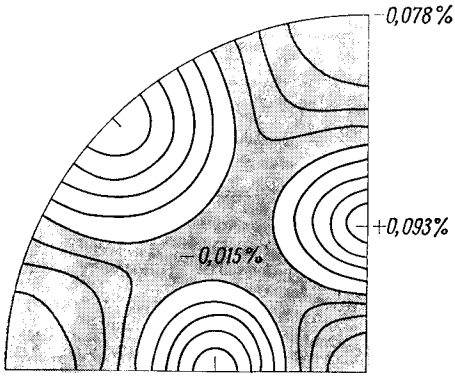
Поэтому сфера свободных электронов целиком лежит внутри первой зоны Бриллюэна. Ближе всего она подходит к ее границам в направлении ГN, для которого $k_F/\Gamma N = 0{,}877$.

Измерения параметров поверхности Ферми с помощью эффекта де Гааза — ван Альфена с большой точностью подтверждают этот результат теории свободных электронов, особенно в натрии и калии, где отклонения k_F от значения для свободных электронов составляют лишь десятые доли процента [1]). Отличия поверхностей Ферми от идеальных сфер представлены на фиг. 15.1, которая показывает не только то, как малы эти отличия, но и то, насколько точно они измерены.

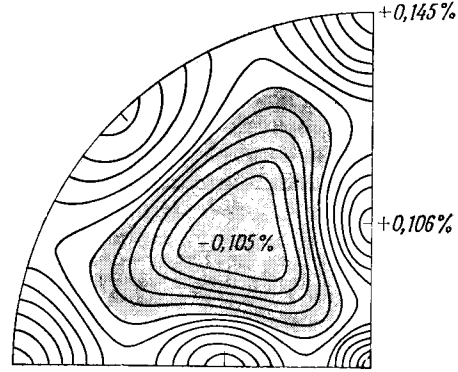
Следовательно, щелочные металлы дают замечательный пример применимости модели свободных электронов Зоммерфельда. Однако было бы ошибкой сделать отсюда вывод, что в щелочных металлах очень мал эффективный кристаллический потенциал. В действительности это лишь означает, что для описания электронов проводимости в щелочных металлах хорошо подходит метод

[1]) Трудность наблюдения столь малых изменений периода осцилляций де Гааза — ван Альфена с изменением ориентации кристалла удается преодолеть, проводя эксперимент в постоянном магнитном поле и наблюдая изменение восприимчивости при изменении ориентации кристалла. Типичные экспериментальные данные показаны на фиг. 15.2. Расстояние между пиками определяется изменением экстремальной площади ΔA, составляющим обычно около 10^{-4} A. Таким путем удается получить довольно точную информацию.

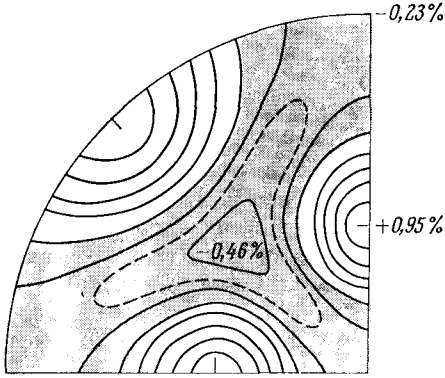




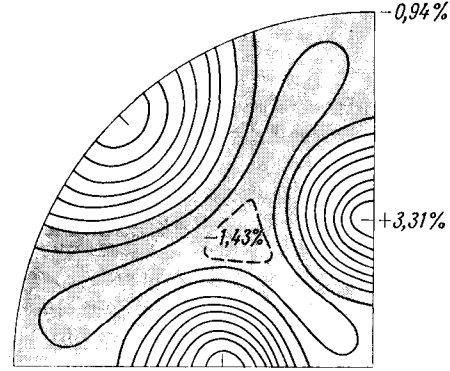
Натрий



Калий



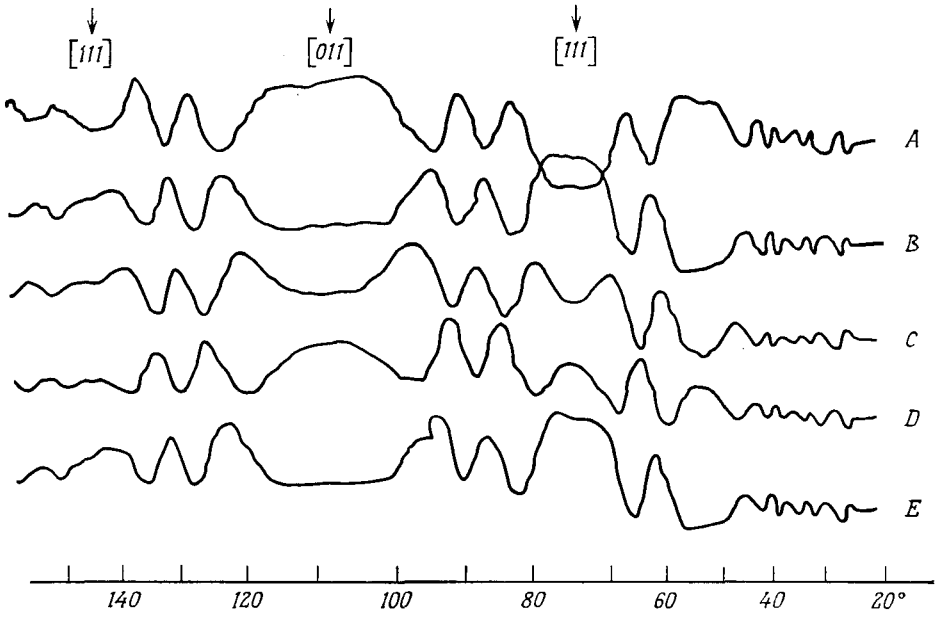
Рубидий



Цезий

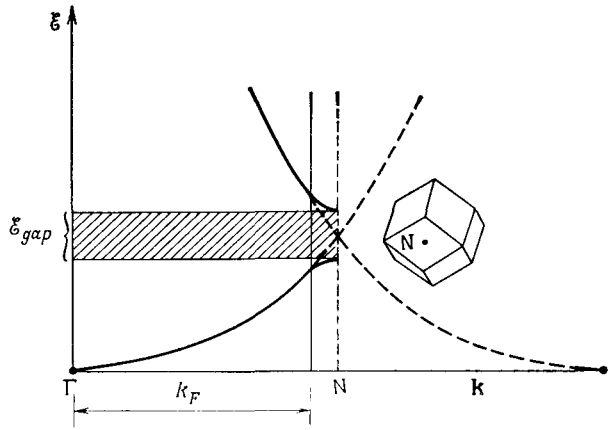
Фиг. 15.1. Определенные экспериментально поверхности Ферми в щелочных металлах. (Из работы [1].)

Показаны контуры постоянного удаления от центра для части поверхности, лежащей в первом октанте. Цифры указывают отклонения (в процентах) величины k/k_0 от единицы в точках максимального и минимального удаления, k_0 — радиус сферы свободных электронов. Контуры для Na и K проведены через интервал 0,02%, для Rb — через интервал 0,2% (дополнительная пунктирная линия соответствует отклонению, равному —0,3%), для Cs — через интервал 0,5% (дополнительная пунктирная линия соответствует отклонению, равному —1,25%).



Фиг. 15.2. Осцилляции де Гааза — ван Альфена, наблюдаемые при повороте кристалла калия в заданном магнитном поле. (Из работы [2].)

слабого псевдопотенциала (гл. 11). Более того, псевдопотенциал даже не должен быть очень малым, поскольку всюду, кроме непосредственной окрестности брэгговских плоскостей, отклонения от результата для свободных электронов появ-



Фиг. 15.3. Схема, показывающая, что хотя зоны при $k_F = 0{,}877\Gamma N$ невозможно отличить от зон свободных электронов, тем не менее возможна значительная энергетическая щель на брэгговской плоскости (N).

ляются лишь во втором порядке по возмущающему потенциалу (задача 5; см. также гл. 9). С учетом всего этого можно показать, что при почти сферических поверхностях Ферми на брэгговских плоскостях могут существовать энергетические щели шириной до 1 эВ (фиг. 15.3).

Свойства щелочных металлов являются уникальными в том отношении, что только они обладают почти сферическими поверхностями Ферми, целиком лежащими внутри одной зоны Бриллюэна. Благодаря этой особенности детальный полуклассический анализ, проведенный в гл. 12, в применении к кинетическим свойствам щелочных металлов сводится к простой теории свободных электронов Зоммерфельда, обсуждавшейся в гл. 2. Поскольку для свободных электронов анализ проводится гораздо проще, чем для блоховских электронов в общем случае, щелочные металлы представляют собой ценный «испытательный полигон» для исследования различных сторон поведения электронов в металле, поскольку здесь нам не приходится сталкиваться с колоссальными аналитическими трудностями, связанными с зонной структурой.

В основном измеренные кинетические коэффициенты щелочных металлов хорошо согласуются с наблюдаемой сферичностью их поверхностей Ферми [1]), т. е. с предсказаниями теории свободных электронов. Однако бывает трудно приготовить образцы, в достаточной мере свободные от кристаллических дефектов, чтобы строго проверить это. Например, хотя измерения магнетосопротивления ясно показывают, что в щелочных металлах оно зависит от поля гораздо слабее, чем в других металлах, тем не менее до настоящего времени не удалось экспериментально убедиться в отсутствии зависимости этой величины от поля при больших $\omega_c\tau$, как это должно иметь место при сферической поверхности Ферми. Кроме того, результаты ряда недавних экспериментов показывают, что значения постоянной Холла отличаются на несколько процентов от величины $-1/nec$, которая получается в теории свободных электронов (и которая должна наблюдаться в случае любой замкнутой поверхности Ферми, содержащей по одному электронному уровню на атом). Подобные расхождения привели некоторых исследователей к предположению, что электронная структура щелочных металлов в действительности может быть более сложной, чем описано выше; соображения в пользу этого, однако, далеко не убедительны, и сейчас, когда мы пишем эту книгу, преобладает мнение, что поверхности Ферми щелочных металлов представляют собой почти точные сферы [2]).

БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Сравнение калия ([Ar] $4s^1$) и меди ([Ar] $3d^{10}4s^1$) позволяет выявить важные характерные различия между щелочными и благородными металлами. В металлическом состоянии у этих элементов атомные уровни с заполненными оболочками конфигурации аргона ($1s^22s^22p^63s^23p^6$) дают зоны с очень сильной связью, лежащие гораздо ниже энергий любого из остальных электронных уровней в металле. Электроны на низколежащих уровнях в большинстве задач можно считать составной частью инертных ионных остовов, а при построении остальных зон рассматривать либо о. ц. к. решетку Бравэ, образованную ионными остовами K^+ с добавлением одного электрона на каждую элементарную ячейку, или же г. ц. к. решетку Бравэ ионов Cu^{11+}, к которой добавлено по одиннадцать электронов ($3d^{10}4s^1$) на каждую элементарную ячейку.

В калии (и других щелочных металлах) такие добавочные электроны заполняют половину зоны, очень похожей на зону свободных электронов; в резуль-

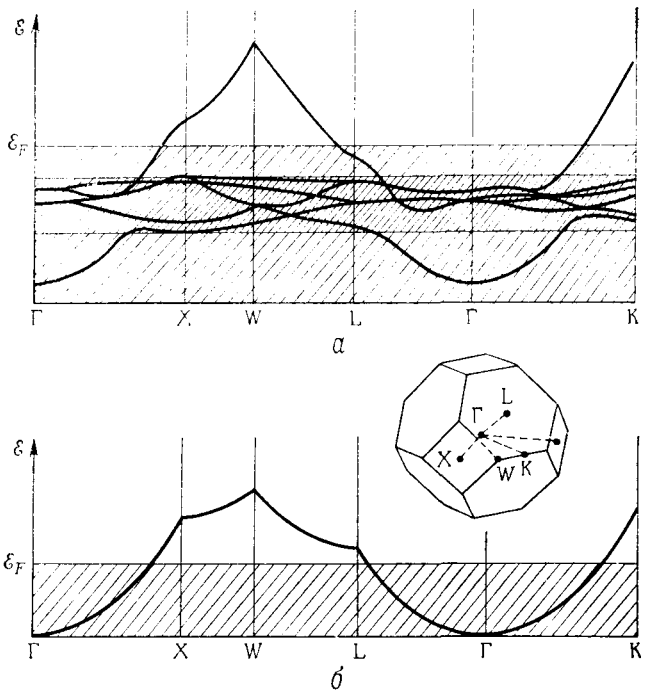
---

[1]) Исключение составляет литий, в котором поверхность Ферми известна плохо в силу причин, упоминавшихся в табл. 15.1. (Литий, по-видимому, имеет открытую поверхность Ферми.— *Прим. ред.*)

[2]) Отметим, что при этом эффективная масса электронов щелочных металлов заметно отличается от массы свободного электрона.— *Прим. ред.*

тате в калии мы имеем почти совершенно сферические поверхности Ферми, описанные выше.

В меди (и других благородных металлах [1])), чтобы разместить добавочные одиннадцать электронов, нужны по меньшей мере шесть зон (этого числа в действительности оказывается достаточно). Их структура изображена на фиг. 15.4. Видно, что почти для всех волновых векторов $\mathbf{k}$ шесть зон распадаются на пять,

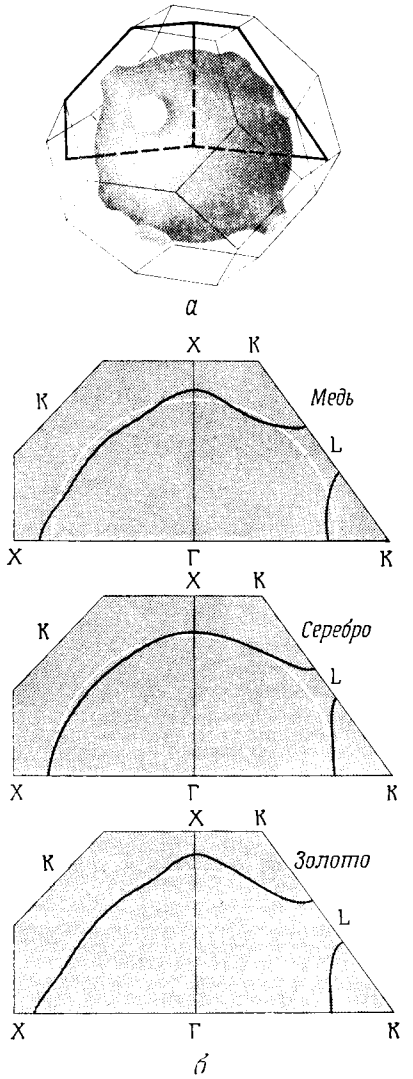


Фиг. 15.4. *а* — рассчитанные энергетические зоны в меди. (По работе [3].)
Кривые зависимости $\mathscr{E}$ от k показаны вдоль нескольких направлений внутри и на поверхности первой зоны Бриллюэна. (Точка Г находится в центре зоны.) *d*-зоны занимают густо заштрихованную область, ширина которой порядка 3,5 эВ.
б — наиболее низко лежащие энергии свободных электронов вдоль тех же направлений, что и на схеме *а*.
Масштабы по оси энергий на схемах *а* и *б* неодинаковы.

лежащих в сравнительно узком интервале энергий от 2 до 5 эВ ниже $\mathscr{E}_F$, и шестую, энергия которой колеблется от 7 эВ выше $\mathscr{E}_F$ до 9 эВ ниже $\mathscr{E}_F$.

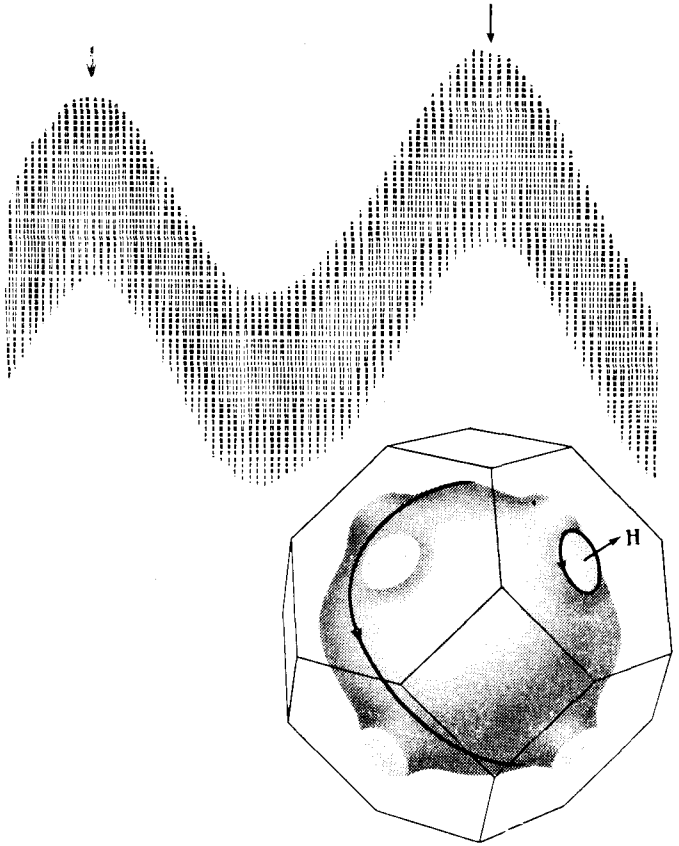
Пять узких зон принято называть *d*-зонами, а остальную часть уровней — *s*-зоной. Однако при применении этих терминов следует соблюдать осторожность, поскольку для некоторых значений $\mathbf{k}$ все шесть уровней лежат близко друг к другу и проводить различие между уровнями *d*-зон и *s*-зоны не имеет смысла. В наименовании отражено то обстоятельство, что при тех волновых векторах, при которых уровни отчетливо распадаются на пять и один, пять из них получаются из пяти атомных *d*-уровней в смысле приближения сильной связи (гл. 10), а на остающемся шестом уровне помещается электрон, который в атоме был бы 4*s*-электроном.

[1]) В золоте 4*f*-зона лежит достаточно низко, и ее электроны можно рассматривать как часть ионного остова наравне с электронами из конфигурации Xe.



Фиг. 15.5. *а* — в трех благородных металлах сфера свободных электронов выпячивается в направлении ⟨111⟩ до соприкосновения с шестиугольной гранью зоны.
б — детальное изображение сечения поверхности Ферми для каждого металла в отдельности. (Из работы [5].)
Выбор сечений ясен из сопоставления схем *а* и *б*.

Заметим, что зависимость от $\mathbf{k}$ для уровней s-зоны везде, кроме областей, где они подходят к d-зонам, по своему виду во многом напоминает низшую зону свободных электронов в г. ц. к. кристалле (изображенную для сравнения на фиг. 15.4, *б*), особенно если учесть предполагаемые изменения вблизи границ зоны Бриллюэна, возникающие при расчете по методу почти свободных электронов (гл. 9). Заметим также, что уровень Ферми лежит достаточно высоко над d-зонами, так что s-зона пересекает поверхность Ферми $\mathscr{E}_F$ в точках, где



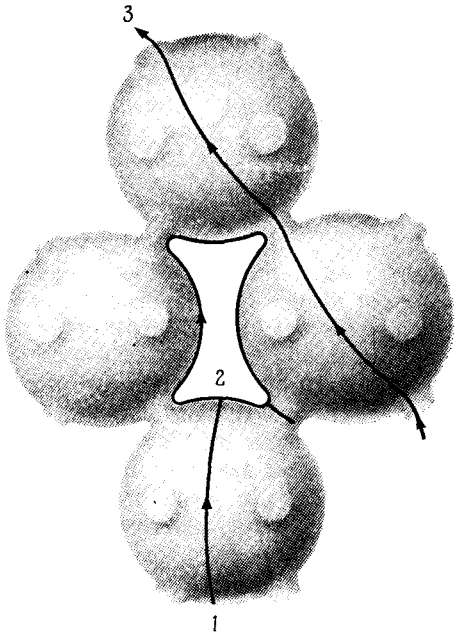
Фиг. 15.6. Осцилляции де Гааза — ван Альфена в серебре. (С любезного разрешения А. С. Джозефа.)

Магнитное поле параллельно направлению ⟨111⟩. Два различных периода связаны с орбитами на «шейке» и на «пузе», показанными на врезке, причем высокочастотные осцилляции обусловлены более широкой орбитой, проходящей по «пузу». Путем простого подсчета числа высокочастотных периодов, укладывающихся в один низкочастотный период (т. е. между двумя стрелками), можно непосредственно получить, что A_{111} («пузо»)/A_{111} («шейка») = 51. (Обратите внимание, что для получения этой фундаментальной геометрической информации нам не обязательно знать вертикальные или горизонтальные масштабы на графике!)

ее сходство с зоной свободных электронов все еще остается заметным [1]). Таким образом, рассчитанная зонная структура показывает, что при экспериментальном исследовании поверхности Ферми с определенным успехом можно продолжать использовать результаты расчетов по методу почти свободных электронов. Однако следует всегда иметь в виду, что на небольшой глубине под поверхностью Ферми скрывается очень сложная система *d*-зон, которые вполне могут влиять на свойства металла гораздо сильнее, чем любая из заполненных зон в щелочных металлах [2]).

[1]) Однако уровень Ферми все же лежит достаточно близко к *d*-зоне, так что классификация уровней зоны проводимости на поверхности Ферми как уровней *s*-зоны несколько сомнительна. Более точное определение того, относится ли данный уровень к *s*- или *d*-типу, должно основываться на детальном изучении его волновой функции. В этом смысле бо́льшая часть уровней на поверхности Ферми (хотя далеко не все) представляют собой уровни *s*-типа.

[2]) О различной роли заполненных зон в щелочных и благородных металлах напоминают их атомные потенциалы ионизации. Чтобы удалить вначале первый ($4s$), а затем второй ($3p$) электрон из атома калия, необходимы энергии 4,34 и 31,81 эВ. Соответствующие цифры для меди есть 7,72 эВ ($4s$) и 20,29 эВ ($3d$).



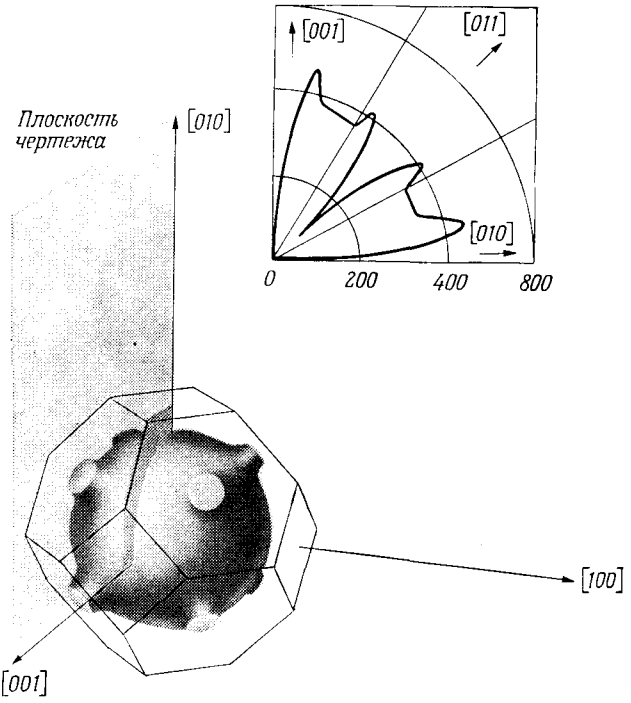
Фиг. 15.7. Изображение нескольких орбит из поразительно большого числа типов орбит, по которым может двигаться электрон в k-пространстве при приложении к благородному металлу постоянного магнитного поля.

Напомним, что орбиты получаются сечением поверхности Ферми плоскостями, перпендикулярными полю. Показаны: замкнутая электронная орбита (*1*); замкнутая дырочная орбита (*2*); открытая орбита (*3*), которую можно продолжить до бесконечности в одном направлении в схеме повторяющихся зон.

Поверхность Ферми для единственной наполовину заполненной зоны свободных электронов в г. ц. к. решетке Бравэ представляет собой сферу, которая целиком расположена внутри первой зоны Бриллюэна и ближе всего подходит к поверхности зоны в направлении ⟨111⟩. В этих направлениях ее расстояние от центра зоны составляет 0,903 расстояния от центра зоны до центра шестиугольной грани. Измерения эффекта де Гааза — ван Альфена показывают, что во всех трех благородных металлах поверхности Ферми в целом очень похожи на сферу свободных электронов, но в направлениях ⟨111⟩ в действительности они касаются граней зоны Бриллюэна, поэтому наблюдаемые поверхности Ферми имеют форму, показанную на фиг. 15.5. Восемь «шеек» вытягиваются и касаются восьми шестиугольных граней зоны, но в остальном поверхность мало искажена по сравнению со сферической. Существование «шеек» наиболее отчетливо проявляется в осцилляциях де Гааза — ван Альфена в магнитных полях, параллельных направлениям ⟨111⟩. Эти осцилляции содержат два периода; они определяются экстремальными орбитами на «пузе» (максимум) и «шейке» (минимум) (фиг. 15.6). Отношение этих двух периодов непосредственно дает отношение максимального и минимального поперечных сечений в направлениях ⟨111⟩ [1]):

Металл	A_{111} («пузо»)/A_{111} («шейка»)
Cu	27
Ag	51
Au	29

[1]) См. [4]. Значение для серебра можно определить непосредственно по экспериментальной кривой на фиг. 15.6.



Фиг. 15.8. Ярко выраженная зависимость магнетосопротивления от направления для меди в сильных полях, которая характерна для поверхностей Ферми, содержащих открытые орбиты. (Из работы [6].)

Направления [001] и [010] кристалла меди указаны на фигуре, ток течет в направлении [100], перпендикулярном плоскости чертежа. Магнитное поле лежит в плоскости чертежа. Его величина неизменна и составляет 18 кГс, а направление непрерывно меняется от [001] до [010]. Представлена построенная в полярных координатах зависимость величины

$$\frac{\rho(H)-\rho(0)}{\rho(0)}$$

от ориентации образца. Измерения выполнены на очень чистом образце при очень низкой температуре (4,2 К — температура жидкого гелия), чтобы добиться максимального возможного значения $\omega_c\tau$.

Хотя искаженная сфера, «выпячивающаяся» наружу до контакта с шестиугольными гранями зоны, остается довольно простой структурой, тем не менее при рассмотрении поверхности Ферми благородных металлов в схеме повторяющихся зон мы получаем множество разнообразных чрезвычайно сложных орбит. Некоторые простейшие из них показаны на фиг. 15.7. Открытые орбиты ответственны за весьма эффектное поведение магнетосопротивления благородных металлов (фиг. 15.8): для некоторых направлений оно не стремится к насыщению, что очень хорошо объясняется полуклассической теорией (см. стр. 237—242).

Хотя топология поверхностей Ферми благородных металлов может обусловливать очень сложные кинетические свойства, у этих поверхностей есть лишь одна полость, поэтому при изучении эффектов переноса благородные металлы, подобно щелочным, можно считать однозонными. Все другие известные поверхности Ферми металлических элементов имеют несколько полостей.

Однако из-за наличия лежащих на небольшой глубине d-зон вполне вероятно, что однозонная модель неприменима для объяснения эффектов, требующих выхода за рамки полуклассической модели. Особенно отчетливо наличие d-зон проявляется в оптических свойствах благородных металлов.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Цвет металла определяется зависимостью его коэффициента отражения от частоты: некоторые частоты отражаются сильнее, чем другие. Уже само различие цвета меди, золота и алюминия указывает на то, что зависимость коэффициента отражения от частоты может существенно изменяться при переходе от одного металла к другому.

В свою очередь, как показывает стандартный расчет теории электромагнетизма (приложение Л), коэффициент отражения металла определяется его проводимостью, зависящей от частоты. Подстановка выражения (1.29) для свободных электронов в формулу (Л. 6) дает коэффициент отражения, в который из всех характеристик конкретного металла входят лишь его плазменная частота и (электронное) время релаксации. Поэтому структура коэффициента отражения, получаемого в модели свободных электронов, недостаточно сложна, чтобы объяснить характерные «пороги» в наблюдаемых коэффициентах отражения реальных металлов; она не объясняет также, почему эти коэффициенты столь сильно меняются при переходе от одного металла к другому.

Резкие изменения коэффициента отражения связаны со вступлением в действие новых механизмов поглощения энергии. В модели свободных электронов зависимость коэффициента отражения от частоты оказывается довольно простой из-за того, что в ней столкновения рассматриваются как единственный механизм поглощения энергии. Падающее излучение лишь ускоряет свободные электроны и, если бы столкновения отсутствовали, электроны отдавали бы всю приобретенную энергию в форме проходящего и отраженного излучений.

Поскольку металл непрозрачен для излучения с частотой ниже плазменной (см. стр. 33, а также задачу 2), в отсутствие столкновений все падающее на металл излучение должно было бы полностью отражаться. Излучение с частотой выше плазменной может проходить через металл, и отражение уменьшается. Единственный эффект столкновений в этом случае заключается в том, что они сглаживают резкий переход от полного к частичному отражению. Из-за столкновений часть энергии, приобретаемой электронами от падающего излучения, преобразуется в тепловую энергию (скажем, ионов или примесей). В результате количество отраженной энергии уменьшается как выше, так и ниже плазменной частоты. Поскольку столкновения приводят к этому эффекту на всех частотах, они не могут обусловливать резкой зависимости коэффициента отражения от частоты.

Для блоховских электронов ситуация совершенно отлична. Теперь возможен другой механизм поглощения падающей энергии, дающий сильную зависимость от частоты. Проще всего его можно понять, рассматривая падающее излучение как поток фотонов с энергией $\hbar\omega$ и импульсом $\hbar\mathbf{q}$. Фотон способен потерять энергию, вызвав переход электрона с уровня с энергией $\mathscr{E}$ на уровень с энергией $\mathscr{E}' = \mathscr{E} + \hbar\omega$. В случае свободных электронов в силу закона сохранения импульса должно выполняться дополнительное условие $\mathbf{p}' = \mathbf{p} + \hbar\mathbf{q}$, которое не может быть выполнено (см. задачу 3), вследствие чего подобные потери энергии запрещены. Однако в присутствии периодического потенциала трансляционная симметрия свободного пространства оказывается нарушенной и закон сохранения импульса уже несправедлив. Тем не менее некоторый более слабый закон сохранения все же должен выполняться, поскольку периодический потенциал частично сохраняет трансляционную симметрию. Этот закон сохранения налагает ограничение на изменение волнового вектора

электрона. Соответствующая формула напоминает закон сохранения импульса:

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{q} + \mathbf{K}, \tag{15.4}$$

где $\mathbf{K}$ — любой вектор обратной решетки.

Соотношение (15.4) является частным случаем «закона сохранения квазиимпульса», который подробно обсуждается в приложении Н (т. 2). Здесь мы лишь отметим, что формула (15.4) представляет собой весьма правдоподобную модификацию закона сохранения импульса, справедливого для пустого пространства. Действительно, хотя электронные уровни в периодическом потенциале и нельзя считать отдельными плоскими волнами, как в пустом пространстве, тем не менее их можно представить в виде суперпозиции плоских волн, волновые векторы которых отличаются лишь на векторы обратной решетки [см., например, разложение (8.42)].

Так как длина волны видимого света порядка 5000 Å, волновой вектор фотона $\mathbf{q}$ обычно имеет величину порядка 10^5 см$^{-1}$. Типичные размеры зоны Бриллюэна, с другой стороны, оказываются порядка $k_F \approx 10^8$ см$^{-1}$. Поэтому слагаемое $\mathbf{q}$ в (15.4) может сдвинуть волновой вектор $\mathbf{k}$ лишь на десятые доли процента от размеров зоны Бриллюэна. Поскольку два уровня в одной и той же энергетической зоне, волновые векторы которых отличаются на вектор обратной решетки, фактически идентичны, смещением на $\mathbf{K}$ также можно пренебречь, и мы приходим к важному выводу, что волновой вектор блоховских электронов практически не меняется при поглощении фотона.

Чтобы энергия электрона изменилась на величину $\hbar\omega$, равную обычно нескольким электрон-вольтам, он должен перейти из одной зоны в другую без существенного изменения волнового вектора. Такие процессы называются межзонными переходами [1]). Они начинают происходить, когда при некотором значении $\mathbf{k}$ энергия фотона $\hbar\omega$ превысит разность энергий $\mathscr{E}_{n'}(\mathbf{k}) - \mathscr{E}_n(\mathbf{k})$ двух зон n' и n, из которых $\mathscr{E}_n(\mathbf{k})$ лежит ниже уровня Ферми (чтобы имелся электрон, способный к переходу), а $\mathscr{E}_{n'}(\mathbf{k})$ — выше уровня Ферми (чтобы принцип Паули не запрещал перехода на этот конечный уровень). Подобная критическая энергия или частота называется порогом межзонных переходов [2]).

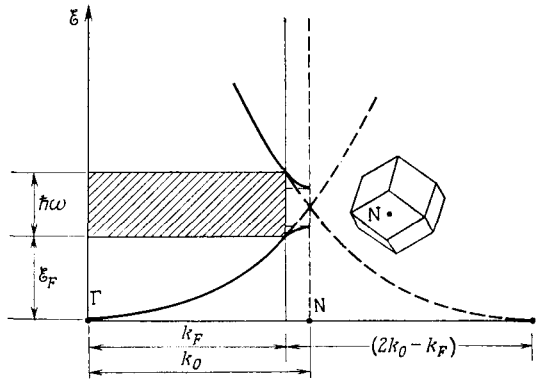
Межзонный переход может представлять собой как возбуждение электронов из зоны проводимости (самой высокой зоны, содержащей электроны) на более высокие незанятые уровни, так и возбуждение электронов из заполненных зон на незанятые уровни в зоне проводимости (самой низкой зоне, содержащей незанятые уровни).

В щелочных металлах заполненные зоны лежат гораздо ниже зоны проводимости, поэтому порог межзонных переходов определяется возбуждением электронов зоны проводимости на более высокие уровни. Поскольку поверхность Ферми в щелочных металлах очень близка к сфере свободных электронов, энергетические зоны выше зоны проводимости также очень похожи на зоны

---

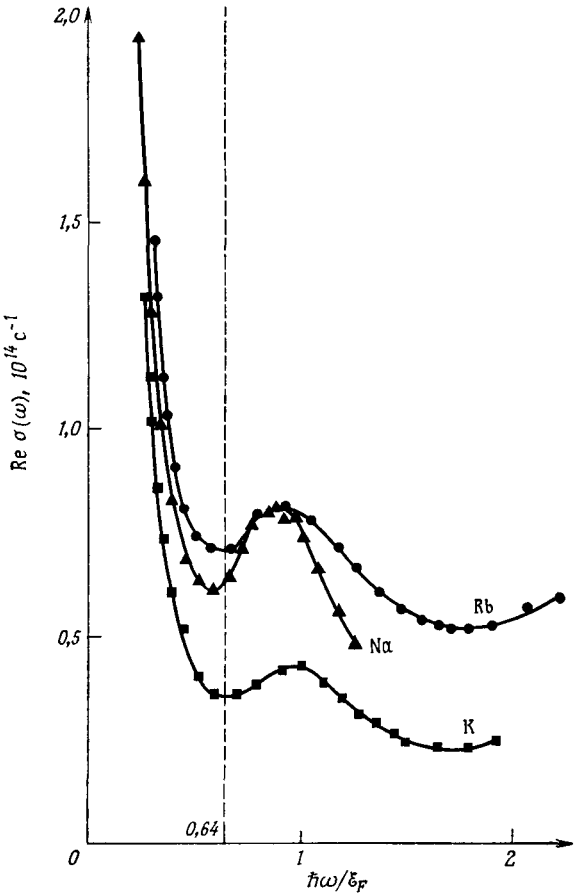
[1]) Точнее, они называются *прямыми межзонными переходами*. Анализ оптических данных обычно затруднен из-за возможности *непрямых межзонных переходов*, при которых волновой вектор $\mathbf{k}$ электрона не сохраняется, и избыточный квазиимпульс уносится квантованным колебанием решетки (фононом). Поскольку энергии *фононов* гораздо меньше энергий оптических *фотонов* в моновалентных металлах (гл. 23 и 24), наши общие выводы не очень чувствительны к возможности непрямых переходов, и мы будем пренебрегать ими. Их, однако, нельзя игнорировать в более точной количественной теории.

[2]) В полуклассической модели, излагавшейся в гл. 12 и 13, межзонные переходы запрещены условием (12.10). Когда частота становится сравнимой с порогом межзонного перехода, полуклассическим выражением для высокочастотной проводимости (13.34) следует пользоваться с большой осторожностью, поскольку поправки к нему, даваемые более общей формулой (13.37), могут быть чрезвычайно важными.



Фиг. 15.9. Определение пороговой энергии межзонного поглощения в модели свободных электронов для щелочных металлов.

Численно $\hbar\omega = 0{,}64\,\mathscr{E}_F$.



Фиг. 15.10. Величина Re σ (ω), найденная из измерений коэффициентов отражения трех щелочных металлов. (С любезного разрешения Н. Смита.)

Хорошо виден порог межзонных переходов, расположенный довольно близко к $0{,}64\,\mathscr{E}_F$, где $\mathscr{E}_F$ — фермиевская энергия свободных электронов, приведенная в табл. 2.1.

свободных электронов, особенно для векторов $\mathbf{k}$ внутри «сферы» Ферми, которая не доходит до граней зоны Бриллюэна. Чтобы получить оценку пороговой энергии $\hbar\omega$ в модели почти свободных электронов, заметим, что занятые уровни зоны проводимости, энергии которых лежат ближе всего к следующим по высоте свободным от электронов уровням с тем же волновым вектором $\mathbf{k}$, отвечают точкам поверхности Ферми, находящимся ближе всего к брэгговским плоскостям, т. е. тем точкам (см. фиг. 15.1), где сфера Ферми пересекает прямые ГN. Таким образом, для порога межзонных переходов имеем

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2}{2m}(2k_0 - k_F)^2 - \frac{\hbar^2}{2m}k_F^2. \tag{15.5}$$

Здесь k_0 — длина отрезка ГN, соединяющего центр зоны Бриллюэна с серединой одной из граней зоны (фиг. 15.9). Она связана с k_F соотношением (см. стр. 284) $k_F = 0{,}877\ k_0$. Выражая k_0 через k_F, из (15.5) получаем

$$\hbar\omega = 0{,}64\ \mathscr{E}_F. \tag{15.6}$$

На фиг. 15.10 показаны величины $\mathrm{Re}\sigma(\omega)$ для натрия, калия и рубидия, определенные по измеренным коэффициентам отражения. В области низких частот происходит падение $\mathrm{Re}\,\sigma$ с увеличением частоты, которое характерно для модели свободных электронов (см. задачу 2). Вблизи точки $0{,}64\ \mathscr{E}_F$ наблюдается, однако, заметный рост $\mathrm{Re}\sigma(\omega)$, что служит убедительным подтверждением расчетов порога межзонных переходов в приближении почти свободных электронов.

В благородных металлах ситуация совершенно иная, что связано с наличием d-зон. На фиг. 15.11 приведена рассчитанная зонная структура меди, включая наинизшие совсем пустые зоны. Обратите внимание, что они также напоминают изображенные ниже на той же фигуре зоны свободных электронов, хотя и несколько искаженные. Порог возбуждения электронов из зоны проводимости в верхние зоны достигается в точке b [где «шейка» поверхности Ферми пересекает шестиугольную грань зоны Бриллюэна (фиг. 15.5, a)]. Пороговая энергия пропорциональна длине верхней вертикальной стрелки на фиг. 15.11 и составляет примерно 4 эВ.

Электроны из d-зон могут, однако, переходить на незанятые уровни зоны проводимости и при более низких энергиях. Подобный переход происходит в той же точке b; разность энергий при этом пропорциональна длине нижней вертикальной стрелки и составляет около 2 эВ. Еще один, немного более низкочастотный переход, происходит в точке a.

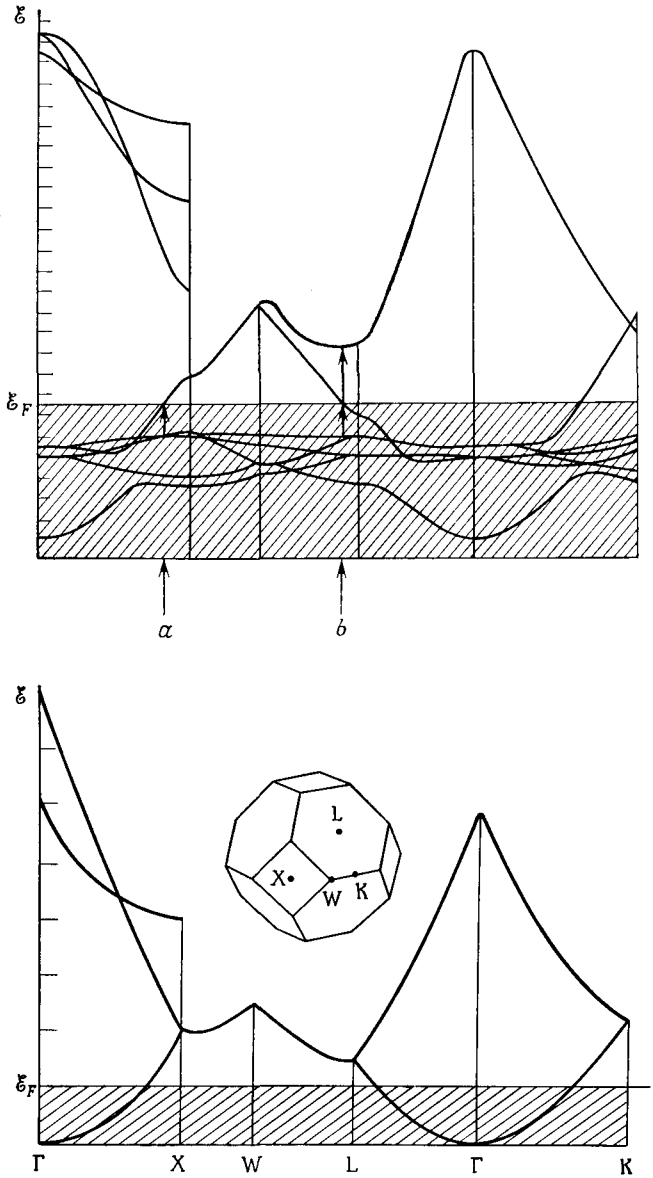
Измеренный коэффициент поглощения в меди (фиг. 15.12) действительно резко возрастает примерно при 2 эВ. Следовательно, красноватый цвет меди непосредственно определяется довольно низким порогом возбуждения электронов d-зоны в зону проводимости. Действительно, энергия 2 эВ приходится как раз на оранжевую часть видимого спектра [1]).

Определение параметров зонной структуры по оптическим свойствам в некоторых поливалентных металлах остается довольно простым [2]), но далеко не всегда его удается провести таким прямым образом. На поверхности Ферми

---

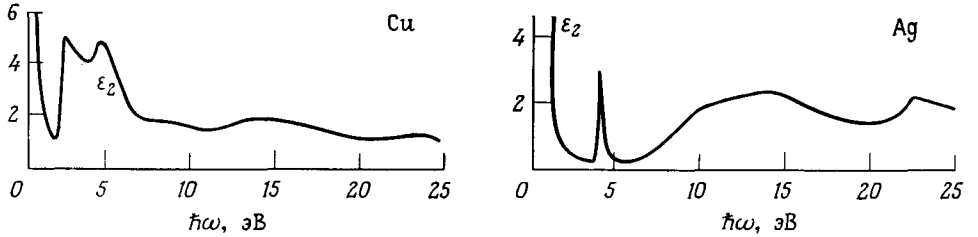
[1]) Желтоватый цвет золота также объясняется тем, что порог лежит примерно при той же энергии. Для серебра, однако, ситуация более сложна: в нем порог возбуждения электронов d-зон и плазменный порог, вероятно, сливаются примерно при 4 эВ (фиг. 15.12), что приводит к гораздо более равномерному изменению коэффициента отражения в видимой области спектра (от 2 до 4 эВ).

[2]) См., например, проводимое ниже обсуждение свойств алюминия.



Фиг. 15.11. Рассчитанные Бёрдиком [3] энергетические зоны меди.

Расчет показывает, что порог поглощения для переходов вверх из зоны проводимости составляет около 4 эВ, тогда как порог для переходов из d-зоны в зону проводимости составляет лишь около 2 эВ. Масштаб по оси энергий равен 0,1 ридберга (= 1,36 эВ). Обратите внимание на сходство рассчитанных зон (кроме d-зон) с зонами свободных электронов, изображенными внизу.



Фиг. 15.12. Зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости $\varepsilon_2(\omega) = \mathrm{Im}\,\varepsilon(\omega)$ от величины $\hbar\omega$, найденная по измерениям коэффициента отражения. (Из работы [7].)

Обратите внимание на зависимость вида $(1/\omega^3)$ ниже 2 эВ в меди и ниже 4 эВ в серебре; такая зависимость характерна для свободных электронов. Четко обнаруживается начало межзонного поглощения.

могут, например, иметься точки, где зона проводимости вырождена со следующей вышерасположенной зоной. В результате межзонные переходы могут происходить при сколь угодно низких энергиях, т. е. четкий порог межзонных переходов отсутствует.

ДВУХВАЛЕНТНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Двухвалентные металлы расположены в столбцах периодической системы элементов справа от щелочных и благородных металлов. Их атомные конфигурации и кристаллические структуры приведены в табл. 15.2.

Таблица 15.2

Двухвалентные металлы

Металлы группы II А	Металлы группы II Б
Be : $1s^2\,2s^2$ г. п. у.	
Mg : [Ne] $3s^2$ г. п. у.	
Ca : [Ar] $4s^2$ г. ц. к.	Zn : [Ar] $3d^{10}\,4s^2$ г. п. у.
Sr : [Kr] $5s^2$ г. ц. к.	Cd : [Kr] $4d^{10}\,5s^2$ г. п. у.
Ba : [Xe] $6s^2$ о. ц. к.	Hg : [Xe] $4f^{14}\,5d^{10}\,6s^2$ [a]

[a] Ромбоэдрическая моноатомная решетка Бравэ.

В отличие от щелочных и благородных металлов (группы IA и IБ) на свойства металлов групп IIA и IIБ в гораздо меньшей степени влияет присутствие или отсутствие заполненных d-зон. Расчеты зонной структуры показывают, что в цинке и кадмии d-зона полностью лежит ниже дна зоны проводимости, а в ртути она перекрывается с зоной проводимости лишь в очень узкой области вблизи ее дна. В результате d-зоны не играют важной роли и вариация свойств этих металлов, обусловленная различием их кристаллических структур, проявляется гораздо сильнее, чем изменения, связанные с принадлежностью металла к одной из этих двух групп [1]).

КУБИЧЕСКИЕ ДВУХВАЛЕНТНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Кальций, стронций и барий, у которых на элементарную ячейку приходится по два электрона, могли бы в принципе быть диэлектриками. Для них объем сферы Ферми в модели свободных электронов совпадает с объемом первой зоны

[1]) См., однако, работу [18*]. — *Прим. ред.*

Бриллюэна, поэтому сфера Ферми пересекает грани зоны. Таким образом, поверхность Ферми свободных электронов имеет довольно сложную структуру в первой зоне и дырочные «карманы» во второй. С точки зрения теории почти свободных электронов вопрос заключается в том, имеет ли эффективный потенциал решетки (т. е. псевдопотенциал) достаточную величину, чтобы сжать до нуля «карманы» второй зоны и заполнить таким образом все незанятые уровни в первой зоне. Очевидно, этого не происходит, поскольку все элементы второй группы являются металлами. Однако детальный вид поверхностей Ферми металлов из группы IIA (щелочноземельных металлов) известен недостаточно хорошо, поскольку их трудно получить в чистой форме, так что стандартные методы исследования неэффективны.

РТУТЬ

Ртуть имеет ромбоэдрическую решетку Бравэ, поэтому приходится прибегать к не особенно приятным и непривычным геометрическим построениям в k-пространстве. Проведены, однако, измерения эффекта де Гааза — ван Альфена [8], которые показывают наличие электронных «карманов» во второй зоне и сложной протяженной структуры в первой.

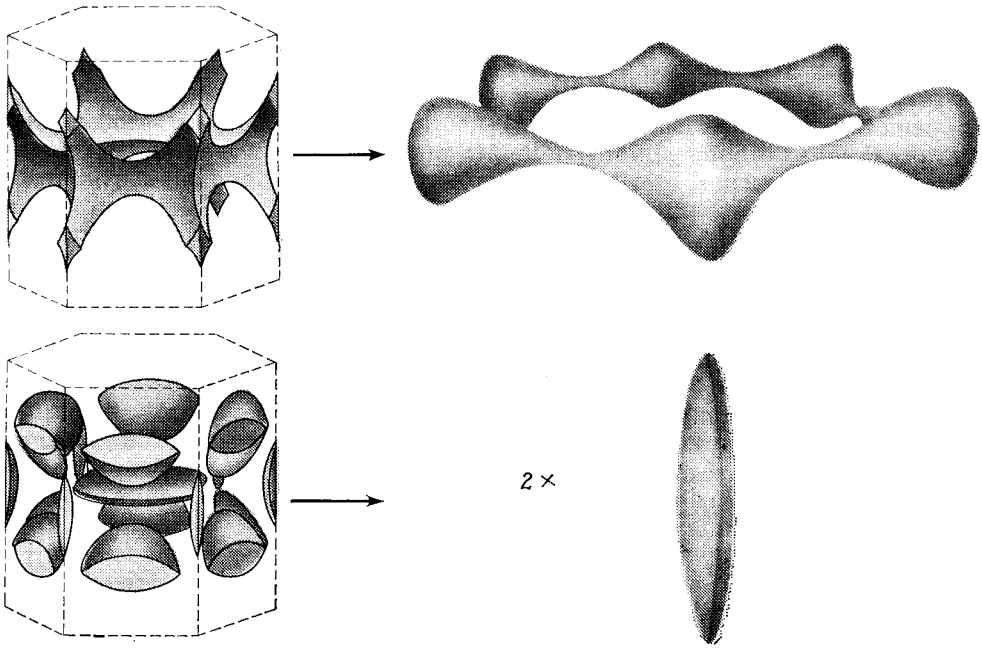
ГЕКСАГОНАЛЬНЫЕ ДВУХВАЛЕНТНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Хорошие данные по эффекту де Гааза — ван Альфена имеются для бериллия, магния, цинка и кадмия. Эти экспериментальные данные говорят о том, что поверхности Ферми указанных металлов представляют собой (более или менее заметно искаженную) чрезвычайно сложную структуру, которую можно получить из сферы свободных электронов, содержащей по четыре уровня на каждую элементарную гексагональную ячейку (напоминаем, что в г. п. у. структуре на каждую элементарную ячейку приходится по два атома). Для этого следует найти пересечение сферы свободных электронов с брэгговскими плоскостями. Соответствующее построение показано на фиг. 9.11 для «идеального» отношения $c/a = 1{,}633$ [1]).

Для всех г. п. у. металлов возникает характерная трудность, обусловленная обращением в нуль структурного фактора на шестиугольных гранях первой зоны Бриллюэна в случае отсутствия спин-орбитальной связи (стр. 175). Вследствие этого слабый периодический потенциал (или псевдопотенциал) не вызывает в первом порядке расщепления зон свободных электронов на таких гранях. Сказанное справедливо не только в приближении почти свободных электронов: если пренебречь спин-орбитальной связью, то на подобных гранях всегда будет иметься по меньшей мере двукратное вырождение. Следовательно, в тех случаях, когда спин-орбитальная связь мала (как для более легких элементов), при построении искаженной поверхности Ферми свободных электронов лучше опускать такие брэгговские плоскости; в результате мы получим гораздо более простые структуры, изображенные на фиг. 9.12. Какая из картин более точна — зависит от размера энергетических щелей, возникающих за счет спин-орбитальной связи. Размер щели может быть таков, что для анализа гальваномагнитных данных в слабых полях окажутся применимы структуры, изображенные на фиг. 9.11, тогда как в сильных полях нарастает вероятность

---

[1]) У бериллия и магния отношение c/a близко к идеальному, а в цинке и кадмии оно примерно на 15% больше идеального.



Фиг. 15.13. Найденная экспериментально поверхность Ферми бериллия. (Из работы [9].)
«Монстр» свободных электронов (вверху слева) стягивается в «венок» (вверху справа), а все остальные куски поверхности Ферми свободных электронов (внизу слева), за исключением двух «сигар» (внизу справа), исчезают. В «венке» содержатся дырки, а в «сигарах» — электроны.

магнитного пробоя [1]) и фактически реализуется структура, показанная на фиг. 9.12.

Эта трудность делает довольно сложным анализ данных по эффекту де Гааза — ван Альфена в гексагональных металлах. Наиболее простую поверхность Ферми (фиг. 15.13) имеет, по-видимому, бериллий (у которого спин-орбитальная связь очень слаба). Внутри «венка» заключены дырки, а в (двух) «сигарах» находятся электроны, поэтому бериллий служит простым, хотя и топологически курьезным примером компенсированного металла.

ТРЕХВАЛЕНТНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Сходство между различными трехвалентными металлами выражено еще слабее; ниже будет рассмотрен лишь самый простой из них — алюминий [2]).

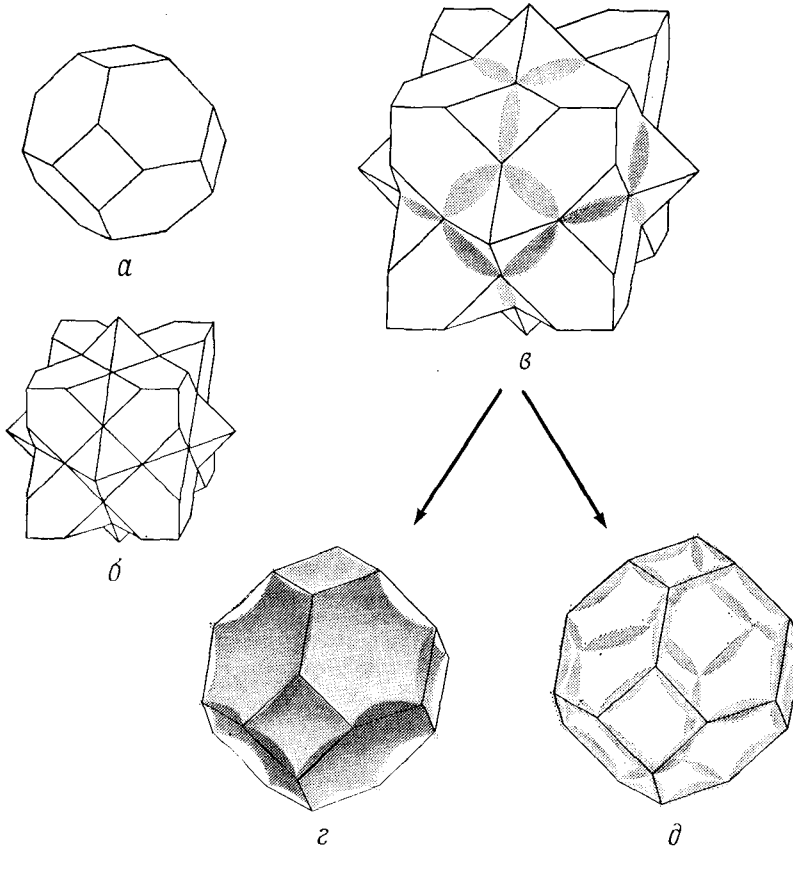
---

[1]) Магнитный пробой — туннельный переход электрона с одной квазиклассической траектории в магнитном поле на другую (см. гл. 12, стр. 223). — *Прим. ред.*

[2]) Бор является полупроводником. Кристаллическая структура галлия (сложная ромбическая) дает в модели свободных электронов поверхность Ферми, простирающуюся до девятой зоны. Индий имеет центрированную тетрагональную решетку, которую можно рассматривать как г. ц. к. решетку, слегка вытянутую вдоль одной из осей куба; по многим своим электронным свойствам он незначительно отличается от алюминия. Таллий — самый тяжелый г. п. у. металл, поэтому он обладает наиболее сильной спин-орбитальной связью. Его поверхность Ферми напоминает, видимо, поверхность свободных электронов, изображенную на фиг. 9.11, в которой сохранено расщепление на шестиугольных гранях (в отличие от самого легкого из г. п. у. металлов — бериллия).

АЛЮМИНИЙ

Поверхность Ферми алюминия очень близка к поверхности свободных электронов для гранецентрированной кубической моноатомной решетки Бравэ с тремя электронами проводимости на атом, изображенной на фиг. 15.14. Можно показать (задача 4), что для алюминия поверхность Ферми свободных электронов целиком содержится во второй, третьей и четвертой зонах (фиг. 15.14, *в*). При изображении в схеме приведенных зон поверхность Ферми второй зоны (фиг. 15.14, *г*) представляет собой замкнутую структуру, содержащую незанятые уровни, а поверхность третьей зоны (фиг. 15.14, *д*) имеет вид сложной структуры из узких трубок. Часть поверхности, расположенная в четвертой зоне, очень мала; она окружает крошечные «карманы» занятых уровней.



Фиг. 15.14. Первая (*а*), вторая (*б*) зоны Бриллюэна для г. ц. к. кристалла и сфера свободных электронов для моноатомной г. ц. к. решетки Бравэ трехвалентного металла (*в*). (Из работы [10].)

Сфера свободных электронов полностью охватывает первую зону, проходит через вторую зону в третью и (в уголках) даже немного проникает в четвертую зону.

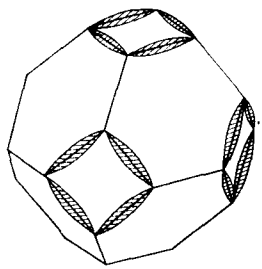
г — часть сферы свободных электронов во второй зоне после возвращения посредством трансляции в первую зону Бриллюэна (внутри выгнутой поверхности содержатся дырки).

д — часть сферы свободных электронов в третьей зоне после возвращения посредством трансляции в первую зону Бриллюэна (внутри поверхности заключены электроны).

После трансляций поверхность четвертой зоны состоит из микроскопических электронных «карманов», расположенных во всех угловых точках.

При учете слабого периодического потенциала электронные «карманы» четвертой зоны исчезают, а поверхность третьей зоны превращается в совокупность не связанных друг с другом «колец» (фиг. 15.15). Это согласуется с данными по эффекту де Гааза — ван Альфена, которые указывают на отсутствие электронных «карманов» четвертой зоны и позволяют вполне точно определить характерные размеры поверхностей Ферми во второй и третьей зонах.

Алюминий может служить поразительным примером применимости полуклассической теории величины коэффициентов Холла. Коэффициент Холла в сильном поле должен быть равен $R_H = -1/(n_e - n_h)\,ec$, где n_e и n_h — число



Фиг. 15.15. Поверхность Ферми алюминия в третьей зоне в схеме приведенных зон. (Из работы [11].)

уровней на единицу объема внутри электронных и дырочных полостей поверхности Ферми. Поскольку первая зона алюминия целиком заполнена и в ней содержится по два электрона на атом, остающийся один из трех валентных электронов на атом должен заполнять уровни второй и третьей зон. Поэтому

$$n_e^{\mathrm{II}} + n_e^{\mathrm{III}} = \frac{n}{3}, \tag{15.7}$$

где n — плотность носителей в модели свободных электронов при валентности 3. С другой стороны, поскольку полного числа уровней в любой зоне достаточно, чтобы разместить по два электрона на атом, мы имеем также

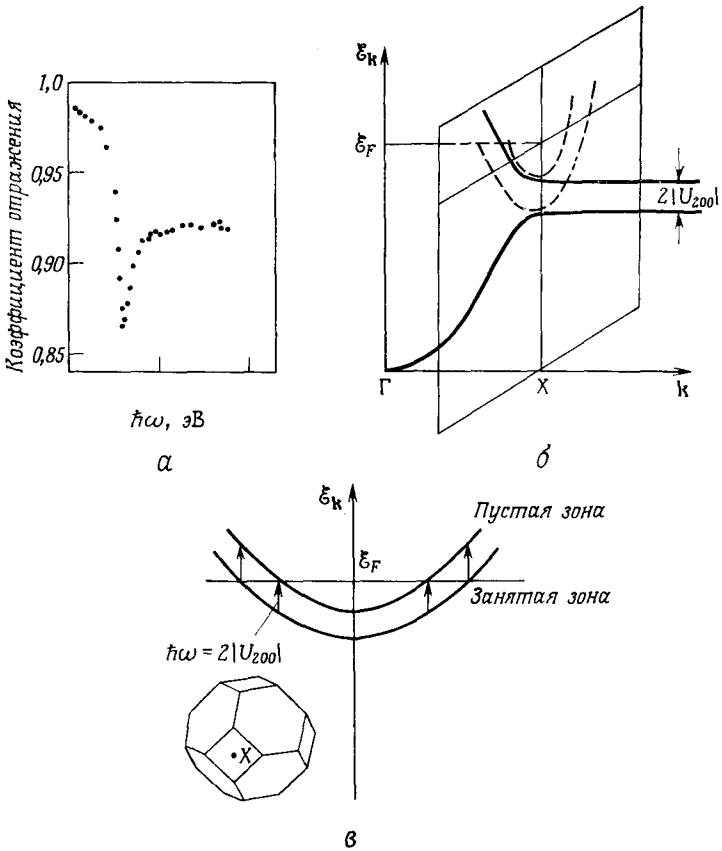
$$n_e^{\mathrm{II}} + n_h^{\mathrm{II}} = 2\left(\frac{n}{3}\right). \tag{15.8}$$

Вычитая (15.8) из (15.7), получаем

$$n_e^{\mathrm{III}} - n_h^{\mathrm{II}} = -\frac{n}{3}. \tag{15.9}$$

Поэтому коэффициент Холла в сильных полях должен иметь положительный знак, а найденная по нему эффективная плотность носителей должна быть равна $^1/_3$ ее значения в модели свободных электронов. Именно это и наблюдается в действительности (см. фиг. 1.4). При рассмотрении эффекта Холла в сильных полях удобнее считать, что в алюминии на атом приходится по одной дырке, а не по три электрона. (Такой результат получается, если учесть, что во второй зоне на атом приходится немного более чем по одной дырке, а в третьей — малая доля электрона.)

Коэффициент отражения алюминия (фиг. 15.16, *а*) имеет очень резкий минимум, который хорошо объясняется в модели почти свободных электронов



Фиг. 15.16. *а* — коэффициент отражения алюминия в интервале энергий $0 \leqslant \hbar\omega \leqslant 5$ эВ. (Из работы [12].)

б — энергетические зоны в направлении ГХ, а также на квадратной грани зоны Бриллюэна, перпендикулярной ГХ (пунктирные линии).

в — изображенные отдельно энергетические зоны на квадратной грани зоны Бриллюэна, перпендикулярной направлению ГХ.

Для слабого псевдопотенциала эти зоны почти параллельны и смещены на расстояние $2|U|$. Когда энергия $\hbar\omega$ достигает этого значения, электроны, лежащие в интервале шириной $\hbar\omega$ вблизи энергии Ферми, могут в результате возбуждения переходить из нижней зоны в верхнюю. Этим объясняется вид кривой на фиг. *а*. (См. работу [13].)

как следствие межзонного перехода [1]). На фиг. 15.16, *б* показаны энергетические зоны, получаемые при расчете по методу почти свободных электронов для прямой ГХ (проходящей через центр квадратной грани зоны Бриллюэна). На фиг. 15.16, *в* изображена зависимость энергии от волнового вектора $\mathbf{k}$ на квадратной грани для двух энергетических зон. Как легко показать, в модели почти свободных электронов [см. (9.27)] зоны на фиг. 15.16, *в* смещены на

[1]) Межзонные переходы в щелочных металлах объясняются в рамках модели совершенно свободных электронов, т. е. для них нет необходимости принимать во внимание какие-либо искажения зон свободных электронов, обусловленные потенциалом решетки. Пример, рассматриваемый теперь, более сложен: соответствующий переход происходит между двумя уровнями, волновые векторы которых лежат на брэгговской плоскости, и расщепление этих уровней возникает в первом порядке по периодическому потенциалу в модели почти свободных электронов.

постоянную величину $2 \mid U \mid$, не зависящую от $\mathbf{k}$. Как видно из фиг. 15.16, *в*, уровень Ферми занимает такое положение, что на квадратной грани существует интервал значений $\mathbf{k}$, для которых возможны переходы с занятых на незанятые уровни, причем разность энергий для всех этих уровней составляет $2 \mid U \mid$. В результате возникает резонансное поглощение при $\hbar\omega = 2 \mid U \mid$ и четко выраженный провал в коэффициенте отражения.

Значение $\mid U \mid$, найденное по положению провала на фиг. 15.16, *а*, находится в хорошем согласии с величиной, полученной из данных по эффекту де Гааза — ван Альфена [1]).

ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНЫЕ МЕТАЛЛЫ

К числу четырехвалентных металлов относятся только олово и свинец; мы вновь рассматриваем лишь простейший из них — свинец [2]).

СВИНЕЦ

Подобно алюминию свинец имеет г. ц. к. решетку Бравэ, так что поверхности Ферми для этих металлов в модели свободных электронов оказываются во многом похожими; необходимо учитывать лишь, что у свинца сфера имеет на $^1/_3$ больший объем и поэтому на 10% больший радиус, чтобы в ней могли разместиться четыре электрона, принадлежащих каждому атому (см. фиг. 9.9). Ввиду этого электронные «карманы» четвертой зоны больше по своим размерам, чем в алюминии, однако они, видимо, также исчезают под действием кристаллического потенциала. Дырочная поверхность во второй зоне меньше, чем в алюминии, а разветвленная трубочная электронная поверхность в третьей зоне является менее тонкой [3]). Поскольку свинец имеет четную валентность, внутри поверхностей второй и третьей зон должно содержаться одинаковое число уровней, т. е. $n_h^{\mathrm{II}} = n_e^{\mathrm{III}}$. Гальваномагнитные свойства свинца оказываются, однако, довольно сложными, поскольку не все орбиты на поверхности Ферми в третьей зоне относятся к одному классу носителей.

ПОЛУМЕТАЛЛЫ

Углерод в форме графита и проводники из числа пятивалентных элементов относятся к числу полуметаллов [4]). Полуметаллы — это такие металлы, в которых концентрация носителей на несколько порядков ниже типичного для металлов значения 10^{22} см$^{-3}$.

---

[1]) В модели почти свободных электронов поперечные сечения на брэгговской плоскости (которые экстремальны и поэтому могут быть найдены из измерений эффекта де Гааза — ван Альфена) полностью определяются матричным элементом периодического потенциала $\mid U \mid$, отвечающим этой брэгговской плоскости. См. формулу (9.39).

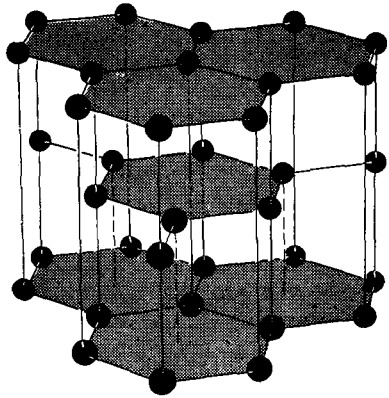
[2]) Углерод является диэлектриком или полуметаллом (см. ниже) в зависимости от кристаллической структуры. Кремний и германий — полупроводники (см. гл. 28). Олово может иметь как металлическую (белое олово), так и полупроводниковую (серое олово) фазу. Серое олово обладает структурой алмаза, а белое имеет объемноцентрированную тетрагональную решетку с двухатомным базисом. Его поверхность Ферми была рассчитана и определена экспериментально; она также представляет собой не слишком сильно искаженную поверхность свободных электронов.

[3]) Поскольку свинец — очень тяжелый металл, при расчете поверхности Ферми важно учитывать спин-орбитальную связь. См. [14].

[4]) Полуметаллы не следует путать с полупроводниками. Чистый полуметалл при $T = 0$ является проводником: имеются частично заполненные электронные и дырочные зоны. Полупроводник, наоборот, проводит электрический ток лишь из-за наличия носителей, которые либо возбуждены тепловым образом, либо внесены примесями. Чистый полупроводник при $T = 0$ представляет собой диэлектрик (гл. 28).

ГРАФИТ

Графит имеет простую гексагональную решетку Бравэ с четырьмя атомами на элементарную ячейку. В плоскостях решетки, перпендикулярных оси c, атомы расположены в узлах «пчелиных сот» (фиг. 15.17). Структура графита своеобразна в том отношении, что расстояние между плоскостями решетки вдоль



Фиг. 15.17. Кристаллическая структура графита (соотношение масштабов нарушено). Расстояние между верхней и нижней плоскостями почти в 4,8 раза больше расстояния между ближайшими соседями на плоскости.

оси c почти в 2,4 раза больше расстояния между ближайшими соседями на этих плоскостях. Зоны чуть-чуть перекрываются, и поверхность Ферми состоит главным образом из крошечных электронных и дырочных «карманов» с плотностями носителей около $n_e = n_h = 3 \cdot 10^{18}$ см$^{-3}$.

ПЯТИВАЛЕНТНЫЕ ПОЛУМЕТАЛЛЫ

Не являющиеся диэлектриками пятивалентные элементы As($[Ar]3d^{10}4s^24p^3$), Sb($[Kr]4d^{10}5s^25p^3$) и Bi($[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$) также относятся к полуметаллам. Все три имеют одинаковую кристаллическую структуру: ромбоэдрическую решетку Бравэ с двухатомным базисом (см. табл. 7.5). Обладая четным числом электронов на элементарную ячейку, они вполне могли бы быть диэлектриками, однако из-за незначительного перекрытия зон у них все же имеется чрезвычайно малое число носителей. Поверхность Ферми висмута состоит из нескольких эксцентрически расположенных и имеющих эллипсоидальную форму электронных и дырочных «карманов». Полная плотность электронов (или же полная плотность дырок — это компенсированные полуметаллы) составляет около $3 \cdot 10^{17}$ см$^{-3}$, что примерно в 10^5 раз ниже типичных металлических плотностей. Аналогичные «карманы» наблюдаются в сурьме, но там они, по-видимому, имеют не столь идеальную эллипсоидальную форму и содержат больше электронов (и дырок) — около $5 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$. В мышьяке полная плотность электронов (и дырок) равна $2 \cdot 10^{20}$ см$^{-3}$. «Карманы» еще меньше похожи на эллипсоиды, причем дырочные «карманы», очевидно, соединяются друг с другом узкими «трубками», что приводит к протяженной поверхности [15].

Такие малые плотности носителей объясняют, почему пятивалентные металлы представляли собой явные исключения в таблицах гл. 1 и 2, где мы пытались подкрепить теорию свободных электронов экспериментальными дан-

ными. Малым «карманам» носителей соответствует малая площадь поверхности Ферми, а следовательно, малая плотность уровней при энергии Ферми. Поэтому[1]) линейный член в теплоемкости висмута составляет лишь около 5% значения для пятивалентных элементов, предсказываемого простейшей теорией свободных электронов, и равен примерно 35% в сурьме (см. табл. 2.3). Удельное сопротивление висмута в 10—100 раз больше, чем у большинства металлов; для сурьмы оно превышает типичную величину в 3—30 раз (см. табл. 1.2).

Интересно отметить, что кристаллическая структура висмута (и двух других полуметаллов) представляет собой лишь слабое искажение простой кубической моноатомной решетки Бравэ, поскольку ее можно построить следующим образом: взять структуру хлорида натрия (см. фиг. 4.24), слегка растянуть ее вдоль направления ⟨111⟩, так чтобы оси куба образовали друг с другом равные углы, несколько меньшие 90°, и немного сместить узлы «хлора» на одно и то же расстояние в направлении ⟨111⟩. В структуре висмута расположено по одному атому висмута в каждом из получающихся узлов «натрия» и «хлора».

Таким образом, на примере пятивалентных полуметаллов видно, какое поразительно важное значение в определении свойств металла имеет кристаллическая структура. Если бы эти элементы обладали простыми кубическими решетками Бравэ, то при нечетной валентности они представляли бы собой прекрасные металлы. Следовательно, щели между зонами, возникающие из-за очень слабого отклонения решетки от простой кубической, в 10^5 раз изменяют число носителей!

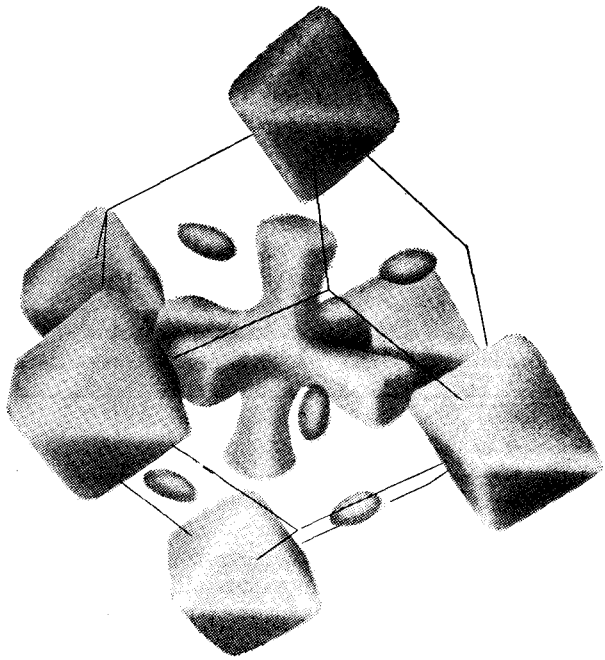
ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

В каждом из трех рядов периодической системы элементов между щелочноземельными (кальций, стронций и барий) и благородными металлами (медь, серебро и золото) содержится по девяти переходных элементов. В этих элементах происходит постепенное заполнение d-оболочки, пустой в щелочноземельных металлах и целиком заполненной в благородных металлах. В стабильной форме при комнатной температуре переходные элементы обладают моноатомными г. ц. к. или о. ц. к. решетками Бравэ либо г. п. у. структурой. Все они — металлы, но в отличие от уже обсуждавшихся (благородных и так называемых «простых») металлов на их свойства существенно влияют d-электроны.

Рассчитанные зонные структуры переходных металлов показывают, что d-зона не только заходит у них в зону проводимости (как в благородных металлах), но обычно (в отличие от благородных металлов) простирается вплоть до энергии Ферми. Если уровни на поверхности Ферми принадлежат d-зоне, то при определении поверхности Ферми лучше исходить не из построений метода почти свободных электронов (или ОПВ), а из приближения сильной связи. Поэтому теперь нет оснований ожидать, что поверхность Ферми для переходных металлов будет напоминать слегка искаженную сферу свободных электронов. Типичный пример — предполагаемая поверхность Ферми вольфрама ($[Xe]4f^{14}5d^46s^2$), имеющего о. ц. к. решетку, показана на фиг. 15.18.

По сравнению с типичными зонами проводимости свободных электронов d-зоны имеют меньшую ширину; кроме того, они содержат достаточно уровней для размещения по десяти электронов на атом. Поскольку в d-зонах больше уровней приходится на более узкий интервал энергий, весьма вероятно, что

[1]) При объяснении подобных отклонений от теории свободных электронов важно также учитывать, что эффективные массы в пятивалентных металлах обычно значительно меньше массы свободного электрона, поэтому расхождение в величине проводимости не столь велико, как можно было бы предполагать исходя из различия плотностей носителей (поскольку при любом $\mathbf{k}$ их скорости выше скоростей свободных электронов).



Фиг. 15.18. Предполагаемая поверхность Ферми для вольфрама, обладающего о. ц. к. решеткой. (По Голду, см. работу [1].)

Шесть «карманов», имеющих форму октаэдров, расположены в углах зоны и содержат дырки. Все они эквивалентны, т. е. каждый из них можно перевести в любой другой путем трансляции на вектор обратной решетки, поэтому любой из этих октаэдров содержит все физически различные уровни. Двенадцать меньших «карманов» в центрах граней зоны (видны только пять из них) также являются дырочными. Структура в центре представляет собой электронный «карман». Вольфрам обладает четным числом электронов и относится поэтому к компенсированным металлам. Отсюда следует, что объем большого дырочного «кармана» в сумме с шестью объемами малого дырочного «кармана» равен объему электронного «кармана» в центре зоны. Как и должно быть, для поверхности Ферми, образованной целиком из замкнутых «карманов», наблюдаемое магнетосопротивление квадратично зависит от H при всех направлениях поля, что характерно для компенсированного металла без открытых орбит. Заметим, что изображенная поверхность в отличие от рассматривавшихся ранее не может быть получена путем деформации поверхности Ферми свободных электронов. Это связано с тем, что уровень Ферми лежит в d-зоне, и характерно для всех переходных металлов.

плотность уровней в них будет гораздо выше плотности уровней свободных электронов в той области энергий, где расположены d-зоны (фиг. 15.19). Это можно видеть по вкладу электронов в удельную теплоемкость при низких температурах. В гл. 2 было показано, что он пропорционален плотности уровней при энергии Ферми [см. формулу (2.80)] [1]. Изучение табл. 2.3 подтверждает, что удельные электронные теплоемкости переходных металлов действительно гораздо выше, чем «простых» металлов [2,3]).

Трудность исследования переходных металлов связана с тем, что из-за наличия частично заполненных d-зон они могут обладать ярко выраженными

---

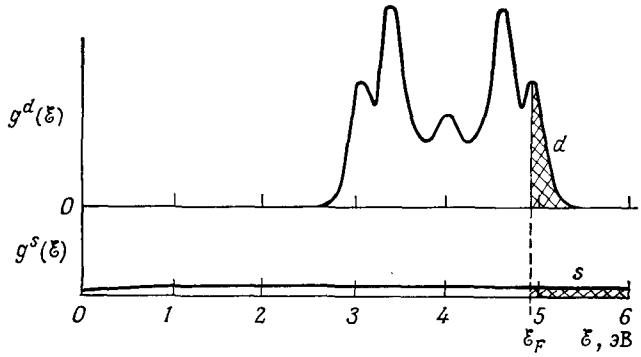
[1]) При выводе формулы (2.80) не использовались особые свойства плотности уровней, характерные для модели свободных электронов, поэтому результат справедлив и для блоховских электронов.

[2]) Заметим также, что полуметаллы имеют гораздо более низкие теплоемкости, поскольку у них очень низка плотность электронов проводимости.

[3]) Детальное сравнение формулы (2.80) с экспериментом затруднено из-за существования поправок, обусловленных электрон-электронным взаимодействием (обычно около нескольких процентов), а также поправок, связанных со взаимодействием между электронами и фононами (которое будет рассмотрено в гл. 26); последние могут достигать 100%.

магнитными свойствами. Следовательно, здесь необходимо более тонкое рассмотрение взаимодействия между электронными спинами, чем в описанных выше методах. Эти вопросы обсуждаются подробнее в гл. 32.

В переходных металлах труднее измерять и эффект де Гааза — ван Альфена, поскольку для узких зон значения $\partial A/\partial \mathcal{E}$ велики и циклотронные частоты соответственно малы [см. формулу (12.42)]. Вследствие этого гораздо сложнее



Фиг. 15.19. Качественные особенности вкладов d- и s-зоны в плотность уровней переходного металла. (По работе [16].)

d-зона имеет меньшую ширину и содержит больше уровней, чем *s*-зона. Следовательно, когда уровень Ферми (разделяющий заштрихованную и незаштрихованную области) лежит в пределах *d*-зоны, плотность уровней $g(\mathcal{E}_F)$ гораздо выше, чем в случае одной *s*-зоны, похожей на зону свободных электронов. (Реальная плотность уровней имеет изломы — см. обсуждение особенностей ван Хова на стр. 152.).

достигнуть режима высоких значений $\omega_c\tau$. Несмотря на подобные трудности, в настоящее время более чем для половины переходных металлов получены данные по эффекту де Гааза — ван Альфена, а также проведены стандартные расчеты зонной структуры (какими бы сомнительными они ни были); экспериментальные данные имеются даже для ферромагнитных образцов.

РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ МЕТАЛЛЫ

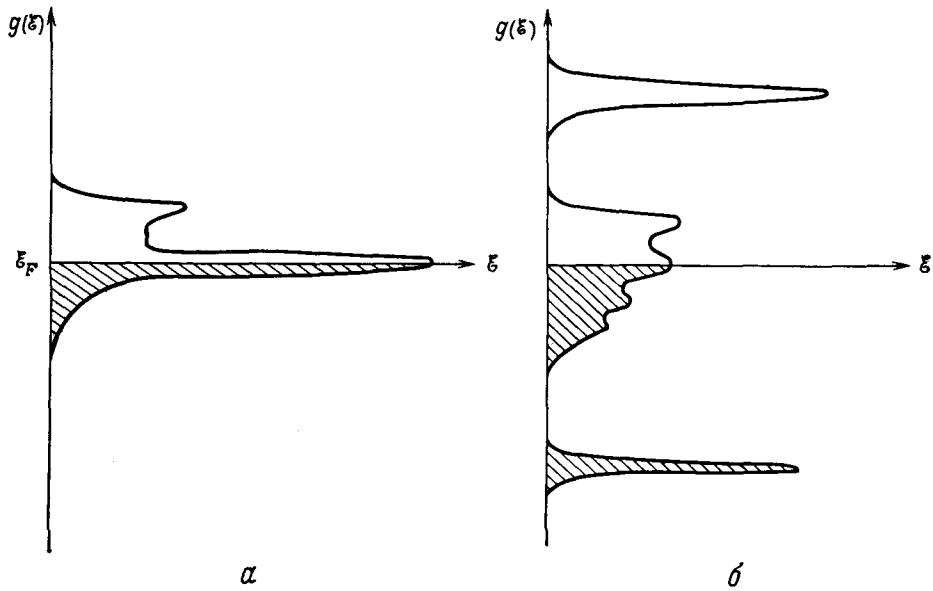
Между лантаном и гафнием лежат редкоземельные металлы. Для их атомных конфигураций характерно наличие частично заполненных $4f$-оболочек, которые аналогично частично заполненным d-оболочкам переходных металлов могут обусловливать различные магнитные эффекты. Типичной для редкоземельного металла атомной конфигурацией является $[\mathrm{Xe}]4f^n5d^{(1\text{ или }0)}\,6s^2$. Кристаллы могут иметь разнообразную структуру, однако при комнатной температуре наиболее обычна г. п. у. структура.

В настоящее время мы располагаем незначительным количеством данных о поверхностях Ферми редкоземельных металлов, поскольку они очень похожи друг на друга по химическим свойствам и их трудно выделить в достаточно чистом виде. Было проведено несколько расчетов зонной структуры, но в отсутствие экспериментальных данных о поверхности Ферми их надежность не гарантирована.

Обычно при рассмотрении зоны проводимости полагают, что в ней число электронов на атом соответствует номинальной химической валентности (которая чаще всего равна трем). Если исключить влияние атомных $5d$-уровней (которое может быть значительным), зона проводимости сходна с получаемой в модели свободных электронов, т. е. сколько-нибудь существенного смешивания с $4f$-уровнями не происходит. На первый взгляд это кажется странным, поскольку

можно было бы ожидать, что атомные $4f$-уровни должны расширяться в частично заполненную $4f$-зону [1]). Подобная зона аналогично любой частично заполненной зоне содержала бы уровень Ферми, и поэтому хотя бы часть уровней на поверхности Ферми по своему характеру относилась бы к $4f$-типу. Так действительно происходит с частично заполненными $3d$-, $4d$- и $5d$-уровнями в переходных металлах.

Несмотря на такую аналогию, в редкоземельных металлах этого не происходит, и уровни на поверхности Ферми содержат очень малую $4f$-компоненту. Решающую роль играет то обстоятельство, что в редкоземельных элементах



Фиг. 15.20. Две гипотетические кривые плотности уровней для редкоземельного металла.
а — неправильная кривая, в которой на довольно широкую s — p — d-зону вблизи энергии Ферми просто наложен резкий пик f-зоны.
б — в какой-то мере правильная кривая, характеризующаяся довольно широкой s — p — d-зоной в окрестности энергии Ферми и двумя пиками f-зоны, один из которых гораздо выше, а другой — гораздо ниже энергии Ферми. Более реалистический подход заключается, вероятно, в отказе от приближения независимых электронов (а следовательно, и от возможности простого определения одноэлектронной плотности уровней) при рассмотрении $4f$-электронов.

атомные $4f$-орбитали гораздо сильнее локализованы, чем наивысшие занятые атомные d-уровни в переходных металлах. В результате кажется вполне вероятным, что для $4f$-электронов приближение независимых электронов становится в целом несправедливым, ибо они дают в методе сильной связи узкие частично заполненные зоны, а это как раз и необходимо для нарушения применимости подобного приближения (см. стр. 190—191). Электрон-электронное взаимодействие между $4f$-электронами на каждом атомном узле оказывается столь сильным, что приводит к локализации магнитных моментов (гл. 32).

Иногда утверждают, что в редкоземельных металлах $4f$-зона расщепляется на две узкие части: одну, полностью заполненную и лежащую гораздо ниже уровня Ферми, и другую, совершенно пустую и расположенную гораздо выше (фиг. 15.20). Справедливость подобной картины сомнительна, однако, вероят-

[1]) В большинстве редкоземельных металлов сверх конфигурации [Xe] имеется меньше 14 электронов.

но, это лучшее, чего можно достигнуть, применяя к $4f$-электронам модель независимых электронов. Наличием щели между двумя частями $4f$-зоны можно тогда попытаться объяснить чрезвычайно устойчивую спиновую конфигурацию $4f$-электронов в занятой части зоны, в которую не могут вносить вклад никакие другие электроны.

Как бы мы ни описывали $4f$-электроны, при рассмотрении зонной структуры редкоземельных металлов их можно, по-видимому, считать частью ионных остовов, несмотря на то что атомные $4f$-оболочки заполнены лишь частично.

СПЛАВЫ

Заканчивая эту главу, подчеркнем, что для полного анализа металлического состояния вещества недостаточно рассмотреть элементы периодической системы. Уже само построение сплавов из более 70 химических металлических элементов представляет собой предмет особой очень важной области исследований. Хотя любые два металла совершенно не обязательно растворяются один в другом (индий, например, не растворяется в галлии), большинство пар все же образует в широком диапазоне концентраций так называемые *бинарные сплавы*. Получены и исследованы также тройные (трехкомпонентные), четверные и более сложные сплавы. Очевидно, таким способом можно построить громадное число разнообразных металлов [1]).

Сплавы удобно разделить на два широких класса: упорядоченные и неупорядоченные. Упорядоченные сплавы, иногда называемые также *стехиометрическими*, имеют трансляционную симметрию решетки Бравэ. Их структуру можно задать, размещая многоатомный базис в каждом из узлов решетки Бравэ. Например, сплав, называемый β-латунью, обладает упорядоченной фазой [2]), в которой оба компонента (медь и цинк) содержатся в равных пропорциях и образуют структуру типа хлорида цезия (фиг. 4.25). Ее можно рассматривать как простую кубическую решетку Бравэ с двухточечным базисом: Cu в точке (000) и Zn в точке $(a/2)$ (111). Первая зона Бриллюэна простой кубической решетки представляет собой куб, поверхность которого пересекается сферой свободных электронов, содержащей по три электрона на условную ячейку (номинальная валентность меди равна единице, а цинка — двум) [3]).

Однако модель свободных электронов можно использовать лишь при условии, что все компоненты сплава —«простые» металлы (поэтому ее применимость для латуни сомнительна). Если это условие не выполнено, следует пользоваться методами, описанными в гл. 11, проводя соответствующие обобщения на случай многоатомного базиса.

В неупорядоченной фазе латуни, стабильной при достаточно высоких температурах, даже для («стехиометрических») композиций, при которых возможна упорядоченная геометрия, атомы лежат в узлах абстрактной решетки Бравэ (или очень близко к ним), а отсутствие порядка связано со случайностью расположения атомов двух типов в узлах решетки. Например, при движении вдоль направления ⟨111⟩ в упорядоченной β-латуни атомы меди и цинка встречались бы в последовательности: CuZnCuZnCuZnCuZn . . . . В неупорядоченной фазе типичная последовательность может иметь вид CuZnZnZnCuZnCuCu . . . .

[1]) Некоторые сплавы, например индий — сурьма, являются не металлами, а полупроводниками.

[2]) Существует также неупорядоченная фаза и четкая температура перехода, выше которой упорядочение отсутствует. Переход «порядок — беспорядок» можно анализировать в рамках модели Изинга (пребывание в данном узле атома меди соответствует тогда направлению спина «вверх», а атома цинка — направлению «вниз»). См. гл. 33.

[3]) См., например, [17].

Теоретическое исследование неупорядоченных сплавов оказывается гораздо более сложным. Из-за случайности расположения атомов в узлах решетки не существует теоремы Блоха, а без квантового числа $\mathbf{k}$ неясно, как вообще описывать электронные свойства. С другой стороны, подобные вещества явно представляют собой металлы; они часто хорошо описываются простыми расчетами, основанными на модели Друде, а в их теплоемкости четко выявляется электронный вклад, который, как мы знаем, должен существовать в металлах.

Удивительное различие между неупорядоченными сплавами и чистыми металлами состоит, однако, в том, что, каким бы чистым мы ни сделали неупорядоченный сплав, в нем не наблюдается существенного уменьшения сопротивления с понижением температуры, как это характерно для чистых металлов. Так, электрическое сопротивление наиболее чистой неупорядоченной латуни при гелиевых температурах уменьшается всего вдвое по сравнению с его величиной при комнатной температуре (тогда как в тщательно приготовленных упорядоченных металлах оно уменьшается в 10^4 раз). Это явление можно понять, рассматривая один из компонентов сплава как примесь замещения с высокой концентрацией в решетке, образованной другим компонентом. Действительно, в этом случае основной (не зависящий от температуры) вклад в сопротивление при всех температурах вносит рассеяние на примесях. В очень чистых металлах рассеяние на примесях проявляется, наоборот, лишь при чрезвычайно низких температурах. Альтернативно можно просто отметить, что в неупорядоченном сплаве нарушена периодичность, а поэтому полуклассический анализ, доказывающий возможность существования незатухающих токов в отсутствие механизмов рассеяния, теперь уже неприменим.

Таким образом, проблема электронной структуры неупорядоченных сплавов очень сложна; она до сих пор остается во многом нерешенной и привлекает к себе большое внимание.

ЗАДАЧИ

1. Покажите, что в кристалле с моноатомной г.ц.к. решеткой Бравэ отношение радиуса сферы Ферми свободных электронов при валентности 1 к расстоянию от центра до грани зоны в направлении [111] составляет $(16/3\pi^2)^{1/2} = 0{,}903$.

2. Используя общий результат, выражающийся формулой (Л.6), исследуйте коэффициент отражения, получающийся из выражения (1.29) для проводимости в модели свободных электронов при $\omega\tau \gg 1$. Покажите, что коэффициент отражения равен единице ниже плазменной частоты и что $r = [\omega_p^2/4\omega^2]^2$ при $\omega \gg \omega_p$.

3. Докажите, что в силу закона сохранения энергии и импульса поглощение фотона свободным электроном невозможно. [*Замечание.* Если вы воспользуетесь для энергии электрона нерелятивистским выражением $\mathscr{E} = p^2/2m$, то обнаружите, что подобное поглощение возможно, но происходит лишь при столь высоких энергиях (порядка mc^2), для которых нерелятивистское приближение несправедливо. Поэтому, чтобы доказать, что поглощение фотона невозможно при любой энергии электрона, необходимо использовать релятивистское соотношение $\mathscr{E} = (p^2c^2 + m^2c^4)^{1/2}$.]

4. Поверхность первой зоны Бриллюэна для кристалла с г.ц.к. решеткой Бравэ удалена более всего от центра (Г) в точке W, где сходятся квадратная и две шестиугольные грани (фиг. 15.4). Покажите, что сфера Ферми свободных электронов для валентности 3 проходит выше этой точки (конкретно, $k_F/\Gamma\mathrm{W} = (1296/125\pi^2)^{1/2} = 1{,}008$), поэтому первая зона Бриллюэна полностью заполнена.

5. В щелочных металлах сфера Ферми свободных электронов целиком содержится внутри первой зоны Бриллюэна, поэтому слабый псевдопотенциал вызывает лишь незначительную деформацию этой сферы, не меняя принципиально ее топологии (в отличие от благородных металлов). Для исследования разнообразных свойств подобной деформации можно воспользоваться методами гл. 9.

а) При слабом периодическом потенциале в окрестности одной брэгговской плоскости можно использовать приближение двух плоских волн (стр. 162—166). Пусть волновой вектор $\mathbf{k}$ образует полярные углы θ и ϕ с вектором $\mathbf{K}$ обратной решетки, отвечающим этой брэгговской плоскости. Пусть $\mathscr{E} < (\hbar^2/2m)(K/2)^2$ и потенциал $U_{\mathbf{K}}$ достаточно мал; покажите, что тогда с точностью до членов порядка $U_{\mathbf{K}}^2$ энергетическая поверхность с энергией $\mathscr{E}$ определяется выражением

$$k(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2m\mathscr{E}}{\hbar^2}}\,(1+\delta(\theta)), \tag{15.10}$$

где

$$\delta(\theta) = \frac{m\,|U_{\mathbf{K}}|^2/\mathscr{E}}{(\hbar K)^2 - 2\hbar K\cos\theta\sqrt{2m\mathscr{E}}}. \tag{15.11}$$

б) Считая результат расчета в приближении единственной брэгговской плоскости справедливым по всей зоне, покажите, что сдвиг энергии Ферми из-за слабого периодического потенциала равен $\mathscr{E}_F - \mathscr{E}_F^0 = \gamma$, где

$$\gamma = -\frac{1}{8}\frac{|U_{\mathbf{K}}|^2}{\mathscr{E}_F^0}\left(\frac{2k_F^0}{K}\right)\ln\left|\frac{1+2k_F/K}{1-2k_F/K}\right|. \tag{15.12}$$

Указание. Заметьте, что энергия Ферми удовлетворяет условию

$$n = \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3}\,\theta(\mathscr{E}_F - \mathscr{E}_{\mathbf{k}}),$$

где θ — ступенчатая функция [$\theta(x) = 1$ для $x > 0$; $\theta(x) = 0$ для $x < 0$], и разложите θ-функцию по γ.

В щелочных металлах сфера Ферми свободных электронов близко подходит к 12 брэгговским плоскостям, но поскольку она не бывает близка сразу к нескольким из них, сдвиг энергии Ферми получается умножением полученного выше результата на 12.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Shoenberg D.*, в кн. The Physics of Metals, vol. 1, ed. Ziman J. M., Cambridge, 1969. (Имеется перевод: *Шенберг Д.*, в кн. «Физика металлов» ч. I./Под ред. Дж. Займана.— М.: Мир, 1972.)
2. *Shoenberg D.*, Proc. 9th Internat. Conf. on Low Temperature Physics, Plenum Press, New York, 1965.
3. *Burdick G. A.*, Phys. Rev., 129, 138 (1963).
4. *Halse M. R.*, Phil. Trans. Roy. Soc., A265, 507 (1969).
5. *Shoenberg D., Roaf D. J.*, Phil. Trans. Roy. Soc., 255, 85 (1962).
6. *Klauder J. R., Kunzler J. E.*, The Fermi Surface, eds. Harrison and Webb, Wiley. New York, 1960.
7. *Ehrenreich H., Phillip H. R.*, Phys. Rev., 128, 1622 (1962).
8. *Brandt G. B., Rayne J. A.*, Phys. Rev., 148, 644 (1966).
9. *Loucks T. L., Cutler P. H.*, Phys. Rev., 133, A819 (1964).
10. *Lück R.*, Doctoral Dissertation, Technische Hochschule, Stuttgart, 1965.
11. *Ashcroft N. W.*, Phil. Mag., 8, 2055 (1963).
12. *Bennet H. E., Silver M., Ashley E. J.*, J. Opt. Soc. Am., 53, 1089 (1963).
13. *Ashcroft N. W., Sturm K.*, Phys. Rev., B3, 1898 (1971).
14. *Fawcett E.*, Phys. Rev. Lett., 6, 534 (1961).
15. *Priestly M. G. et al.*, Phys. Rev., 154, 671 (1967).
16. *Ziman J. M.*, Electrons and Phonons, Oxford, New York, 1960. (Имеется перевод: *Дж. Займан.* Электроны и фононы. — М.: ИЛ, 1962.)
17. *Jan J. P.*, Can. J. Phys., 44, 1787 (1966).
18*. *Гайдуков Ю. П.* Топология поверхностей Ферми металлов (справочная таблица).— В кн.: *Лифшиц И. М., Азбель М. Я., Каганов М. И.* Электронная теория металлов.— М.: Наука, 1971.

ГЛАВА 16

ЗА ПРЕДЕЛАМИ τ-ПРИБЛИЖЕНИЯ

МЕХАНИЗМЫ РАССЕЯНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ
ВЕРОЯТНОСТЬ РАССЕЯНИЯ И ВРЕМЯ РЕЛАКСАЦИИ
ОБЩЕЕ ОПИСАНИЕ СТОЛКНОВЕНИЙ
УРАВНЕНИЕ БОЛЬЦМАНА
РАССЕЯНИЕ НА ПРИМЕСЯХ
ЗАКОН ВИДЕМАНА — ФРАНЦА
ПРАВИЛО МАТИССЕНА
РАССЕЯНИЕ В ИЗОТРОПНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Общая полуклассическая теория проводимости (гл. 13), а также рассуждения в гл. 1 и 2 описывали электронные столкновения как случайные, некоррелированные события, которые можно рассматривать в приближении времени релаксации. Это приближение предполагает, что форма неравновесной электронной функции распределения не оказывает никакого влияния ни на частоту столкновений данного электрона, ни на распределение электронов после столкновения [1]).

Мы не старались обосновать эти допущения. Их применяют лишь постольку, поскольку они наиболее простым образом учитывают как наличие столкновений, так и то обстоятельство, что именно столкновения в конечном счете приводят к установлению термодинамического равновесия. В действительности в деталях подобные допущения явно несправедливы. Частота столкновений электрона сильно зависит от распределения других электронов (даже в приближении независимых электронов), поскольку в силу принципа Паули электроны в результате рассеяния могут переходить лишь на пустые электронные уровни. Кроме того, распределение электронов после столкновения также зависит от электронной функции распределения — не только за счет принципа Паули, из-за которого допустимы не все конечные уровни, но и из-за того, что суммарный «выход» после столкновений зависит от формы «входа», а она определяется функцией распределения.

Таким образом, при применении результатов расчетов в приближении времени релаксации следует проявлять большую осторожность. Вообще говоря, подобные результаты можно считать надежными лишь в том случае, если детали процесса столкновений заведомо несущественны. Например, высокочастотная проводимость ($\omega\tau \gg 1$) и коэффициент Холла в сильном поле ($\omega_c\tau \gg 1$) не изменяются при улучшении приближения времени релаксации, так как они описывают предельные ситуации, когда число столкновений в расчете на один период поля или на один оборот в постоянном магнитном поле чрезвычайно мало.

Результаты, справедливость которых не связана с приближением времени релаксации, обычно относятся к величинам, которые не зависят от τ. Например,

---

[1]) См. стр. 246 и 247.

коэффициент Холла в сильных полях равен $R_H = -1/nec$. Не следует, однако, на этом основании полагать, что все выражения, в которые не входит τ, справедливы также и вне приближения времени релаксации. В качестве примера стоит упомянуть закон Видемана — Франца, согласно которому отношение тепло- и электропроводности металла [1]) имеет постоянное значение, равное $(\pi^2/3)\,(k_B/e)^2\,T$ независимо от функциональной формы $\tau_n(\mathbf{k})$.

Если отказаться от приближения времени релаксации, то, как мы увидим, закон Видемана — Франца останется в силе только при выполнении того условия, что энергия каждого электрона сохраняется в каждом столкновении.

Если существенны конкретные особенности процесса столкновений, то приближение времени релаксации сохраняет свою ценность для случаев, когда такие *особенности носят интегральный, а не детальный характер*. Так, при описании полупроводников часто считают, что электроны и дырки имеют различные времена релаксации, т. е. пользуются значением τ, которое зависит от номера зоны, но не от волнового вектора. Если есть основания предполагать, что процессы рассеяния в одной зоне происходят гораздо чаще, чем в другой, то подобное упрощение вполне может быть полезным при анализе общих следствий, вытекающих из различия частот столкновений.

Однако те результаты, которые чувствительны к детальному виду функции $\tau_n(\mathbf{k})$, нельзя считать совершенно надежными. Предположим, например, что мы пытаемся найти $\tau(\mathbf{k})$ для некоторой зоны, исходя из совокупности экспериментальных данных и пользуясь теорией, основанной на приближении времени релаксации. В этом случае нет никаких оснований ожидать, что различные экспериментальные методы будут давать одинаковые функции $\tau(\mathbf{k})$. В приближении времени релаксации не учитывается то обстоятельство, что характер рассеяния зависит от вида неравновесной функции распределения, которая, вообще говоря, неодинакова в различных экспериментах.

В этой главе мы даем описание более точного способа рассмотрения столкновений и сравниваем его с приближением времени релаксации. К этому способу прибегают всякий раз, когда хотят получить более точные результаты, а не грубо качественное описание проводимости (исключениями являются указанные выше случаи) [2]).

МЕХАНИЗМЫ РАССЕЯНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ

Выбор способа описания электронных столкновений зависит от конкретного вида важнейших механизмов столкновений. Мы уже отмечали [3]) полную несостоятельность идеи Друде о столкновениях с отдельными ионами. Согласно теории Блоха, электрон в идеально периодической решетке совсем не испытывает столкновений. В приближении независимых электронов столкновения могут происходить лишь за счет отклонений от идеальной периодичности. Они делятся на два основных типа.

1. Примеси и кристаллические дефекты. Точечные дефекты, например вакансии и ионы, случайно оказавшиеся не на своем месте (гл. 30), ведут себя во многих отношениях аналогично примесям, являясь локализованными

---

[1]) См. стр. 256.

[2]) Все рассмотрение в этой главе ведется в предположении, что электроны проводимости представляют собой почти идеальный ферми-газ. В действительности благодаря межэлектронному взаимодействию (как силовому, так и обусловленному принципом Паули) электроны проводимости представляют собой ферми-жидкость. Анализ показывает, что ферми-жидкостные свойства проявляются только при $\omega\langle\tau\rangle \gg 1$, где $\langle\tau\rangle$ — среднее время релаксации, ω — частота волны. (См. гл. 17 и § 23 в книге [5*].) — *Прим. ред.*

[3]) См. стр. 148.

центрами рассеяния. Вероятно, это наиболее простой для описания механизм столкновений. Помимо того, однако, могут иметься протяженные дефекты, в которых периодичность решетки нарушена на линии или даже на целой плоскости [1]).

2. Собственные отклонения от периодичности идеального кристалла, обусловленные тепловыми колебаниями ионов. Даже в отсутствие примесей или дефектов ионы не остаются жестко закрепленными в узлах идеальной периодической решетки, поскольку они имеют определенную кинетическую энергию, которая возрастает с повышением температуры (гл. 21—26). Ниже температуры плавления этой энергии обычно не достаточно, чтобы вызвать большие отклонения иона от идеального положения равновесия. Наличие тепловой энергии проявляется главным образом в малых колебаниях ионов относительно положений равновесия. Нарушение идеальной периодичности ионной решетки, обусловленное такими колебаниями, служит наиболее важной причиной температурной зависимости статического электросопротивления (гл. 26); при комнатной температуре этот механизм рассеяния обычно играет основную роль. При понижении температуры амплитуда колебаний ионов резко уменьшается и в конечном счете преобладающим становится рассеяние на примесях и дефектах.

Помимо механизмов рассеяния, обусловленных отклонениями от идеальной периодичности, есть еще один источник рассеяния, которым пренебрегают в приближении независимых электронов; он связан с взаимодействием между электронами. Электрон-электронное рассеяние [2]) играет относительно малую роль в теории проводимости твердых тел; причины этого будут объяснены в гл. 17. При высоких температурах оно гораздо слабее рассеяния на тепловых колебаниях ионов, а при низких температурах над ним всегда преобладает рассеяние на примесях или дефектах решетки (если не рассматривать чрезвычайно чистые и совершенные кристаллы).

ВЕРОЯТНОСТЬ РАССЕЯНИЯ И ВРЕМЯ РЕЛАКСАЦИИ

При более реалистическом описании столкновений не прибегают к приближению времени релаксации. Вместо этого предполагают существование некоторой вероятности того, что за единицу времени электрон из зоны n с волновым вектором $\mathbf{k}$ в результате столкновения перейдет в зону n' с волновым вектором $\mathbf{k}'$. (Эта вероятность определяется с помощью соответствующих микроскопических расчетов.) Для простоты ограничимся рассмотрением случая одной зоны [3]), предполагая, что испытывающий столкновения электрон остается в ее пределах (т. е. $n' = n$). Будем считать также, что рассеяние не меняет направления спина электрона [4]). Наконец, мы предполагаем, что столкновения хорошо локализованы в пространстве и времени, так что столкновения, происходящие в точке $\mathbf{r}$ в момент t, полностью определяются свойствами твердого тела в непосредственной окрестности этой точки в момент t. Поскольку все величины, влияющие на столкновения в точке $\mathbf{r}$ в момент t, впоследствии будут

[1]) К этому типу можно отнести и рассеяние на поверхности, которое становится важным, например, в кристаллах с размерами порядка длины свободного пробега.

[2]) В кинетической теории газов существенно только рассеяние типа электрон-электронного, если не учитывать столкновений со стенками сосуда. В этом смысле электронный газ в металлах совершенно не похож на обычный газ.

[3]) Рассмотрение легко обобщить на случай межзонных переходов. Однако все особенности, которые мы хотим отметить, полностью обнаруживаются и в случае одной зоны.

[4]) Ситуация оказывается иной при рассеянии на магнитных примесях; несохранение спина может приводить к ряду очень интересных эффектов (см. т. 2, стр. 302—304).

рассчитываться именно в этой точке, для упрощения обозначений мы в дальнейшем не будем указывать эти переменные.

Вероятность рассеяния выражается через величину $W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$, которую можно ввести следующим образом. Рассмотрим вероятность того, что электрон с волновым вектором $\mathbf{k}$ за бесконечно малый интервал времени dt испытает рассеяние и перейдет на любой из уровней (с тем же направлением спина), содержащихся в бесконечно малом элементе объема $d\mathbf{k}'$ в k-пространстве около $\mathbf{k}'$. Эта вероятность равна

$$\frac{W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}\,dt\,d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} \tag{16.1}$$

При этом предполагается, что все интересующие нас уровни не заняты и поэтому переходы на них не запрещены принципом Паули. Конкретный вид функции $W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ зависит от вида механизма рассеяния. В общем случае W имеет очень сложную структуру и может зависеть от функции распределения g. Ниже мы рассматриваем одно из наиболее простых выражений для W [формула (16.14)], а пока будем исходить лишь из существования функции W, а не из ее детальной структуры.

Зная величину $W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ и электронную функцию распределения g, можно в явном виде получить вероятность того, что за единицу времени электрон с волновым вектором $\mathbf{k}$ испытает какое-либо столкновение. По определению эта величина равна $1/\tau(\mathbf{k})$ (стр. 246); ее структура позволяет выявить некоторые ограничения приближения времени релаксации. Величина $W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}d\mathbf{k}'/(2\pi)^3$ представляет собой вероятность того, что за единицу времени электрон с волновым вектором $\mathbf{k}$ в результате рассеяния перейдет на один из уровней (с тем же спином), содержащихся в элементе $d\mathbf{k}'$ с центром в $\mathbf{k}'$, если все эти уровни не заняты. Следовательно, реальная частота переходов должна быть меньше, причем ее отношение к величине $W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}d\mathbf{k}'/(2\pi)^3$ равно отношению числа незанятых уровней к общему числу уровней (ибо переходы на занятые уровни запрещены принципом Паули). Относительное число незанятых уровней равно [1]) $1 - g(\mathbf{k}')$. Полная вероятность столкновения в единицу времени получается суммированием по всем конечным волновым векторам $\mathbf{k}'$:

$$\frac{1}{\tau(\mathbf{k})} = \int \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}\,[1 - g(\mathbf{k}')] \tag{16.2}$$

Из выражения (16.2) видно, что в отличие от приближения времени релаксации теперь $\tau(\mathbf{k})$ не является заданной функцией $\mathbf{k}$, а зависит от конкретного вида неравновесной функции распределения g.

СКОРОСТЬ ИЗМЕНЕНИЯ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЗА СЧЕТ СТОЛКНОВЕНИЙ

Информацию, содержащуюся в выражении (16.2), удобно представить в несколько иной форме. Определим величину $(dg(\mathbf{k})/dt)_{\text{out}}$, через которую выражается число электронов на единицу объема с волновыми векторами в бесконечно малом элементе объема $d\mathbf{k}$ с центром в $\mathbf{k}$, испытывающих столкновение

[1]) Вклад, вносимый в электронную плотность электронами (с определенным спином) из элемента объема $d\mathbf{k}$ с центром в $\mathbf{k}$, равен (см. стр. 245) $g(\mathbf{k})\,d\mathbf{k}/(2\pi)^3$. Поскольку вклад электронов (с определенным спином) из данного элемента объема имеет максимальную величину, равную $d\mathbf{k}/(2\pi)^3$, когда все уровни заняты, функцию $g(\mathbf{k})$ можно рассматривать также как относительное число занятых уровней в элементе объема $d\mathbf{k}$ с центром в $\mathbf{k}$. Поэтому $1 - g(\mathbf{k})$ есть относительное число незанятых уровней.

за бесконечно малый интервал времени dt, т. е.

$$\left(\frac{dg(\mathbf{k})}{dt}\right)_{\text{out}} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\, dt. \tag{16.3}$$

Поскольку интервал $d\mathbf{k}$ имеет бесконечно малую величину, результат любого столкновения для электрона заключается в том, что электрон уходит из «своего» элемента объема. Поэтому выражение (16.3) можно рассматривать также как число электронов, покидающих за счет рассеяния элемент объема $d\mathbf{k}$ с центром в $\mathbf{k}$ за интервал времени dt.

Чтобы рассчитать величину $(dg(\mathbf{k})/dt)_{\text{out}}$, заметим просто, что, поскольку $dt/\tau(\mathbf{k})$ есть вероятность того, что любой электрон в окрестности $\mathbf{k}$ испытал рассеяние за интервал времени dt, полное число электронов на единицу объема в окрестности $d\mathbf{k}$ около $\mathbf{k}$, которые испытывают столкновения, равно величине $dt/\tau(\mathbf{k})$, умноженной на число электронов на единицу объема в элементе $d\mathbf{k}$ около $\mathbf{k}$, т. е. умноженной на $g(\mathbf{k})\, d\mathbf{k}/(2\pi)^3$. Сравнивая этот результат с (16.3), находим

$$\left(\frac{dg(\mathbf{k})}{dt}\right)_{\text{out}} = -\frac{g(\mathbf{k})}{\tau(\mathbf{k})} = -g(\mathbf{k}) \int \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} [1 - g(\mathbf{k}')] \tag{16.4}$$

Рассеяние влияет на функцию распределения не только таким путем. С одной стороны, электроны из-за рассеяния покидают уровень $\mathbf{k}$; с другой стороны, в результате рассеяния они попадают на него с других уровней. Такие процессы мы будем описывать при помощи производной $(dg(\mathbf{k})/dt)_{\text{in}}$, определяемой так, чтобы величина

$$\left(\frac{dg(\mathbf{k})}{dt}\right)_{\text{in}} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\, dt \tag{16.5}$$

была равна числу электронов на единицу объема, которые приходят в элемент объема $d\mathbf{k}$ с центром в $\mathbf{k}$ в результате столкновения, происшедшего за бесконечно малый интервал времени dt.

Чтобы рассчитать величину $(dg(\mathbf{k})/dt)_{\text{in}}$, рассмотрим вклад тех электронов, которые непосредственно перед столкновением находились в элементе объема $d\mathbf{k}'$ около $\mathbf{k}'$. Полное число таких электронов (с заданным спином) равно $g(\mathbf{k}')\, d\mathbf{k}'/(2\pi)^3$. Из них лишь относительная часть $W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}\, dt\, d\mathbf{k}/(2\pi)^3$ испытала бы рассеяние в элемент $d\mathbf{k}$ около $\mathbf{k}$, если бы все уровни в этом элементе объема были пустыми; поскольку, однако, пустыми являются лишь $(1 - g(\mathbf{k}))$ из них, эту относительную часть следует соответственно уменьшить. Следовательно, полное число электронов на единицу объема, приходящих в элемент объема $d\mathbf{k}$ с центром в $\mathbf{k}$ из элемента объема $d\mathbf{k}'$ с центром в $\mathbf{k}'$ в результате столкновения, происшедшего за интервал времени dt, равно

$$\left[g(\mathbf{k}') \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3}\right] \left[W_{\mathbf{k}',\mathbf{k}} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} dt\right] [1 - g(\mathbf{k})]. \tag{16.6}$$

Суммируя по всем $\mathbf{k}'$, находим путем сравнения с выражением (16.5)

$$\left(\frac{dg(\mathbf{k})}{dt}\right)_{\text{in}} = [1 - g(\mathbf{k})] \int \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} W_{\mathbf{k}',\mathbf{k}}\, g(\mathbf{k}') \tag{16.7}$$

Это выражение совпадает с выражением (16.4), за исключением того, что $\mathbf{k}$ заменяется на $\mathbf{k}'$.

Полезно сравнить эти выражения с соответствующими величинами, полученными в приближении времени релаксации. Выражение для $(dg(\mathbf{k})/dt)_{\text{out}}$ в приближении времени релаксации отличается от (16.4) только тем, что в нем частота столкновений $1/\tau(\mathbf{k})$ рассматривается как некоторая заданная функ-

ция $\mathbf{k}$, которая [в отличие от (16.2)] не зависит от функции распределения g. Различие между выражением (16.7) для $(dg(\mathbf{k})/dt)_{\text{in}}$ и соответствующим выражением в приближении времени релаксации оказывается более глубоким. Действительно, приближение времени релаксации требует, чтобы распределение электронов после столкновения, происшедшего в интервале времени dt, было равно величине $dt/\tau(\mathbf{k})$, умноженной на локально-равновесную функцию распределения $g^0(\mathbf{k})$ [см. (13.3)]. Результаты сравнения сведены в табл. 16.1.

Таблица 16.1

Сравнение общего описания столкновений с упрощенным описанием в приближении времени релаксации

	Приближение времени релаксации	Общая теория
$\left(\frac{dg(\mathbf{k})}{dt}\right)^{\text{out}}_{\text{coll}}$	$-\frac{g(\mathbf{k})}{\tau(\mathbf{k})}$	$-\int \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}[1-g(\mathbf{k}')]\,g(\mathbf{k})$
$\left(\frac{dg(\mathbf{k})}{dt}\right)^{\text{in}}_{\text{coll}}$	$\frac{g^0(\mathbf{k})}{\tau(\mathbf{k})}$	$\int \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} W_{\mathbf{k}',\mathbf{k}}\,g(\mathbf{k}')[1-g(\mathbf{k})]$
Замечания	$\tau(\mathbf{k})$ — заданная функция $\mathbf{k}$ и не зависит от $g(\mathbf{k})$; $g^0(\mathbf{k})$ — локально-равновесная функция распределения	$W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ — функция $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$, которая в общем случае может зависеть от $g(\mathbf{k})$ или даже от функции распределения, описывающей локальное распределение рассеивателей

Удобно определить величину $(dg/dt)_{\text{coll}}$ — полную скорость изменения функции распределения за счет столкновений (collisions). За интервал времени dt число электронов на единицу объема, волновые векторы которых принадлежат элементу объема $d\mathbf{k}$ с центром в $\mathbf{k}$, в результате столкновений изменится на величину $(dg(\mathbf{k})/dt)_{\text{coll}}\,dt\,d\mathbf{k}/(2\pi)^3$. Поскольку в результате столкновений электроны могут как приходить, так и уходить из $d\mathbf{k}$, величина $(dg/dt)_{\text{coll}}$ равна сумме $(dg/dt)_{\text{in}}$ и $(dg/dt)_{\text{out}}$:

$$\left(\frac{dg(\mathbf{k})}{dt}\right)_{\text{coll}} = -\int \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3}\{W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}g(\mathbf{k})[1-g(\mathbf{k}')] - W_{\mathbf{k}',\mathbf{k}}\,g(\mathbf{k}')[1-g(\mathbf{k})]\}. \tag{16.8}$$

В приближении времени релаксации (см. табл. 16.1) это выражение принимает более простой вид:

$$\left(\frac{dg(\mathbf{k})}{dt}\right)_{\text{coll}} = -\frac{[g(\mathbf{k})-g^0(\mathbf{k})]}{\tau(\mathbf{k})} \quad \text{(приближение времени релаксации)}. \tag{16.9}$$

НАХОЖДЕНИЕ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ. УРАВНЕНИЕ БОЛЬЦМАНА

Отказавшись от приближения времени релаксации, мы уже не можем получить явного выражения для неравновесной функции распределения g через решения полуклассических уравнений движения путем рассмотрения всех прошедших моментов времени, как это было сделано в гл. 13. Однако можно ответить на более скромный вопрос — как найти функцию g в момент t, если известно ее значение в предыдущий бесконечно близкий момент $t - dt$.

Чтобы решить эту задачу, вначале забудем о возможности столкновений за время от $t - dt$ до t, а затем исправим сделанное упущение. Если столкновений не происходит, то координата $\mathbf{r}$ и волновой вектор $\mathbf{k}$ каждого электрона меняются со временем согласно полуклассическим уравнениям движения (12.6):

$$\dot{\mathbf{r}} = \mathbf{v}(\mathbf{k}), \quad \hbar\dot{\mathbf{k}} = -e\left(\mathbf{E} + \frac{1}{c}\mathbf{v}\times\mathbf{H}\right) = \mathbf{F}(\mathbf{r}, \mathbf{k}). \tag{16.10}$$

Поскольку интервал dt бесконечно мал, мы можем явно решить эти уравнения в линейном порядке по dt: электрон, находящийся в точке $\mathbf{r}, \mathbf{k}$ в момент времени t, должен был находиться в точке $\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{k})\,dt$, $\mathbf{k} - \mathbf{F}\,dt/\hbar$ в момент времени $t - dt$. В отсутствие столкновений это единственная точка, из которой за время dt электрон может прийти в точку $\mathbf{r}, \mathbf{k}$; при этом всякий электрон из этой точки достигнет точки $\mathbf{r}, \mathbf{k}$. Следовательно [1]),

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) = g(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{k})\,dt, \mathbf{k} - \mathbf{F}\,dt/\hbar, t - dt). \tag{16.11}$$

Чтобы учесть столкновения, необходимо включить в (16.11) два поправочных члена. Во-первых, выражение справа в (16.11) записано в предположении, что за время dt в точку $\mathbf{r}, \mathbf{k}$ приходят все электроны из точки $\mathbf{r} - \mathbf{v}\,dt$, $\mathbf{k} - \mathbf{F}\,dt/\hbar$, тогда как в действительности часть из них испытывает отклонение в результате столкновений. Во-вторых, в этом выражении не учитываются те электроны, которые оказались в точке $\mathbf{r}, \mathbf{k}$ в момент t не в результате беспрепятственного полуклассического движения в интервале от $t - dt$ до t, а в результате столкновения, происшедшего за время между $t - dt$ и t. Учитывая эти поправки, мы получаем в главном порядке по dt

$$\begin{aligned} g(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) = {} & \\ = g(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{k})\,dt, \mathbf{k} - \mathbf{F}\,dt/\hbar, t - dt) + & \quad \text{(бесстолкновительное движение)} \\ + \left(\frac{\partial g(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)}{\partial t}\right)_{\text{out}} dt + & \quad \text{(поправка: некоторые электроны не могут попасть в точку } (\mathbf{r}, \mathbf{k}) \text{ из-за столкновений),} \\ + \left(\frac{\partial g(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)}{\partial t}\right)_{\text{in}} dt & \quad \text{(поправка: некоторые электроны попадают в точку } (\mathbf{r}, \mathbf{k}) \text{ лишь благодаря столкновениям).} \end{aligned} \tag{16.12}$$

Если разложить правую часть, оставив лишь линейные по dt члены, то в пределе $dt \to 0$ из уравнения (16.12) получаем

$$\boxed{\frac{\partial g}{\partial t} + \mathbf{v}\cdot\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}g + \mathbf{F}\cdot\frac{1}{\hbar}\frac{\partial}{\partial \mathbf{k}}g = \left(\frac{\partial g}{\partial t}\right)_{\text{coll}}.} \tag{16.13}$$

Это знаменитое уравнение Больцмана. Члены в его левой части обычно называют «дрейфовыми», а правая часть известна под названием «столкновительного члена» [2]). Если в качестве столкновительного члена использовать выражение

---

[1]) Чтобы записать выражение (16.11), нам необходимо также воспользоваться теоремой Лиувилля (приложение 3), согласно которой полуклассические уравнения движения сохраняют объемы в фазовом пространстве. Проведенные в тексте рассуждения доказывают лишь, что

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)d\mathbf{r}(t)d\mathbf{k}(t) = g(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{k})\,dt, \mathbf{k} - \mathbf{F}\,dt/\hbar, t - dt)\,d\mathbf{r}(t - dt)\,d\mathbf{k}(t - dt),$$

т. е. что элементы объема $d\mathbf{r}(t)d\mathbf{k}(t)$ и $d\mathbf{r}(t - dt)d\mathbf{k}(t - dt)$ содержат равное число электронов. Теорема Лиувилля используется для того, чтобы оправдать сокращение величины элемента фазового объема в обеих частях уравнения.

[2]) Или «интеграла столкновений».— *Прим. перев.*

(16.8), то уравнение Больцмана, вообще говоря, становится нелинейным интегродифференциальным уравнением. Это уравнение лежит в основе теории эффектов переноса в твердых телах. Предложено много тонких и остроумных методов, позволяющих с помощью этого уравнения получать информацию о функции распределения и рассчитывать разнообразные кинетические коэффициенты [1]). Мы не станем углубляться здесь в этот предмет, а воспользуемся уравнением Больцмана лишь для того, чтобы с его помощью выяснить границы применимости приближения времени релаксации.

Если заменить столкновительный член в уравнении Больцмана выражением (16.9), т. е. воспользоваться приближением времени релаксации, то уравнение упрощается и становится линейным уравнением в частных производных. Можно показать, что функция распределения (13.17), полученная в приближении времени релаксации, является решением такого уравнения (как и должно быть, поскольку в основе обоих методов вывода лежат одинаковые допущения). Мы подчеркиваем эту эквивалентность, поскольку очень часто результаты, подобные найденным в гл. 13, получают не прямо из явного выражения (13.17) для функции распределения в приближении времени релаксации, а на первый взгляд совершенно иным способом — путем решения уравнения Больцмана (16.13) со «столкновительным» членом (16.9), соответствующим приближению времени релаксации. Эквивалентность этих двух подходов продемонстрирована в задачах 2 и 3, где некоторые из типичных результатов гл. 13 заново выводятся из уравнения Больцмана в приближении времени релаксации.

РАССЕЯНИЕ НА ПРИМЕСЯХ

Сравним теперь предсказания, получаемые в приближении времени релаксации, с результатами, к которым приводит учет более точного столкновительного члена (16.8). Когда нам понадобится конкретное выражение для вероятности столкновений $W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$, в качестве примера мы будем рассматривать простейший в аналитическом отношении случай: упругое рассеяние на неподвижных примесях замещения, расположенных случайным образом в узлах кристаллической решетки. Это отнюдь не искусственный пример, поскольку при понижении температуры рассеяние на тепловых колебаниях ионов (гл. 26) и электрон-электронное рассеяние (гл. 17) становятся все более слабыми, тогда как ни концентрация примесей, ни взаимодействие между электроном и примесью при этом не меняются сколько-нибудь существенно. Следовательно, при достаточно низких температурах в любом реальном образце рассеяние на примесях становится доминирующим механизмом столкновений. Такое рассеяние оказывается упругим, если энергетическая щель между основным состоянием примеси и ее нижним возбужденным состоянием (составляющая обычно несколько электрон-вольт) велика по сравнению с $k_B T$. Это приводит к двум следствиям: а) число возбужденных ионов примеси, которые при столкновениях могут передавать энергию электронам, оказывается очень малым и б) очень мало число пустых электронных уровней, лежащих настолько низко, что они способны принять электрон, когда он потеряет значительную энергию, переведя ион примеси из основного состояния в возбужденное.

Если концентрация примесей достаточно мала [2]), а потенциал $U(\mathbf{r})$, описывающий взаимодействие между электроном и примесью, расположенной

[1]) Очень подробный обзор приведен в монографии Займана [1]. Имеется также превосходная серия обзорных статей Лифшица и Каганова [2]. (См. также книгу [5*]. — *Прим. ред.*)

[2]) Концентрация примесей должна быть настолько малой, чтобы одновременно электрон мог взаимодействовать лишь с одной из них.

в точке $\mathbf{r} = 0$, является достаточно слабым, то, как можно показать, справедливо следующее соотношение:

$$W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} = \frac{2\pi}{\hbar} n_i \delta(\mathscr{E}(\mathbf{k}) - \mathscr{E}(\mathbf{k}')) |\langle \mathbf{k}|U|\mathbf{k}'\rangle|^2, \tag{16.14}$$

где n_i — число примесей в единице объема,

$$\langle \mathbf{k}|U|\mathbf{k}'\rangle = \int d\mathbf{r} \psi^*_{n\mathbf{k}'}(\mathbf{r}) U(\mathbf{r}) \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \tag{16.15}$$

и блоховские функции считаются нормированными таким образом, чтобы

$$\int\limits_{\text{по ячейке}} d\mathbf{r} |\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 = v_{\text{cell}}. \tag{16.16}$$

где v_{cell} — объем ячейки.

Формулу (16.14) можно вывести, применяя «золотое правило» нестационарной теории возмущений первого порядка [1]) к рассеянию блоховского электрона на каждой из примесей. Значительно сложнее проводится более фундаментальный вывод, в котором исходят из полного гамильтониана для электронов и примесей и получают полное уравнение Больцмана со столкновительным членом, даваемым выражениями (16.8) и (16.14) [2]).

Мы не будем заниматься здесь выводом выражения (16.14), поскольку в дальнейшем воспользуемся лишь несколькими самыми общими свойствами этого результата.

1. Благодаря наличию δ-функции в (16.14) $W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} = 0$, если $\mathscr{E}(\mathbf{k}) \neq \mathscr{E}(\mathbf{k}')$, т. е. рассеяние является абсолютно упругим.

2. Величина $W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ не зависит от электронной функции распределения g. Это следствие приближения независимых электронов: характер взаимодействия электрона с примесью не зависит от других электронов, за исключением ограничений, налагаемых принципом Паули. Это главное упрощение, возникающее для рассеяния на примесях. При рассеянии электронов на электронах, например, $W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ зависит от функции распределения g, поскольку помимо простых ограничений, налагаемых принципом Паули, вероятность рассеяния электрона зависит и от того, с какими электронами он взаимодействует. Описание рассеяния на тепловых колебаниях ионов также оказывается более сложным, поскольку тогда W зависит от свойств ионной системы, которые могут быть весьма непростыми.

3. Величина W удовлетворяет условию симметрии

$$W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} = W_{\mathbf{k}',\mathbf{k}}, \tag{16.17}$$

которое следует из того, что оператор U эрмитов ($\langle \mathbf{k} \mid U \mid \mathbf{k}'\rangle = \langle \mathbf{k}' \mid U \mid \mathbf{k}\rangle^*$). Можно показать, что это свойство симметрии не зависит от слабости взаимодействия между примесью и электроном, а справедливо в произвольном случае, если потенциалы примеси и кристалла действительны и инвариантны относительно пространственной инверсии. Условие симметрии (16.17) обычно называют принципом детального равновесия. Для более общих механизмов рассеяния имеются аналогичные, но более сложные условия симметрии, которые играют важную роль при анализе приближения к термодинамическому равновесию.

---

[1]) См., например, формулу (43.1) в учебнике Ландау и Лифшица [3].

[2]) Одними из первых такой полный анализ провели Латтинджер и Кон [4].

Свойство симметрии (16.17) позволяет упростить вид столкновительного члена (16.8):

$$\left(\frac{dg(\mathbf{k})}{dt}\right)_{\text{coll}} = -\int \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}\,[g(\mathbf{k}) - g(\mathbf{k}')]. \tag{16.18}$$

Заметим, что благодаря свойству симметрии (16.17) квадратичные по g члены в выражении (16.8), появляющиеся там в силу принципа Паули, взаимно сокращаются.

В остающейся части главы будут рассмотрены некоторые типичные задачи, правильная формулировка которых требует более аккуратного описания столкновений, чем это может дать приближение времени релаксации [1]).

ЗАКОН ВИДЕМАНА—ФРАНЦА

Вывод закона Видемана — Франца в гл. 13 казался вполне общим. Рассмотрим, однако, вновь эту задачу, не прибегая к приближению времени релаксации. Тогда можно показать, что подобный закон справедлив лишь в том случае, когда энергия электрона сохраняется в каждом столкновении. Математически это означает, что для любой функции $g(\mathbf{k})$ вероятность рассеяния $W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ должна удовлетворять требованию

$$\int d\mathbf{k}' W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \mathscr{E}(\mathbf{k}')\, g(\mathbf{k}') = \mathscr{E}(\mathbf{k}) \int d\mathbf{k}' W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} g(\mathbf{k}'). \tag{16.19}$$

Оно, очевидно, будет выполняться, если W описывается выражением (16.14), соответствующим сохранению энергии, но будет несправедливо, если величина $W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ отлична от нуля для значений $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$, для которых $\mathscr{E}(\mathbf{k}) \neq \mathscr{E}(\mathbf{k}')$.

Аналитическое доказательство того, что условия упругого рассеяния (16.19) достаточно для выполнения закона Видемана — Франца, выходит за рамки нашей книги. Однако физическую причину подобного условия понять нетрудно. Поскольку заряд каждого электрона всегда равен $-e$, столкновения могут уменьшить ток лишь путем изменения скорости каждого электрона. Однако в поток тепла [формула (13.42)] вместо заряда входит величина $(\mathscr{E} - \mu)/T$. Поэтому, *если* энергия сохраняется в каждом столкновении (подобно заряду), то поток тепла будет уменьшаться точно таким же образом и точно в той же степени, как и электрический ток. Если, однако, столкновения не сохраняют энергию $\mathscr{E}$ электрона, то становится возможным второй механизм уменьшения потока тепла, не имеющий электрического аналога. Столкновения могут менять не только скорость, но и энергию $\mathscr{E}$ электрона. Поскольку такие неупругие столкновения совершенно по-разному влияют на поток тепла и электрический ток, мы уже не можем ожидать, что электро- и теплопроводность будут связаны простым соотношением [2]).

Очевидно, закон Видемана — Франца будет выполняться с хорошей точностью, если с достаточной точностью сохраняется энергия. Критическое требование заключается в том, что изменение энергии каждого электрона

[1]) Более подробное изложение читатель найдет в книгах [1, 5*].— *Прим. ред.*

[2]) Иногда можно встретить утверждения, что закон Видемана — Франца становится неприменимым, поскольку время релаксации для теплового потока оказывается отличным от времени релаксации для электрического тока. В лучшем случае такое утверждение представляет собой излишнее упрощение, искажающее действительную картину. Закон Видемана — Франца становится несправедливым при наличии неупругого рассеяния по той причине, что имеются процессы рассеяния которые могут уменьшить поток тепла, не уменьшая электрический ток. Неприменимость закона связана не с различием *частоты* электронных столкновений, а с различием *эффективностей* каждого отдельного столкновения в уменьшении двух потоков.

в результате столкновения не должно превышать $k_B T$. Оказывается, что рассеяние на тепловых колебаниях ионов может удовлетворять этому требованию при высоких температурах. Поскольку такое рассеяние является основным механизмом столкновений при высоких температурах, закон Видемана — Франца обычно хорошо выполняется и при высоких, и при низких [1]) температурах. Однако в промежуточной области температур (примерно от десяти до нескольких сот кельвинов, где неупругие столкновения доминируют и способны давать потери энергии порядка $k_B T$, следует ожидать нарушений закона Видемана — Франца, и они действительно наблюдаются [2]).

ПРАВИЛО МАТИССЕНА

Предположим, что имеются два физически различных механизма столкновений (например, рассеяние на примесях и рассеяние на других электронах). Если наличие одного механизма не влияет на другой механизм, то полная скорость столкновений W будет равна сумме скоростей столкновений для отдельных механизмов:

$$W = W^{(1)} + W^{(2)}. \tag{16.20}$$

В приближении времени релаксации отсюда сразу же следует, что

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau^{(1)}} + \frac{1}{\tau^{(2)}}. \tag{16.21}$$

Предположим, кроме того, что время релаксации для каждого механизма не зависит от $\mathbf{k}$; тогда поскольку сопротивление пропорционально $1/\tau$, получаем

$$\rho = \frac{m}{ne^2\tau} = \frac{m}{ne^2}\frac{1}{\tau^{(1)}} + \frac{m}{ne^2}\frac{1}{\tau^{(2)}} = \rho^{(1)} + \rho^{(2)}. \tag{16.22}$$

Это означает, что удельное сопротивление при наличии нескольких механизмов рассеяния есть просто сумма удельных сопротивлений, обусловленных каждым из них по отдельности.

Последнее утверждение называется правилом Матиссена. На первый взгляд его ценность сомнительна, ибо трудно представить себе, как можно было бы исключить один механизм рассеяния, сохраняя все остальные неизменными. Тем не менее оно дает ряд принципиальных результатов, которые могут быть легко проверены. Например, частота упругого рассеяния на примесях не должна зависеть от температуры (поскольку ни число примесей, ни их взаимодействие с электронами не меняются сколько-нибудь существенно с температурой), тогда как частота электрон-электронного рассеяния должна быть пропорциональна T^2 (в простейших теориях: см. гл. 17). В этом случае правило Матиссена предсказывает, что когда главными механизмами являются рассеяние на примесях и электрон-электронное рассеяние, удельное сопротивление имеет вид $\rho = A + BT^2$, где коэффициенты A и B не зависят от температуры.

Нетрудно проверить, что правило Матиссена нарушается даже в приближении времени релаксации, если τ зависит от $\mathbf{k}$. Тогда проводимость σ про-

---

[1]) Как уже отмечалось, при низких температурах главным механизмом столкновений является рассеяние на примесях.

[2]) Причина квазиупругости столкновений с колебаниями ионов связана с тем, что изменение энергии электрона $\Delta\mathscr{E}$ не больше энергии максимального колебания $\sim k_B\Theta_D$ (Θ_D — температура Дебая, см. гл. 22—24), а высокими считаются температуры, большие по сравнению с Θ_D. При низких температурах $\Delta\mathscr{E} \approx k_B T$ (за счет столкновения с фононами), но такие столкновения редки — чаще электрон сталкивается с примесями ($\Delta\mathscr{E} = 0$).— *Прим. ред.*

порциональна некоторому среднему $\bar{\tau}$ от времени релаксации [см., например формулу (13.25)]. Поэтому удельное сопротивление ρ пропорционально $1/\bar{\tau}$, и, согласно правилу Матиссена, мы имеем

$$1/\bar{\tau} = 1/\overline{\tau^{(1)}} + 1/\overline{\tau^{(2)}}. \tag{16.23}$$

Однако из (16.21) следуют лишь соотношения типа

$$\overline{(1/\tau)} = \overline{(1/\tau^{(1)})} + \overline{(1/\tau^{(2)})}, \tag{16.24}$$

которые не равносильны соотношению (16.23), кроме случая, когда $\tau^{(1)}$ и $\tau^{(2)}$ не зависят от $\mathbf{k}$.

Если исходить из более реалистической картины столкновений, то общая применимость правила Матиссена вызывает еще большие сомнения. Действительно, при отказе от предположений приближения времени релаксации становится гораздо менее правдоподобным и предположение о том, что частота столкновений, вызванных одним механизмом, не зависит от присутствия другого. Реальная частота столкновений данного электрона зависит от распределения других электронов, а на него большое влияние может оказывать наличие двух конкурирующих механизмов рассеяния — если только случайно не оказывается, что функция распределения одинакова при наличии каждого из этих механизмов по отдельности.

Можно, однако, доказать, не пользуясь приближением времени релаксации, что правило Матиссена выполняется как неравенство [1])

$$\rho \geqslant \rho^{(1)} + \rho^{(2)}. \tag{16.25}$$

Количественные аналитические исследования области применимости правила Матиссена довольно сложны. Оно, конечно, полезно для приближенных оценок, однако всегда следует помнить о возможности серьезных ошибок — возможности, которая не обнаруживается при использовании наивного приближения времени релаксации.

РАССЕЯНИЕ В ИЗОТРОПНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Иногда говорят, что приближение времени релаксации можно обосновать для изотропных материалов. Это интересное и полезное замечание, но нужно помнить о пределах его справедливости. Оно относится к описанию упругого рассеяния на примесях в изотропном металле. При этом должны выполняться два критических требования [2]).

а) Энергия $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ должна зависеть лишь от абсолютной величины k волнового вектора $\mathbf{k}$.

б) Вероятность рассеяния с уровня $\mathbf{k}$ на уровень $\mathbf{k}'$ должна быть равна нулю при $k \neq k'$ (т. е. рассеяние должно быть упругим), причем величина этой вероятности должна зависеть только от общего значения энергий двух уровней и от угла между $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$.

---

[1]) См., например, книгу Займана [1] и задачу 4.

[2]) Более подробный анализ показывает, что эти требования должны выполняться лишь для уровней в интервале $O(k_B T)$ вблизи энергии Ферми. Это происходит потому, что окончательный вид функции распределения отличается от локально-равновесного распределения лишь в таком интервале энергий; см., например, формулу (13.43). Поэтому последующий анализ относится не только к идеальному газу свободных электронов, но и к щелочным металлам, поверхности Ферми которых с высокой точностью сферичны,— необходимо лишь, чтобы при энергиях вблизи фермиевской рассеяние было достаточно изотропным.

Если выполняется условие «а», то при наличии постоянного пространственно-однородного электрического поля и градиента температуры неравновесная функция распределения *в приближении времени релаксации* имеет следующий общий вид [см. формулу (13.43)] [1]):

$$g(\mathbf{k}) = g^0(\mathbf{k}) + \mathbf{a}(\mathscr{E})\cdot\mathbf{k}, \tag{16.26}$$

где векторная функция a зависит от k только через его абсолютную величину, т. е. только через $\mathscr{E}(\mathbf{k})$, а $g^0(\mathbf{k})$ есть локально-равновесная функция распределения. Когда рассеяние представляет собой упругое рассеяние на примесях и выполняются условия «а» и «б», можно показать, что если решение уравнения Больцмана в приближении времени релаксации имеет вид (16.26) [2]), то оно *служит также решением полного уравнения Больцмана.*

Для этого достаточно продемонстрировать, что более точное выражение (16.18) для $(dg/dt)_{\text{coll}}$ переходит в выражение (16.9), предполагаемое в приближении времени релаксации, если функция распределения g имеет вид (16.26). Необходимо, таким образом, показать, что можно найти функцию $\tau(\mathbf{k})$, которая не зависит от функции распределения g. Иначе говоря, мы должны показать, что в том случае, когда функция g имеет вид (16.26) и рассеяние является изотропным упругим рассеянием на примесях, выполняется соотношение

$$\int \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}[g(\mathbf{k}) - g(\mathbf{k}')] = \frac{1}{\tau(\mathbf{k})}[g(\mathbf{k}) - g^0(\mathbf{k})]. \tag{16.27}$$

Подставим функцию распределения (16.26) в формулу (16.27) и заметим, что для упругого рассеяния вероятность $W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ обращается в нуль при $\mathscr{E}(\mathbf{k}) \neq \mathscr{E}(\mathbf{k}')$. Тогда, очевидно, вектор $\mathbf{a}(\mathscr{E}')$ можно заменить вектором $\mathbf{a}(\mathscr{E})$ и вынести из-под знака интеграла, после чего условие (16.27) можно переписать как [3])

$$\mathbf{a}(\mathscr{E})\cdot\int \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}(\mathbf{k}-\mathbf{k}') = \frac{1}{\tau(\mathbf{k})}\mathbf{a}(\mathscr{E})\cdot\mathbf{k}. \tag{16.28}$$

Разложим теперь вектор k′ на составляющие, параллельную и перпендикулярную вектору k:

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k}'_{\parallel} + \mathbf{k}'_{\perp} = (\hat{\mathbf{k}}\cdot\mathbf{k}')\,\hat{\mathbf{k}} + \mathbf{k}'_{\perp}. \tag{16.29}$$

Поскольку рассеяние упругое и вероятность $W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ зависит только от угла между k и k′, она не может зависеть от $\mathbf{k}'_{\perp}$, а следовательно, интеграл $\int d\mathbf{k}'\, W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}\mathbf{k}'_{\perp}$ должен обращаться в нуль. Поэтому

$$\int d\mathbf{k}' W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}\mathbf{k}' = \int d\mathbf{k}' W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}\mathbf{k}'_{\parallel} = \hat{\mathbf{k}}\int d\mathbf{k}' W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}(\hat{\mathbf{k}}\cdot\hat{\mathbf{k}}')\,k'. \tag{16.30}$$

Наконец, поскольку $W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ обращается в нуль, когда абсолютные величины векторов k и k′ не равны друг другу, множитель k' в последнем подынтегральном выражении в (16.30) можно заменить на k и вынести из-под знака интегра-

---

[1]) Этот вид она сохраняет и при возмущениях, зависящих от времени, а также в присутствии пространственно-однородного постоянного магнитного поля. Если, однако, любое из внешних полей или градиентов температуры зависят от координат, то формула (16.26) несправедлива, и доказать, что решение уравнения Больцмана имеет тот же вид, что и в приближении времени релаксации, уже не удается.

[2]) Как отмечалось на стр. 320, построенная в гл. 13 функция распределения служит решением уравнения Больцмана в приближении времени релаксации.

[3]) Обратите внимание, что равновесная функция распределения g^0 зависит от k лишь через $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ и поэтому исчезает из (16.28), если рассеяние упругое.

ла, после чего в комбинации с единичным вектором $\hat{\mathbf{k}}$ он дает вектор $\mathbf{k}$:

$$\int d\mathbf{k}' W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \mathbf{k} = \mathbf{k} \int d\mathbf{k}' W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} (\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{k}}'). \tag{16.31}$$

Равенство (16.31) показывает, что левая часть равенства (16.28) действительно имеет такой же вид, как и его правая часть,— необходимо лишь определить $\tau(\mathbf{k})$ следующим образом [1]):

$$\frac{1}{\tau(\mathbf{k})} = \int \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} (1 - \hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{k}}'). \tag{16.32}$$

Итак, в случае пространственно-однородных возмущений и в изотропном металле с изотропным упругим рассеянием на примесях приближение времени релаксации [в котором время релаксации дается формулой (16.32)] приводит к такому же описанию, как и полное уравнение Больцмана.

Заметим, что определяемое формулой (16.32) время релаксации представляет собой взвешенное среднее от вероятности столкновений, в котором очень мал вес процессов рассеяния вперед ($\hat{\mathbf{k}} = \hat{\mathbf{k}}'$). Если θ — угол между $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$, то для малых углов $1 - \hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{k}}' = 1 - \cos\theta \approx \theta^2/2$. Вполне естественно, что рассеяние на малые углы должно давать очень малый вклад в эффективную частоту столкновений. Если бы все столкновения происходили лишь в прямом направлении (т. е. если бы вероятность $W_{\mathbf{k},\mathbf{k}'}$ равнялась нулю для $\mathbf{k} \neq \mathbf{k}'$), то такие процессы не имели бы никаких последствий. Если допустимые изменения волнового вектора не равны нулю, но весьма малы, то столкновения лишь слегка изменят распределение волновых векторов электронов. После отдельного столкновения электрон не будет, например, «забывать» о полях, которые действовали на него до этого момента, как это требуется приближением времени релаксации. Поэтому, если рассеяние происходит преимущественно вперед, то эффективное обратное время релаксации (16.32) гораздо меньше реальной частоты столкновений (16.2).

Это справедливо и в общем случае: рассеяние вперед всегда дает меньший вклад в эффективные «частоты столкновений», чем рассеяние на большие углы; исключение составляют лишь ситуации, когда измеряется характеристика, существенно зависящая от точного направления движения определенной группы электронов. В гл. 26 мы увидим, что это замечание оказывается важным для понимания температурной зависимости статического электросопротивления.

ЗАДАЧИ

1. Пусть $h(\mathbf{k})$ — любая одноэлектронная характеристика, полная плотность которой есть

$$H = \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} h(\mathbf{k}) g(\mathbf{k}), \tag{16.33}$$

где g — функция распределения электронов. Если, например, $h(\mathbf{k})$ есть энергия электронов $\mathscr{E}(\mathbf{k})$, то H — плотность энергии u; если $h(\mathbf{k})$ — заряд электрона $-e$, то H — плотность заряда ρ. Значение плотности H в окрестности любой точки меняется, поскольку электроны уходят из этой окрестности и входят в нее как вследствие своего полуклассического движения, так и в результате столкновений. Изменение H из-за столкновений равно

$$\left(\frac{dH}{dt}\right)_{\text{coll}} = \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} h(\mathbf{k}) \left(\frac{dg}{dt}\right)_{\text{coll}}. \tag{16.34}$$

---

[1]) Обратите внимание, что даваемое формулой (16.32) время релаксации может зависеть только от величины, а не от направления вектора $\mathbf{k}$.

а) Исходя из (16.8), покажите, что величина $(dH/dt)_{\text{coll}}$ равна нулю, если все столкновения сохраняют величину h [т. е. если рассеяние происходит лишь между уровнями $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$, для которых $h(\mathbf{k}) = h(\mathbf{k}')$].

б) Покажите, что, если выражение (16.8) заменить выражением (16.9) в приближении времени релаксации, то величина $(dH/dt)_{\text{coll}}$ будет равна нулю, лишь если параметры $\mu(\mathbf{r}, t)$ и $T(\mathbf{r}, t)$, характеризующие локально-равновесное распределение f, таковы, что равновесное значение H равно его действительному значению (16.33).

в) Выведите из уравнения Больцмана (16.13) уравнение непрерывности $\nabla \cdot \mathbf{j} + \partial\rho/\partial t = 0$.

г) Предполагая, что $(du/dt)_{\text{coll}} = 0$, выведите из уравнения Больцмана (16.13) уравнение (13.83) для потока энергии.

2. На металл действуют постоянное в пространстве электрическое поле и градиент температуры. Пользуясь формулой (16.9) в приближении времени релаксации (где g_0 — локально-равновесное распределение, отвечающее приложенному градиенту температуры), решите уравнение Больцмана (16.13) в линейном порядке по полю и градиенту температуры и проверьте, что это решение совпадает с выражением (13.43).

3. На металл, помещенный при постоянной температуре в однородное постоянное магнитное поле, действует однородное постоянное электрическое поле.

а) Пользуясь формулой приближения времени релаксации (16.9), решите уравнение Больцмана (16.13) с точностью до линейных членов по электрическому полю (и точно по магнитному полю), считая, что

$$\mathscr{E}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}. \tag{16.35}$$

Убедитесь, что полученное решение имеет вид (16.26).

б) Постройте, пользуясь вашим решением, тензор проводимости и убедитесь, что он согласуется с результатом, получаемым по формулам (13.69) и (13.70) для одной зоны свободных электронов.

4. Рассмотрите уравнение Больцмана (16.13) для металла, помещенного в постоянное однородное электрическое поле, считая, что входящий в него столкновительный член (16.18) отвечает упругому рассеянию на примесях.

а) Предполагая, что неравновесная функция распределения имеет вид

$$g(\mathbf{k}) = f(\mathbf{k}) + \delta g(\mathbf{k}), \tag{16.36}$$

где f — равновесная фермиевская функция, а поправка $\delta g(\mathbf{k})$ порядка E, получите в линейном порядке по E интегральное уравнение, которому подчиняется δg, и покажите, что проводимость можно записать в виде

$$\boldsymbol{\sigma} = e^2 \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \left(-\frac{\partial f}{\partial \mathscr{E}}\right) \mathbf{v}(\mathbf{k})\, \mathbf{u}(\mathbf{k}), \tag{16.37}$$

где $\mathbf{u}(\mathbf{k})$ — решение интегрального уравнения

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \int \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} W_{\mathbf{k},\,\mathbf{k}'} [\mathbf{u}(\mathbf{k}) - \mathbf{u}(\mathbf{k}')]. \tag{16.38}$$

б) Пусть $\alpha(\mathbf{k})$ и $\gamma(\mathbf{k})$ — любые две функции от $\mathbf{k}$. Введем обозначение

$$(\alpha, \gamma) = e^2 \int \frac{d\mathbf{k}\,!}{4\pi^3} \left(-\frac{\partial f}{\partial \mathscr{E}}\right) \alpha(\mathbf{k})\, \gamma(\mathbf{k}), \tag{16.39}$$

с помощью которого выражение (16.37) можно переписать в более компактной форме

$$\sigma_{\mu\nu} = (v_\mu, u_\nu). \tag{16.40}$$

Введем также обозначение

$$\{\alpha, \gamma\} = e^2 \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \left(-\frac{\partial f}{\partial \mathscr{E}}\right) \alpha(\mathbf{k}) \int \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} W_{\mathbf{k},\,\mathbf{k}'} [\gamma(\mathbf{k}) - \gamma(\mathbf{k}')]. \tag{16.41}$$

Покажите, что $\{\alpha, \gamma\} = \{\gamma, \alpha\}$ и что из уравнения (16.38) следует равенство

$$\{u_\mu, \gamma\} = (v_\mu, \gamma), \tag{16.42}$$

а поэтому проводимость можно записать в виде

$$\sigma_{\mu\nu} = \{u_\mu,\ u_\nu\}, \tag{16.43}$$

в) Покажите, что для произвольных α и γ справедливо соотношение

$$\{\alpha,\ \alpha\} \geqslant \frac{\{\alpha,\ \gamma\}^2}{\{\gamma,\ \gamma\}}. \tag{16.44}$$

(*Указание.* Докажите, что $\{\alpha + \lambda\gamma,\ \alpha + \lambda\gamma\} \geqslant 0$ для любого λ, и выберите такое значение λ, которое минимизирует левую часть неравенства.)

г) Положив $\alpha = u_x$, покажите, что σ_{xx} удовлетворяет неравенству

$$\sigma_{xx} \geqslant \frac{e^2\left[\int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3}\left(-\frac{\partial f}{\partial \mathscr{E}}\right) v_x(\mathbf{k})\,\gamma(\mathbf{k})\right]^2}{\int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3}\left(-\frac{\partial f}{\partial \mathscr{E}}\right)\gamma(\mathbf{k}) \int \frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} W_{\mathbf{k},\,\mathbf{k}'}\,[\gamma(\mathbf{k}) - \gamma(\mathbf{k}')]} \tag{16.45}$$

для любых функций γ.

д) Предположим, что $W = W^{(1)} + W^{(2)}$. Пусть γ есть u_x, где $\mathbf{u}$ — решение уравнения (16.38). Пусть $\boldsymbol{\sigma}^{(1)}$ и $\boldsymbol{\sigma}^{(2)}$ — проводимости, которые имелись бы при наличии лишь $W^{(1)}$ или $W^{(2)}$ по отдельности. Исходя из неравенства (16.45), поскольку оно применимо к $\boldsymbol{\sigma}^{(1)}$ и $\boldsymbol{\sigma}^{(2)}$, покажите, что выполняется соотношение

$$\frac{1}{\sigma_{xx}} \leqslant \frac{1}{\sigma^{(1)}_{xx}} + \frac{1}{\sigma^{(2)}_{xx}}. \tag{16.46}$$

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ziman J. M.*, Electrons and Phonons, Oxford, 1960. (Имеется перевод: *Займан Дж.* Электроны и фононы.— М.: ИЛ, 1962.)
2. *Лифшиц И. М., Каганов М. И.*, УФН, 1959, т. 69, с. 419; 1962, т. 78, с. 411; 1965, т. 87, с. 389.
3. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Квантовая механика.— М.: Наука, 1974.
4. *Luttinger J. M., Kohn W.*, Phys. Rev., **108**, 590 (1957); **109**, 1892 (1958).

5*. *Лифшиц И. М., Азбель М. Я., Каганов М. И.* Электронная теория металлов.— М.: Наука, 1971.

ГЛАВА 17

ЗА ПРЕДЕЛАМИ ПРИБЛИЖЕНИЯ НЕЗАВИСИМЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

УРАВНЕНИЯ ХАРТРИ
УРАВНЕНИЯ ХАРТРИ — ФОКА
КОРРЕЛЯЦИЯ
ЭКРАНИРОВКА: ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ФУНКЦИЯ
ТЕОРИИ ТОМАСА — ФЕРМИ И ЛИНДХАРДА
ЛИНДХАРДОВСКОЕ ЭКРАНИРОВАНИЕ, ЗАВИСЯЩЕЕ ОТ ЧАСТОТЫ
УЧЕТ ЭКРАНИРОВКИ В ПРИБЛИЖЕНИИ ХАРТРИ — ФОКА
ТЕОРИЯ ФЕРМИ-ЖИДКОСТИ ЛАНДАУ

Правильный выбор потенциала $U(\mathbf{r})$, входящего в одноэлектронное уравнение Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\mathbf{r})+U(\mathbf{r})\,\psi(\mathbf{r})=\mathscr{E}\psi(\mathbf{r}), \tag{17.1}$$

представляет собой сложную задачу [1]). В ее основе лежит вопрос о том, как лучше учесть эффекты электрон-электронного взаимодействия, которые мы пока совершенно игнорировали, работая в приближении независимых электронов.

С фундаментальной точки зрения точное описание электронов в металле с помощью такого простого уравнения, как (17.1), нельзя получить [2]) ни при каком самом изобретательном выборе $U(\mathbf{r})$ ввиду огромных усложнений, вносимых взаимодействием между электронами. Более строгий расчет электронных свойств металлов должен базироваться на уравнении Шредингера для N-частичной волновой функции $\Psi(\mathbf{r}_1 s_1, \mathbf{r}_2 s_2, \ldots, \mathbf{r}_N s_N)$ для всех N электронов в металле [3])

$$H\Psi=\sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2\Psi-Ze^2\sum_{\mathbf{R}}\frac{1}{|\mathbf{r}_i-\mathbf{R}|}\Psi\right)+\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|}\Psi=E\Psi. \tag{17.2}$$

Здесь слагаемое с отрицательной потенциальной энергией учитывает притягивающий электростатический потенциал голых ядер, закрепленных в точках $\mathbf{R}$ решетки Бравэ, а последнее слагаемое описывает взаимодействие электронов друг с другом.

Нет никакой надежды решить столь сложное уравнение, как (17.2). Чтобы пойти дальше, необходимо воспользоваться какой-либо упрощающей физической идеей. К одной такой идее можно прийти, задавшись вопросом, при каком

---

[1]) См. обсуждение этого вопроса в начале гл. 11.

[2]) Даже в приближении неподвижных ионов. Мы пока будем придерживаться этого приближения и откажемся от него лишь в гл. 21—26.

[3]) Мы указываем в явном виде зависимость Ψ не только от координат $\mathbf{r}_i$, но и от спинов s_i электронов.

выборе $U(\mathbf{r})$ одноэлектронное уравнение (17.1) оказывается наиболее разумным. Очевидно, потенциал $U(\mathbf{r})$ должен включать в себя потенциалы ионов:

$$U^{\text{ion}}(\mathbf{r}) = -Ze^2 \sum_{\mathbf{R}} \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}|}. \tag{17.3}$$

Помимо этого желательно, чтобы потенциал $U(\mathbf{r})$ отражал (хотя бы приближенно) то обстоятельство, что электрон ощущает электрические поля всех других электронов. Если рассматривать остальные электроны как непрерывное распределение отрицательного заряда с плотностью ρ, то потенциальная энергия данного электрона в создаваемом ими поле равна

$$U^{\text{el}}(\mathbf{r}) = -e \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}. \tag{17.4}$$

Если по-прежнему придерживаться представления независимых электронов, то каждый электрон, находящийся на уровне [1]) ψ_i, должен давать следующий вклад в плотность заряда:

$$\rho_i(\mathbf{r}) = -e|\psi_i(\mathbf{r})|^2. \tag{17.5}$$

Полная плотность электронного заряда тогда есть

$$\rho(\mathbf{r}) = -e \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \tag{17.6}$$

где суммирование ведется по всем занятым одноэлектронным уровням в металле [2]).

Подставляя (17.6) в (17.4) и полагая $U = U^{\text{ion}} + U^{\text{el}}$, приходим к одноэлектронному уравнению

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_i(\mathbf{r}) + U^{\text{ion}}(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) + \left[e^2 \sum_j \int d\mathbf{r}' |\psi_j(\mathbf{r}')|^2 \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\right]\psi_i(\mathbf{r}) = \mathscr{E}_i\psi_i(\mathbf{r}). \tag{17.7}$$

Систему уравнений (17.7) [по одному уравнению для каждого занятого одноэлектронного уровня $\psi_i(\mathbf{r})$] называют уравнениями Хартри. Практически эти нелинейные уравнения для одноэлектронных волновых функций и энергий решаются при помощи итераций. Вначале делают некоторое предположение о виде потенциала U^{el} [член в квадратных скобках в (17.7)] и, воспользовавшись им, находят решение. По получившимся в результате волновым функциям $\psi_i(\mathbf{r})$ рассчитывается новый потенциал U^{el} и решается новое уравнение Шредингера. В идеале подобную процедуру следует продолжать, пока последующие итерации перестанут существенно изменять потенциал [3]).

В приближении Хартри не удается учесть, как влияет на рассматриваемый электрон конкретное (а не усредненное) расположение остальных $N-1$ электронов. Действительно, уравнение (17.7) учитывает лишь взаимодействие электрона с полем, получаемым путем усреднения по всем положениям остальных электронов (с весом, определяемым их волновыми функциями). Даже столь

[1]) Здесь индекс i условно обозначает спиновое и орбитальное квантовые числа одноэлектронного уровня.

[2]) Хотя электрон не взаимодействует сам с собой, такое взаимодействие можно не исключать из суммы в (17.6), поскольку учет одного лишнего, «размытого» в пространстве уровня на фоне примерно 10^{22} других занятых уровней даст лишь пренебрежимо малое изменение плотности.

[3]) По этой причине приближение Хартри иногда называют приближением самосогласованного поля.

грубая аппроксимация полного уравнения Шредингера (17.2) связана с необходимостью сложных численных расчетов. Использование более точных приближений встречает серьезные трудности.

Имеются, однако, и другие важные свойства электрон-электронного взаимодействия, которые нельзя описать в простом приближении самосогласованного поля, но которые тем не менее удается хорошо понять. В этой главе мы рассмотрим следующие вопросы:

1. Обобщение уравнений самосогласованного поля, позволяющее учесть так называемый «обмен».

2. Явление «экранировки», которое важно при построении еще более точной теории электрон-электронного взаимодействия и используется при объяснении реакции электронов металла на заряженные частицы — ионы, примеси или другие электроны.

3. Теория ферми-жидкости Ландау, которая позволяет феноменологически предсказать качественные эффекты электрон-электронного взаимодействия, а также дает объяснение необычайного успеха приближения независимых электронов.

Мы не станем обсуждать ни одной из многочисленных попыток создания подлинно систематической теории электрон-электронных взаимодействий. Такие работы обычно относятся к задаче многих тел, для решения которой в последние годы используются методы квантовой теории поля, или гриновских функций.

ОБМЕН. ПРИБЛИЖЕНИЕ ХАРТРИ—ФОКА

Уравнения Хартри (17.7) содержат принципиальный недостаток, не очевидный из приведенного вывода. Этот недостаток обнаруживается, если вернуться к точному N-электронному уравнению Шредингера и преобразовать его к эквивалентному вариационному виду [1]); тогда решением уравнения $H\Psi = E\Psi$ будет любое состояние Ψ, на котором достигается стационарное значение величины

$$\langle H\rangle_\Psi = \frac{(\Psi,\ H\Psi)}{(\Psi,\ \Psi)}, \tag{17.8}$$

где

$$(\Psi,\ \Phi) = \sum_{s_1} \ldots \sum_{s_N} \int d\mathbf{r}_1 \ldots d\mathbf{r}_N \Psi^*(\mathbf{r}_1 s_1,\ \ldots,\ \mathbf{r}_N s_N)\, \Phi(\mathbf{r}_1 s_1,\ \ldots,\ \mathbf{r}_N s_N). \tag{17.9}$$

В частности, волновой функцией основного состояния является такая функция Ψ, которая минимизирует величину (17.8). Это свойство основного состояния часто используется для построения приближенных основных состояний путем минимизации выражения (17.8) не по всем Ψ, а лишь по ограниченному классу волновых функций, форма которых более удобна для вычислений.

Можно показать [2]), что уравнения Хартри следуют из минимизации (17.8) по всем функциям Ψ вида

$$\Psi(\mathbf{r}_1 s_1,\ \mathbf{r}_2 s_2,\ \ldots,\ \mathbf{r}_N s_N) = \psi_1(\mathbf{r}_1 s_1)\, \psi_2(\mathbf{r}_2 s_2)\ \ldots \psi_N(\mathbf{r}_N s_N), \tag{17.10}$$

где ψ_i — совокупность N ортонормированных одноэлектронных волновых функций. Таким образом, уравнения Хартри дают наилучшее приближение

---

[1]) См. приложение Ж. Там обсуждение проводится для одноэлектронного уравнения Шредингера, но общий случай оказывается даже более простым.

[2]) Мы оставляем это в качестве упражнения для читателя (задача 1).

к полной N-электронной волновой функции на классе функций, представимых в виде простого произведения одноэлектронных уровней.

Однако волновая функция (17.10) несовместима с принципом Паули, который требует, чтобы функция Ψ меняла знак при перестановке любых двух ее аргументов [1]):

$$\Psi(\mathbf{r}_1 s_1, \ldots, \mathbf{r}_i s_i, \ldots, \mathbf{r}_j s_j, \ldots, \mathbf{r}_N s_N) = \\ = -\Psi(\mathbf{r}_1 s_1, \ldots, \mathbf{r}_j s_j, \ldots, \mathbf{r}_i s_i, \ldots, \mathbf{r}_N s_N). \quad (17.11)$$

Соотношение (17.11) не может выполняться для произведения (17.10), за исключением случая, когда функция Ψ тождественно равна нулю.

Простейшее обобщение приближения Хартри, учитывающее требование антисимметрии (17.11), заключается в замене пробной волновой функции (17.10) *слэтеровским детерминантом*, составленным из одноэлектронных волновых функций. Он представляет собой суперпозицию произведения (17.10) и всех других произведений, получаемых из него перестановкой аргументов $\mathbf{r}_j s_j$. Эти произведения берутся с весами $+1$ или -1, чтобы соблюдалось требование (17.11):

$$\Psi = \psi_1(\mathbf{r}_1 s_1)\,\psi_2(\mathbf{r}_2 s_2) \ldots \psi_N(\mathbf{r}_N s_N) - \\ - \psi_1(\mathbf{r}_2 s_2)\,\psi_2(\mathbf{r}_1 s_1) \ldots \psi_N(\mathbf{r}_N s_N) + \ldots \quad (17.12)$$

Это антисимметризированное произведение можно записать в более компактной форме как детерминант матрицы $N \times N$ [2]):

$$\Psi(\mathbf{r}_1 s_1, \mathbf{r}_2 s_2, \ldots, \mathbf{r}_N s_N) = \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1 s_1) & \psi_1(\mathbf{r}_2 s_2) & \ldots & \psi_1(\mathbf{r}_N s_N) \\ \psi_2(\mathbf{r}_1 s_1) & \psi_2(\mathbf{r}_2 s_2) & \ldots & \psi_2(\mathbf{r}_N s_N) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \psi_N(\mathbf{r}_1 s_1) & \psi_N(\mathbf{r}_2 s_2) & \ldots & \psi_N(\mathbf{r}_N s_N) \end{vmatrix}. \quad (17.13)$$

Простые, но громоздкие вычисления (задача 2) показывают, что, если энергия (17.8) определяется для состояния вида (17.13) с ортонормированными одноэлектронными волновыми функциями $\psi_1, \ldots, \psi_N$, то результат таков:

$$\langle H\rangle_\Psi = \sum_i \int d\mathbf{r}\, \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U^{\text{ion}}(\mathbf{r})\right)\psi_i(\mathbf{r}) + \\ + \frac{1}{2}\sum_{i,j}{}' \int d\mathbf{r}\, d\mathbf{r}'\, \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\,|\psi_i(\mathbf{r})|^2 |\psi_j(\mathbf{r}')|^2 - \\ - \frac{1}{2}\sum_{i,j}{}' \int d\mathbf{r}\, d\mathbf{r}'\, \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\,\delta_{s_i s_j}\psi_i^*(\mathbf{r})\,\psi_i(\mathbf{r}')\,\psi_j^*(\mathbf{r}')\,\psi_j(\mathbf{r}). \quad (17.14)$$

Заметим, что последнее слагаемое в (17.14) отрицательно и включает в себя произведение $\psi_i^*(\mathbf{r})\,\psi_i(\mathbf{r}')$ вместо обычной одноэлектронной комбинации

[1]) Антисимметрия N-электронной волновой функции есть наиболее общее требование принципа Паули. Альтернативная формулировка этого принципа (согласно которой ни на каком одноэлектронном уровне не может находиться более одного электрона) имеет смысл лишь в приближении независимых электронов. Такая форма принципа Паули в данном приближении непосредственно следует из того, что выражение (17.13) обратится в нуль, если окажется, что $\psi_i = \psi_j$ для каких-либо i и j. Волновая функция Хартри удовлетворяет требованию запрета многократного заполнения [хотя и не автоматически, как (17.13)] при условии, что никакие две функции ψ_i не совпадают. Однако она не удовлетворяет более фундаментальному критерию антисимметричности.

[2]) Поскольку при перестановке любых двух столбцов детерминант меняет знак, условие (17.11) автоматически выполняется.

$|\psi_i(\mathbf{r})|^2$. Минимизируя выражение (17.14) по отношению к ψ_i^* (задача 2), мы получаем обобщение уравнений Хартри, известное под названием уравнений Хартри — Фока:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_i(\mathbf{r})+U^{\text{ion}}(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r})+U^{\text{el}}(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r})-$$

$$-\sum_j\int d\mathbf{r}'\frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\psi_j^*(\mathbf{r}')\psi_i(\mathbf{r}')\psi_j(\mathbf{r})\delta_{s_is_j}=\mathscr{E}_i\psi_i(\mathbf{r}), \qquad (17.15)$$

где потенциал U^{el} определяется выражениями (17.4) и (17.6).

Эти уравнения отличаются от уравнений Хартри (17.7) наличием слева дополнительного слагаемого, называемого *обменным членом*. Появление обменного члена значительно усложняет ситуацию. Подобно самосогласованному полю U^{el} (это слагаемое часто называют *прямым*), он нелинеен по ψ, но в отличие от «прямого» члена не имеет вида $V(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r})$. Вместо этого обменный член записывается как $\int V(\mathbf{r},\mathbf{r}')\psi(\mathbf{r}')\,d\mathbf{r}'$, т. е. является интегральным оператором. В результате в своей общей форме уравнения Хартри — Фока необычайно трудны для решения. Единственным исключением является случай газа свободных электронов. Когда периодический потенциал равен нулю (или постоянной величине), уравнения Хартри — Фока удается решить точно, выбирая в качестве ψ_i набор ортонормированных плоских волн [1]). Хотя случай свободных электронов вряд ли имеет отношение к проблеме электронов в реальном металле, решение для свободных электронов указывает на возможность дальнейших приближений, которые делают уравнения Хартри — Фока в присутствии периодического потенциала более пригодными для расчетов. Поэтому мы кратко обсудим случай свободных электронов.

ТЕОРИЯ ХАРТРИ—ФОКА ДЛЯ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Решением уравнения Хартри — Фока для свободных электронов является слэтеровский детерминант, составленный из уже известного нам набора плоских волн

$$\psi_i(\mathbf{r})=\left(\frac{e^{i\mathbf{k}_i\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{V}}\right)\times\text{спиновая функция}. \qquad (17.16)$$

в котором представлены только волновые векторы, меньшие k_F, и каждый волновой вектор встречается дважды (по одному разу для каждой ориентации спина). Действительно, если плоские волны в самом деле служат решением, то электронная плотность заряда, определяющая величину U^{el}, имеет постоянную величину. Но в модели свободных электронов ионы описываются как постоянный фон положительного заряда, плотность которого равна плотности электронного заряда. Поэтому потенциал ионов в точности сокращается с «прямым» слагаемым: $U^{\text{ion}}+U^{\text{el}}=0$. Остается лишь обменный член, который легко вычислить, записав кулоновское взаимодействие через его фурье-образ (см. задачу 3):

$$\frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}=4\pi e^2\frac{1}{V}\sum_{\mathbf{q}}\frac{1}{q^2}e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')}\to 4\pi e^2\int\frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3}\frac{1}{q^2}e^{i\mathbf{q}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} \qquad (17.17)$$

Если разложение (17.17) подставить в обменный член в (17.15) и все ψ_i считать плоскими волнами вида (17.16), то левая сторона равенства (17.15) принимает

[1]) Возможны также более сложные решения, называемые волнами спиновой плотности (гл. 32).

вид

$$\mathscr{E}(\mathbf{k}_i)\,\psi_i, \tag{17.18}$$

где

$$\mathscr{E}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{1}{V}\sum_{k'<k_F}\frac{4\pi e^2}{|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|^2} =$$

$$= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \int_{k'<k_F}\frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3}\frac{4\pi e^2}{|\mathbf{k}-\mathbf{k}'|^2} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{2e^2}{\pi}k_F F\left(\frac{k}{k_F}\right) \tag{17.19}$$

и

$$F(x) = \frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x}\ln\left|\frac{1+x}{1-x}\right|. \tag{17.20}$$

Это показывает, что плоские волны действительно являются решением уравнения (17.15) и что энергия одноэлектронного уровня с волновым вектором $\mathbf{k}$ дается формулой (17.19). Функция $F(x)$ изображена на фиг. 17.1, *а*, а энергия $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ — на фиг. 17.1, *б*.

Заслуживают обсуждения несколько свойств энергии (17.19).

1. Хотя одноэлектронные уровни Хартри — Фока остаются плоскими волнами, энергия электрона на уровне $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ теперь равна $\hbar^2k^2/2m$ плюс член, описывающий эффекты электрон-электронного взаимодействия. Чтобы рассчитать вклад от такого взаимодействия в полную энергию N-электронной системы, мы должны просуммировать эту поправку по всем $k < k_F$, умножить ее на 2 (поскольку при каждом $\mathbf{k}$ заняты два спиновых уровня) и поделить на 2 (поскольку, суммируя энергию взаимодействия данного электрона по всем электронам, мы учитываем каждую пару электронов дважды). Проделав это, получим

$$E = 2\sum_{k<k_F}\frac{\hbar^2k^2}{2m} - \frac{e^2k_F}{\pi}\sum_{k<k_F}\left[1 + \frac{k_F^2-k^2}{2kk_F}\ln\left|\frac{k_F+k}{k_F-k}\right|\right]. \tag{17.21}$$

Первое слагаемое уже вычислялось нами в гл. 2 [формула (2.31)]. Если представить второе слагаемое в виде интеграла, его вычисление дает

$$E = N\left[\frac{3}{5}\mathscr{E}_F - \frac{3}{4}\frac{e^2k_F}{\pi}\right]. \tag{17.22}$$

Обычно этот результат записывают в ридбергах ($e^2/2a_0 = 1$ ридберг $=13{,}6$ эВ) и используют параметр r_s/a_0 (см. стр. 19):

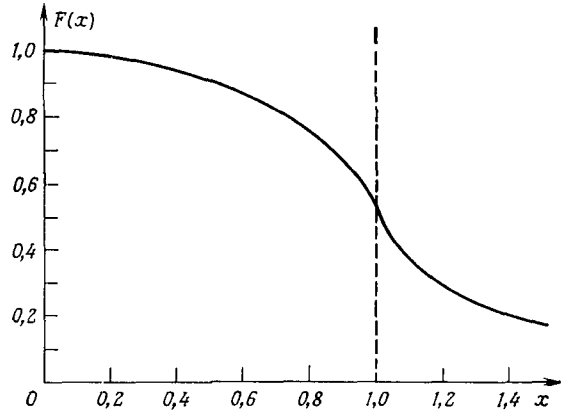
$$\frac{E}{N} = \frac{e^2}{2a_0}\left[\frac{3}{5}(k_Fa_0)^2 - \frac{3}{2\pi}(k_Fa_0)\right] = \left[\frac{2{,}21}{(r_s/a_0)^2} - \frac{0{,}916}{(r_s/a_0)}\right] \text{ ридберг.} \tag{17.23}$$

Поскольку в металлах значение r_s/a_0 варьируется от 2 до 6, второе слагаемое в (17.23) сравнимо по своей величине с первым. Следовательно, при всяком вычислении электронной энергии металла в модели свободных электронов нужно учитывать электрон-электронное взаимодействие.

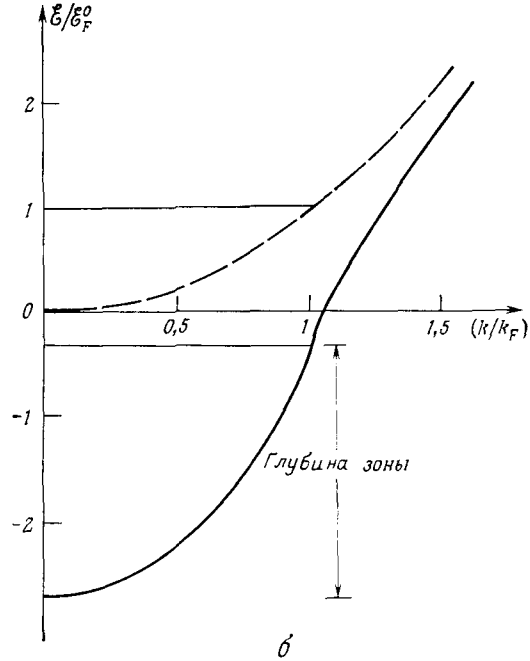
2. С большим трудом были вычислены [1] точные значения нескольких первых членов разложения энергии основного состояния электронного газа при больших плотностях (т. е. при малых r_s/a_0):

$$\frac{E}{N} = \left[\frac{2{,}21}{(r_s/a_0)^2} - \frac{0{,}916}{r_s/a_0} + 0{,}0622\ln(r_s/a_0) - 0{,}096 + O(r_s/a_0)\right] \text{ ридберг.} \tag{17.24}$$

Обратите внимание, что первые два члена совпадают с результатом Хартри — Фока (17.23). Поскольку в металле значение r_s/a_0 не мало, применимость этого



а



б

Фиг. 17.1. *а* — график функции $F(x)$, определяемой формулой (17.20).

Хотя производная этой функции обращается в бесконечность при $x = 1$, расходимость является логарифмической и ее нельзя обнаружить ни при каком изменении масштаба графика. При больших x функция $F(x)$ ведет себя как $^1/_3x^3$.

б — энергия Хартри — Фока (17.19) для $r_s/a_0 = 4$.

Энергию Хартри — Фока (нижняя кривая) можно представить в виде

$$\frac{\mathscr{E}_k}{\mathscr{E}_F^0} = \left[x^2 - 0{,}663\left(\frac{r_s}{a_0}\right)F(x) \right],$$

где $x = k/k_F$. Ее можно сравнить с энергией свободных электронов (верхняя кривая). Обратите внимание, что обменный член не только существенно понизил энергию свободных электронов, но и значительно увеличил «глубину» зоны (от 1 до 2,33 в используемых здесь единицах). Это не подтверждается экспериментами по мягкой рентгеновской или фотоэлектронной эмиссии, позволяющими измерить «глубину» зоны. («Глубина» зоны — расстояние по энергиям между дном зоны и уровнем Ферми.— *Прим. перев.*)

разложения сомнительна, однако его вывод стал одной из первых систематических попыток построения более точной теории электрон-электронного взаимодействия. Следующие два члена в (17.24) и все остальные поправки к результату Хартри — Фока принято относить к *корреляционной энергии*. Отметим, что величина корреляционной энергии не имеет физического смысла — она просто показывает, какую ошибку мы допускаем, пользуясь довольно грубым приближением первого порядка [1]).

3. *Среднее* отклонение энергии отдельного электрона от величины $\hbar^2k^2/2m$, обусловленное «обменом», равно второму слагаемому в E/N, т. е.

$$\langle \mathscr{E}^{\text{exchg}} \rangle = -\frac{3}{4}\frac{e^2 k_F}{\pi} = -\frac{0{,}916}{(r_s/a_0)} \text{ ридберг}. \tag{17.25}$$

Основываясь на этом выражении, Слэтер [2] предположил, что в неоднородных системах и, в частности, при наличии периодического потенциала решетки уравнения Хартри — Фока можно упростить, заменив обменный член в (17.15) локальной энергией, равной удвоенной величине (17.25), где k_F рассчитывается по локальной плотности. В предложенном им уравнении влияние обмена учитывается просто путем добавления к хартриевскому члену $U^{\text{el}}(\mathbf{r})$ дополнительного потенциала $U^{\text{exchg}}(\mathbf{r})$, определяемого выражением

$$U^{\text{exchg}}(\mathbf{r}) = -2{,}95\,(a_0^3 n(\mathbf{r}))^{1/3} \text{ ридберг}. \tag{17.26}$$

Хотя подобная процедура груба и ее корректность не доказана, ее часто используют при расчетах зонной структуры. Дискутируется (см., например, [3, 4]) вопрос, лучше ли усреднять обменный член для свободных электронов по всем значениям k или же рассчитывать его при $k = k_F$, однако из-за грубости приближения такая полемика лишена глубокого содержания. По поводу подобного упрощения можно лишь заметить, что оно аппроксимирует эффекты «обмена» путем введения потенциала, который благоприятствует областям с высокой плотностью электронов, тем самым грубо имитируя зависимость от плотности обменного члена в выражении для плотности энергии свободных электронов.

4. Уравнение (17.19) обладает одной весьма настораживающей особенностью: производная $\partial\mathscr{E}/\partial k$ логарифмически стремится к бесконечности при $k = k_F$ (см. фиг. 17.1). Поскольку $(1/\hbar)\,\partial\mathscr{E}/\partial\mathbf{k}\,|_{k=k_F}$ есть как раз скорость тех электронов, которые определяют характерные свойства металла, этот результат довольно неприятен. Наличие особенности у одноэлектронных энергий при $k = k_F$ делает несправедливым разложение Зоммерфельда (2.70) и приводит к тому, что при низкой температуре электронная теплоемкость оказывается пропорциональной не T, а $T/|\ln T|$.

Для произвольного некулоновского потенциала особенность отсутствует. Можно показать, что ее возникновение связано с расходимостью при $k = 0$ фурье-образа $4\pi e^2/k^2$ энергии взаимодействия e^2/r. В свою очередь такая расходимость обусловлена очень большим радиусом действия силы, пропорциональной обратному квадрату расстояния. Если заменить, например, кулоновское

---

[1]) В действительности термин «корреляционная энергия» употреблен здесь не совсем верно. Приближение Хартри игнорирует электронные корреляции, т. е. N-электронное распределение вероятности в нем распадается на произведение N одноэлектронных распределений. Волновая функция Хартри — Фока (17.13) не распадается на подобное произведение; следовательно, электронные корреляции уже учитываются на этом следующем уровне аппроксимации. Тем не менее по определению «корреляционная энергия» не включает в себя вклад от «обмена», а содержит лишь следующие поправки, выходящие за рамки теории Хартри — Фока.

взаимодействие взаимодействием вида e^2 $(e^{-k_0 r}/r)$ с фурье-образом (см. задачу 3) $4\pi e^2/(k^2 + k_0^2)$, то расходимость при $k = 0$ исчезла бы и мы не имели бы нефизической особенности в энергиях Хартри — Фока. Можно показать (см. ниже), что потенциал, входящий в обменный член, следует модифицировать именно таким образом, чтобы учесть поля, которые создаются другими электронами, кроме расположенных в точках $\mathbf{r}$ и $\mathbf{r}'$. Эти электроны так перестраивают свое распределение в пространстве, что частично компенсируют поле, действующее со стороны одного электрона на другой. Эффект, называемый «экранировкой», имеет фундаментальное значение не только из-за его влияния на энергию электрон-электронного взаимодействия, но и в более широком смысле, ибо им определяется поведение любого заряженного возмущения в металле [1]).

ЭКРАНИРОВКА (ОБЩАЯ ТЕОРИЯ)

Эффект экранировки — одно из простейших и наиболее важных проявлений электрон-электронного взаимодействия. Мы рассматриваем здесь лишь экранировку в газе свободных электронов. При наличии реального периодического потенциала теория экранировки приобретает значительно более сложный вид, поэтому даже при изучении конкретных металлов часто приходится пользоваться результатами, полученными для свободных электронов.

Предположим, что в электронный газ помещена положительно заряженная частица, которая жестко закреплена в некоторой заданной точке. Она будет притягивать к себе электроны, создавая в своей окрестности избыток отрицательного заряда, который уменьшает (или экранирует) ее поле. При рассмотрении такого экранирования удобно ввести два электростатических потенциала. Первый из них, ϕ^{ext}, создается только самой положительно заряженной частицей и удовлетворяет поэтому уравнению Пуассона

$$-\nabla^2 \phi^{\text{ext}}(\mathbf{r}) = 4\pi \rho^{\text{ext}}(\mathbf{r}), \tag{17.27}$$

где $\rho^{\text{ext}}(\mathbf{r})$ есть плотность заряда частицы [2]). Второй потенциал, ϕ, есть полный физический потенциал, обусловленный как самой положительно заряженной частицей, так и созданным ею облаком экранирующих электронов. Поэтому он удовлетворяет уравнению

$$-\nabla^2 \phi(\mathbf{r}) = 4\pi \rho(\mathbf{r}), \tag{17.28}$$

где ρ — полная плотность заряда,

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho^{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \rho^{\text{ind}}(\mathbf{r}), \tag{17.29}$$

а $\rho^{\text{ind}}(\mathbf{r})$ — плотность заряда, индуцированного в электронном газе благодаря наличию внешней частицы.

---

[1]) Важный частный случай — ионы в металле. К роли динамического экранирования мы вернемся в гл. 26.

[2]) Термин «external» («внешний») и индекс «ext», используемые нами для обозначения внесенного заряда, вовсе не означают, что этот заряд находится вне металла; в действительности он помещен как раз внутри него. Они указывают лишь на то, что происхождение подобного заряда связано с наличием некоторого источника, являющегося внешним по отношению к системе электронов.

По аналогии с теорией диэлектрических сред предполагают, что ϕ и ϕ^{ext} линейно связаны друг с другом соотношением вида [1])

$$\phi^{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \phi(\mathbf{r}'). \tag{17.30}$$

В пространственно-однородном электронном газе ε может зависеть лишь от расстояния между точками $\mathbf{r}$ и $\mathbf{r}'$, но не от их абсолютных координат

$$\varepsilon(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \varepsilon(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \tag{17.31}$$

Тогда (17.30) принимает форму

$$\phi^{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \varepsilon(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \phi(\mathbf{r}'), \tag{17.32}$$

откуда следует [2]), что для соответствующих фурье-образов справедливо соотношение

$$\phi^{\text{ext}}(\mathbf{q}) = \varepsilon(\mathbf{q}) \phi(\mathbf{q}), \tag{17.33}$$

где фурье-образы определяются как

$$\varepsilon(\mathbf{q}) = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \varepsilon(\mathbf{r}), \tag{17.34}$$

$$\varepsilon(\mathbf{r}) = \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \varepsilon(\mathbf{q}) \tag{17.35}$$

и аналогично для ϕ *и* ϕ^{ext}.

Величину $\varepsilon(\mathbf{q})$ называют (зависящей от волнового вектора) диэлектрической проницаемостью металла [3]). Записывая соотношение (17.33) в виде

$$\boxed{\phi(\mathbf{q}) = \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{q})} \phi^{\text{ext}}(\mathbf{q}),} \tag{17.36}$$

можно сказать, что $\mathbf{q}$-я фурье-компонента полного потенциала, возникающего в электронном газе, равна $\mathbf{q}$-й фурье-компоненте внешнего потенциала, уменьшенной в $\varepsilon(\mathbf{q})$ раз. Подобные соотношения известны из элементарной теории диэлектриков, где, однако, поля обычно однородны и поэтому зависимость от волновых векторов не имеет значения.

---

[1]) Потенциал ϕ^{ext} соответствует электрической индукции $\mathbf{D}$ (источниками которой являются «свободные» заряды, внешние по отношению к среде); потенциал ϕ соответствует электрическому полю $\mathbf{E}$, которое создается полным распределением заряда, включая как «свободные», так и «связанные» заряды, наведенные в среде. Соотношение

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \varepsilon(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \mathbf{E}(\mathbf{r}')$$

[или соответствующее соотношение (17.32)] для пространственно-однородных полей $\mathbf{D}$ и $\mathbf{E}$ сводится к более знакомому соотношению $\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \varepsilon\mathbf{E}(\mathbf{r})$, где диэлектрическая проницаемость ε есть $\varepsilon = \int d\mathbf{r} \varepsilon(\mathbf{r})$. [Последнее соотношение остается справедливым и в более общем случае, когда поля меняются достаточно плавно по сравнению с некоторой длиной r_0, определяемой из условия $\varepsilon(\mathbf{r}) \approx 0$ при $r > r_0$.]

[2]) В силу теоремы о свертке в теории фурье-разложений. Как принято у физиков, мы используем один и тот же символ для обозначения самой функции и ее фурье-образа, различая две величины по их аргументу.

[3]) При элементарном изложении электростатики иногда говорят, что диэлектрическая проницаемость металла бесконечна, т. е. что заряды могут свободно передвигаться и среда поэтому обладает бесконечной поляризуемостью. Мы увидим, что выражение для $\varepsilon(\mathbf{q})$ допускает такую трактовку, поскольку в пределе пространственно-однородного внешнего поля ($q \to 0$) величина $\varepsilon(\mathbf{q})$ действительно становится бесконечно большой. [См. формулу (17.51).]

Для прямого расчета естественнее выбрать не величину диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\mathbf{q})$, а плотность заряда $\rho^{\text{ind}}(\mathbf{r})$, который наводится в электронном газе полным потенциалом $\phi(\mathbf{r})$. Способы вычисления этой величины будут рассмотрены ниже. Если ρ^{ind} и ϕ линейно связаны между собой (что справедливо для достаточно слабых ϕ), то их фурье-образы удовлетворяют соотношениям

$$\rho^{\text{ind}}(\mathbf{q}) = \chi(\mathbf{q})\,\phi(\mathbf{q}). \tag{17.37}$$

Мы можем связать ε (величину, представляющую непосредственный физический интерес) и χ (величину, которая естественно возникает в ходе вычислений), воспользовавшись следующими рассуждениями.

Фурье-преобразование уравнений Пуассона (17.27) и (17.28) дает

$$\begin{aligned} q^2\phi^{\text{ext}}(\mathbf{q}) &= 4\pi\rho^{\text{ext}}(\mathbf{q}), \\ q^2\phi(\mathbf{q}) &= 4\pi\rho(\mathbf{q}). \end{aligned} \tag{17.38}$$

С учетом (17.29) и (17.37) получаем

$$\frac{q^2}{4\pi}\left(\phi(\mathbf{q}) - \phi^{\text{ext}}(\mathbf{q})\right) = \chi(\mathbf{q})\,\phi(\mathbf{q}), \tag{17.39}$$

или

$$\phi(\mathbf{q}) = \phi^{\text{ext}}(\mathbf{q}) \Big/ \left(1 - \frac{4\pi}{q^2}\chi(\mathbf{q})\right). \tag{17.40}$$

Сравнивая это с (17.36), можно прийти к соотношению

$$\boxed{\varepsilon(\mathbf{q}) = 1 - \frac{4\pi}{q^2}\chi(\mathbf{q}) = 1 - \frac{4\pi}{q^2}\frac{\rho^{\text{ind}}(\mathbf{q})}{\phi(\mathbf{q})}.} \tag{17.41}$$

До настоящего момента рассмотрение оставалось точным (хотя фактически оно сводилось к серии определений). Действительно, мы сделали лишь одно допущение, а именно приняли, что внесенный внешний заряд достаточно мал, чтобы для электронного газа можно было ограничиться изучением линейного отклика. Серьезные приближения становятся необходимыми при попытках расчета χ. Для расчета этой величины широко используются два основных метода, являющихся упрощенными вариантами общей схемы расчета заряда, индуцируемого примесью, в теории Хартри. Первый из них, метод Томаса — Ферми, представляет собой классический (точнее, квазиклассический) предел теории Хартри. Второй — метод Линдхарда, называемый также приближением случайных фаз (ПСФ), представляет собой в сущности проводимый по схеме Хартри точный расчет плотности заряда в присутствии самосогласованного поля, создаваемого внешним зарядом и электронным газом. В нем лишь учтено с самого начала, что нам нужно вычислить ρ^{ind} только в линейном порядке по ϕ, благодаря чему расчеты теории Хартри несколько упрощаются.

Преимущество метода Томаса — Ферми состоит в том, что он применим даже в отсутствие линейной связи между ρ^{ind} и ϕ. Его недостаток заключается в том, что он дает надежные результаты лишь для очень плавно меняющихся внешних потенциалов. После линеаризации окончательного выражения, получаемого по методу Томаса — Ферми, оно совпадает с результатом Линдхарда при малых q и оказывается менее точным, когда значения q не малы. Ниже по отдельности рассмотрены оба случая.

ТЕОРИЯ ЭКРАНИРОВКИ ТОМАСА—ФЕРМИ

В принципе, чтобы найти плотность заряда в присутствии полного потенциала $\phi = \phi^{\text{ext}} + \phi^{\text{ind}}$, мы должны решить одноэлектронное уравнение Шредингера [1])

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_i(\mathbf{r}) - e\phi(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) = \mathscr{E}_i\psi_i(\mathbf{r}), \tag{17.42}$$

а затем, воспользовавшись одноэлектронными волновыми функциями, построить электронную плотность по формуле (17.6). Подход Томаса — Ферми основан на упрощении этой процедуры, которое допустимо, когда полный потенциал $\phi(\mathbf{r})$ — очень плавно меняющаяся функция от $\mathbf{r}$. Термин «плавно меняющаяся» имеет здесь такой же смысл, как и в гл. 2 и 12; мы предполагаем, что зависимость энергии от волнового вектора электрона может быть задана в каждой точке $\mathbf{r}$, и считаем, что эта зависимость имеет вид

$$\mathscr{E}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2k^2}{2m} - e\phi(\mathbf{r}). \tag{17.43}$$

Таким образом, энергия отличается от своего значения для свободных электронов на величину полного локального потенциала.

Очевидно, выражение (17.43) имеет смысл только для волновых пакетов. Их типичная ширина в координатном пространстве составляет около $1/k_F$. Поэтому необходимо потребовать, чтобы потенциал $\phi(\mathbf{r})$ менялся плавно на расстояниях порядка фермиевской длины волны. Для фурье-коэффициентов это означает, что расчет дает надежные результаты только при значениях $\chi(\mathbf{q})$, относящихся к $q \ll k_F$. Существование подобного ограничения будет проверено в явной форме, когда мы обратимся к анализу более точного подхода Линдхарда.

Итак, мы предполагаем, что решения уравнения (17.42) описывают совокупность электронов с энергиями, определяемыми простым классическим выражением (17.43). Чтобы вычислить плотность заряда, создаваемого этими электронами, подставим их энергии в выражение (2.58) для плотности числа электронов; тогда получаем (здесь $\beta = 1/k_BT$)

$$n(\mathbf{r}) = \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \frac{1}{\exp[\beta((\hbar^2k^2/2m) - e\phi(\mathbf{r}) - \mu)] + 1}. \tag{17.44}$$

Индуцированная плотность заряда равна $-en(\mathbf{r}) + en_0$, где второе слагаемое — плотность заряда однородного положительного фона. Плотность фона n_0 равна плотности электронов, когда потенциал ϕ^{ext} и, следовательно, ϕ равны нулю [2])

$$n_0(\mu) = \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \frac{1}{\exp[\beta((\hbar^2k^2/2m) - \mu) + 1]}. \tag{17.45}$$

---

[1]) Поскольку ϕ — полный потенциал, создаваемый как внешним зарядом, так и плотностью заряда, наводимого им в электронном газе, уравнение (17.42) неявно учитывает электрон-электронные взаимодействия в приближении Хартри. Проблема самосогласования (по крайней мере в линеаризованном варианте теории) содержится в условии, что потенциал ϕ посредством формул (17.36) и (17.41) связан с электронной плотностью заряда ρ^{ind}, определяемой путем решения уравнения (17.42).

[2]) Значения химического потенциала μ в выражениях (17.44) и (17.45) можно считать совпадающими, если предположить, что потенциал $\phi(\mathbf{r})$ достигает существенной величины лишь в конечной области электронного газа, вне которой возмущение равновесной электронной плотности пренебрежимо мало.

Комбинируя (17.44) и (17.45), запишем

$$\rho^{\text{ind}}(\mathbf{r}) = -e\,[n_0(\mu + e\phi(\mathbf{r})) - n_0(\mu)]. \tag{17.46}$$

Это — основное уравнение нелинейной теории Томаса — Ферми.

В дальнейшем будем считать, что потенциал ϕ достаточно мал и выражение (17.46) можно разложить по ϕ, сохраняя лишь член первого порядка

$$\rho^{\text{ind}}(\mathbf{r}) = -e^2 \frac{\partial n_0}{\partial \mu} \phi(\mathbf{r}). \tag{17.47}$$

Сравнение выражений (17.47) и (17.37) показывает, что величина $\chi(\mathbf{q})$ оказывается постоянной

$$\chi(\mathbf{q}) = -e^2 \frac{\partial n_0}{\partial \mu} \text{ и не зависит от } \mathbf{q}. \tag{17.48}$$

Подстановка этого значения в формулу (17.41) дает диэлектрическую проницаемость Томаса — Ферми [1])

$$\varepsilon(\mathbf{q}) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \frac{\partial n_0}{\partial \mu}. \tag{17.49}$$

Обычно определяют волновой вектор Томаса — Ферми k_0:

$$\boxed{k_0^2 = 4\pi e^2 \frac{\partial n_0}{\partial \mu}}. \tag{17.50}$$

Тогда

$$\boxed{\varepsilon(\mathbf{q}) = 1 + \frac{k_0^2}{q^2}}. \tag{17.51}$$

Чтобы выяснить смысл k_0, рассмотрим случай, когда внешний потенциал создается точечным зарядом

$$\phi^{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \frac{Q}{r}, \quad \phi^{\text{ext}}(\mathbf{q}) = \frac{4\pi Q}{q^2}. \tag{17.52}$$

Полный потенциал металла тогда равен

$$\phi(\mathbf{q}) = \frac{1}{\varepsilon(\mathbf{q})} \phi^{\text{ext}}(\mathbf{q}) = \frac{4\pi Q}{q^2 + k_0^2}. \tag{17.53}$$

Разложение Фурье можно обратить, получив в результате (см. задачу 3)

$$\phi(\mathbf{r}) = \int \frac{d\mathbf{q}}{(2\pi)^3} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \frac{4\pi Q}{q^2 + k_0^2} = \frac{Q}{r} e^{-k_0 r}. \tag{17.54}$$

Следовательно, полный потенциал равен произведению кулоновского потенциала на экспоненциально спадающий с расстоянием множитель; для расстояний больше $1/k_0$ его величина пренебрежимо мала. Подобную функцию называют *экранированным кулоновским потенциалом* [2]) или (по аналогии с теорией мезонов) *потенциалом Юкавы*.

Итак, мы доказали наше предположение, что электроны экранируют поле внешнего заряда. Кроме того, мы нашли явное выражение для характерного расстояния, далее которого возмущение практически полностью экранируется.

---

[1]) Как мы и ожидали, это выражение для диэлектрической проницаемости действительно стремится к бесконечности при $q \to 0$. (См. примечание 3 на стр. 338.)

[2]) Впервые она появилась в теории электролитов, созданной Дебаем и Хюккелем [5].

Чтобы определить k_0, заметим, что для газа свободных электронов при $T \ll T_F$ величина $\partial n_0/\partial\mu$ есть просто плотность уровней с энергией Ферми: $g(\mathscr{E}_F) = mk_F/\hbar^2\pi^2$ [формула (2.64)]. Поэтому

$$\frac{k_0^2}{k_F^2} = \frac{4}{\pi}\frac{me^2}{\hbar^2 k_F} = \frac{4}{\pi}\frac{1}{k_F a_0} = \left(\frac{16}{3\pi^2}\right)^{2/3}\left(\frac{r_s}{a_0}\right); \qquad 58$$

$$\boxed{k_0 = 0{,}815 k_F \left(\frac{r_s}{a_0}\right)^{1/2} = \frac{2{,}95}{(r_s/a_0)^{1/2}}\ \text{Å}^{-1}.} \qquad (17.55)$$

Поскольку при металлических плотностях отношение r_s/a_0 составляет от 2 до 6, k_0 имеет тот же порядок, что и k_F, т. е. возмущение экранируется на расстояниях, сравнимых с межатомным. Следовательно, экранировка внешних зарядов электронами осуществляется очень эффективно.

ТЕОРИЯ ЭКРАНИРОВКИ ЛИНДХАРДА

Для обсуждения подхода Линдхарда [6] вернемся к уравнению Шредингера (17.42) и не будем использовать полуклассическое приближение, т. е. откажемся от требования медленного изменения ϕ. Вместо этого с самого начала воспользуемся тем обстоятельством, что нам необходимо знать значение индуцированной плотности только в линейном порядке по полному потенциалу. Поэтому мы можем обычным образом решить уравнение (17.42) в линейном порядке теории возмущений. Зная в линейном порядке по ϕ волновые функции электронов, мы можем вычислить по формуле (17.6) линейную часть изменения электронной плотности заряда. Все это проделывается стандартным образом (задача 5), поэтому мы приводим здесь лишь конечный результат. Вместо выражения (17.48), получавшегося в линеаризованной теории Томаса — Ферми, имеем теперь более общее выражение

$$\chi(\mathbf{q}) = -e^2 \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3}\,\frac{f_{\mathbf{k}-\mathbf{q}/2} - f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}/2}}{\hbar^2\mathbf{k}\cdot\mathbf{q}/m}. \qquad (17.56)$$

где $f_{\mathbf{k}}$ есть равновесная фермиевская функция для свободных электронов с энергией $\hbar^2k^2/2m$, т. е.

$$f_{\mathbf{k}} = 1/\{\exp[\beta(\hbar^2k^2/2m - \mu)] + 1\}.$$

Заметим, что, когда волновой вектор q мал по сравнению с k_F, числитель подынтегрального выражения можно разложить в точке $\mathbf{q} = 0$:

$$f_{\mathbf{k}\pm\mathbf{q}/2} = f_{\mathbf{k}} \pm \frac{\hbar^2}{2}\,\frac{\mathbf{k}\cdot\mathbf{q}}{m}\,\frac{\partial}{\partial\mu} f_{\mathbf{k}} + O(q^2). \qquad (17.57)$$

Если ограничиться в этом разложении линейным по $\mathbf{q}$ слагаемым, то получается результат Томаса — Ферми (17.48). Следовательно, как и предполагалось, для плавно меняющихся возмущений теория Линдхарда сводится к теории Томаса — Ферми [1]). Однако, когда величина q сравнима с k_F, выражение для диэлектрической проницаемости в теории Линдхарда оказывается значительно более сложным. При $T = 0$ интегралы в (17.56) допускают аналитическое вычисление, и мы находим

$$\chi(\mathbf{q}) = -e^2\left(\frac{mk_F}{\hbar^2\pi^2}\right)\left[\frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x}\ln\left|\frac{1+x}{1-x}\right|\right], \quad x = \frac{q}{2k_F}. \qquad (17.58)$$

[1]) В самом деле, выражение для $\chi(\mathbf{q})$ в теории Томаса — Ферми можно рассматривать как предел линдхардовской величины $\chi(\mathbf{q})$ при $q \to 0$.

Величина в квадратных скобках, равная единице при $x = 0$, представляет собой линдхардовскую поправку к результату Томаса — Ферми [1]). Заметим, что при $q = 2k_F$ диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = 1 - 4\pi\chi/q^2$ оказывается неаналитической. Можно показать, что благодаря этому в экранированный потенциал ϕ точечного заряда на больших расстояниях теперь входит член, который (при $T = 0$) имеет вид

$$\phi(\mathbf{r}) \sim \frac{1}{r^3} \cos 2k_F^2 r. \tag{17.59}$$

Таким образом, на больших расстояниях экранированный потенциал имеет значительно более сложный характер по сравнению с простым потенциалом Юкавы, получаемым в теории Томаса — Ферми,— в нем появляется гораздо медленнее спадающий осциллирующий член. В разных случаях такие осцилляции называют осцилляциями Фриделя или Рудермана — Киттеля. Мы вернемся к их обсуждению в гл. 26.

ЛИНДХАРДОВСКОЕ ЭКРАНИРОВАНИЕ, ЗАВИСЯЩЕЕ ОТ ЧАСТОТЫ

Если плотность внешнего заряда зависит от времени по закону $e^{-i\omega t}$, то индуцированные потенциал и плотность заряда будут зависеть от времени по тому же закону, а диэлектрическая проницаемость оказывается зависящей не только от волнового вектора, но и от частоты. В предельном случае, когда столкновениями можно пренебречь, рассуждения Линдхарда легко обобщить, воспользовавшись нестационарной теорией возмущений. Оказывается, что все изменение по сравнению со «статическим» результатом (17.56) сводится к добавлению $\hbar\omega$ в знаменатель подынтегрального выражения [2]). Такой более общий результат важен для теории колебаний решетки в металлах, а также для теории сверхпроводимости. Здесь мы лишь заметим, что, когда волновой вектор q стремится к нулю при фиксированной частоте ω, формула для диэлектрической проницаемости в теории Линдхарда

$$\varepsilon(\mathbf{q}, \omega) = 1 + \frac{4\pi e^2}{q^2} \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \frac{f_{\mathbf{k}-\mathbf{q}/2} - f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}/2}}{\hbar^2\mathbf{k}\cdot\mathbf{q}/m + \hbar\omega} \tag{17.60}$$

переходит в выражение (1.37), получаемое в теории Друде в предположении о пространственной однородности возмущения. Таким образом, более изощренный подход Линдхарда согласуется с элементарным рассмотрением в случаях, когда оно применимо.

ПРИБЛИЖЕНИЕ ХАРТРИ—ФОКА С УЧЕТОМ ЭКРАНИРОВКИ

Мы обсудили, как электроны металла экранируют распределение внесенного внешнего заряда. Однако экранировка будет сказываться также и на взаимодействии двух электронов друг с другом, поскольку с точки зрения остальных электронов эти два электрона можно рассматривать как внешние заряды. Если вернуться к уравнениям Хартри — Фока и принять эту точку зрения, то теорию можно значительно улучшить. Мы не можем «подправлять»

[1]) Величина в квадратных скобках совпадает с функцией $F(x)$, входящей в выражение (17.19) для энергии в теории Хартри для свободных электронов и изображенной на фиг. 17.1, *а*.

[2]) Когда знаменатель оказывается равным нулю, для однозначности интеграла нужно при его вычислении добавить к ω бесконечно малое положительное мнимое слагаемое.

хартриевский член, содержащий самосогласованное поле, ибо именно этот член в первую очередь и приводит к экранировке. Заманчиво, однако, попытаться заменить электрон-электронное взаимодействие в обменном члене [1]) его экранированной формой, умножив в соотношении (17.19) величину $1/(\mathbf{k}-\mathbf{k}')^2$ на обратную диэлектрическую проницаемость $1/\varepsilon(\mathbf{k}-\mathbf{k}')$. Это позволяет избавиться от сингулярности, приводящей к аномальной расходимости одноэлектронной скорости $\mathbf{v}(\mathbf{k}) = (1/\hbar)(\partial\mathscr{E}(\mathbf{k})/\partial\mathbf{k})$ при $k = k_F$, поскольку экранированное взаимодействие в окрестности $q = 0$ ограничено значением e^2/k_0^2, а не нарастает до бесконечности как e^2/q^2. Если теперь рассчитать скорость $\mathbf{v}(\mathbf{k})$ при $k = k_F$, то можно увидеть, что при типичных для металлических плотностей значениях r_s она отличается от своего значения для свободных электронов всего лишь на 5%. Следовательно, благодаря экранировке роль электрон-электронного взаимодействия оказывается не столь существенной [2]).

ТЕОРИЯ ФЕРМИ-ЖИДКОСТИ

В заключение главы мы коротко рассмотрим ряд глубоких и тонких доводов, высказанных в первую очередь в работах Ландау [7]. Эти доводы а) объясняют, почему приближение независимых электронов оказалось столь успешным, несмотря на значительное электрон-электронное взаимодействие, и б) показывают, каким образом во многих случаях (и особенно при вычислении кинетических коэффициентов) можно качественно учесть эффекты электрон-электронного взаимодействия. Подход Ландау известен как «теория ферми-жидкости». Первоначально он предназначался для описания изотопа гелия с массовым числом 3, находящегося в жидком состоянии, но в настоящее время его все шире применяют в теории электрон-электронного взаимодействия в металлах [3]).

Прежде всего заметим, что проведенный нами анализ электрон-электронного взаимодействия привел пока к существенному изменению зависимости энергии от волнового вектора для одноэлектронных уровней [см., например, (17.19)], но принципиально не изменил самой фундаментальной *структуры* модели независимых электронов. Иными словами, мы по-прежнему продолжаем считать, что электронные свойства металла связаны с заполнением определенной совокупности одноэлектронных уровней. Так, даже в приближении Хартри — Фока мы продолжаем описывать стационарные состояния путем задания одноэлектронных уровней ψ_i, входящих в слэтеровский детерминант (17.13). Поэтому N-электронная волновая функция имеет точно такую же структуру, как и в случае невзаимодействующих электронов; единственное изменение заключается в том, что взаимодействие может влиять на форму одноэлектронных волновых функций ψ_i [4]). Далеко не ясно, является ли это разумным способом описания стационарных состояний N-электронной системы. Предположим, например, что эффективное электрон-электронное взаимодействие оказалось притягивающим и столь большим, что пары электронов образуют связанные состояния [5]). Тогда естественно было бы описывать электроны в металле,

---

[1]) Одно из преимуществ метода функций Грина заключается в том, что он позволяет обосновать подобное введение экранировки в обменный член, которое на первый взгляд кажется искусственным.

[2]) В данном случае учет экранировки особенно важен: вместо расходимости мы получаем лишь небольшую поправку в несколько процентов.

[3]) Подробный и довольно элементарный обзор теории заряженных ферми-жидкостей по ее состоянию на 1966 г., можно найти в книге Пайнса и Нозьера [8].

[4]) Для свободных электронов отсутствует даже это изменение. Волновые функции остаются плоскими волнами.

[5]) Нечто подобное действительно имеет место в сверхпроводниках. См. гл. 34.

пользуясь представлением об электронных парах. Описание в терминах стационарных состояний набора независимых отдельных электронов не было бы пригодно для такого металла, точно так же как описание на языке независимых атомов кислорода непригодно для рассмотрения свойств газа, образованного его молекулами.

Даже если ничего столь драматического, как образование пар, не происходит, все равно не очевидно, почему описание на языке независимых электронов с соответствующим изменением их энергий должно быть всегда пригодным для рассмотрения электронов в реальном металле. Имеются, однако, основания ожидать, что оно пригодно для электронов с энергиями, близкими к энергии Ферми [1]). Доводы Ландау можно разделить на две части. Доводы, относящиеся к первой части, довольно просты, однако доводы второй части действительно оказываются весьма тонкими.

ТЕОРИЯ ФЕРМИ-ЖИДКОСТИ. РОЛЬ ПРИНЦИПА ПАУЛИ ПРИ ЭЛЕКТРОН-ЭЛЕКТРОННОМ РАССЕЯНИИ ВБЛИЗИ ЭНЕРГИИ ФЕРМИ

Рассмотрим сист му невзаимодействующих электронов и начнем мысленно включать взаимодействие между ними. Это приведет к эффектам двух типов.

1. Произойдет изменение энергии каждого из одноэлектронных уровней [2]). Подобные эффекты описываются приближением Хартри — Фока и его более точными вариантами. Мы вернемся к ним ниже.

2. Электроны станут испытывать рассеяние с одних одноэлектронных уровней на другие, т. е. эти уровни уже не будут стационарными. Этого не происходит в приближении Хартри — Фока, где одноэлектронные уровни по-прежнему остаются стационарными состояниями взаимодействующей системы. *Является ли такое рассеяние достаточно сильным, чтобы все представление о независимых электронах оказалось несправедливым, определяется тем,* насколько велика частота столкновений. Если она достаточно низка, мы можем ввести время релаксации и рассматривать это рассеяние аналогично другим *механизмам, обсуждавшимся при изложении теорий процессов переноса. Если* же окажется, что электрон-электронное время релаксации гораздо больше *остальных времен релаксации (как мы увидим, обычно это имеет место)*, рассеянием можно вообще пренебречь и совершенно спокойно пользоваться моделью *независимых электронов; необходимо учитывать лишь изменение* вида зависимости энергии от $\mathbf{k}$ [3]).

Можно было бы наивно предположить, что частота электрон-электронного рассеяния должна быть очень высокой, поскольку даже при наличии экранировки кулоновское взаимодействие остается довольно сильным. Однако на

[1]) Для электронов, энергия которых сильно отличается от энергии Ферми, справедливость представления о независимых электронах доказать не удается. К счастью, как мы видели в гл. 2, 12 и 13, большинство наиболее интересных электронных свойств металла определяется теми электронами, энергии которых лежат в интервале $k_B T$ вблизи энергии Ферми. Однако электрон-электронное взаимодействие может оказывать существенное влияние на те характеристики, в формировании которых принимают участие уровни, находящиеся гораздо ниже или гораздо выше энергии Ферми (например, на мягкое рентгеновское излучение, фотоэффект или оптическое поглощение).

[2]) Мы откладываем пока обсуждение вопроса о том, имеет ли смысл вообще говорить об «одноэлектронных уровнях» после включения взаимодействия. (Конечно, это — центральная проблема; именно поэтому рассуждения столь тонки.)

[3]) Кроме того, следует учитывать довольно тонкое изменение подхода, связанное с ведением «квазичастиц» (см. ниже).

помощь здесь приходит принцип запрета Паули, который значительно уменьшает частоту столкновений во многих интересующих нас случаях. Это имеет место, если отклонение распределения электронов от термодинамически равновесного незначительно (как в эффектах переноса, обсуждавшихся в гл. 13). Чтобы проиллюстрировать влияние принципа Паули на частоту рассеяния, предположим, например, что N-электронное состояние представляет собой заполненную сферу Ферми (термодинамическое равновесие при $T = 0$) плюс один возбужденный электрон на уровне с энергией $\mathscr{E}_1 > \mathscr{E}_F$. Чтобы этот электрон испытал рассеяние, он должен провзаимодействовать с электроном с энергией $\mathscr{E}_2$, которая должна быть меньше $\mathscr{E}_F$, поскольку заняты лишь электронные уровни с энергиями ниже $\mathscr{E}_F$. Согласно принципу Паули, после рассеяния эти два электрона могут перейти лишь на *незанятые* уровни, энергии которых $\mathscr{E}_3$ и $\mathscr{E}_4$ должны быть поэтому больше $\mathscr{E}_F$. Итак, должно выполняться следующее условие:

$$\mathscr{E}_2 < \mathscr{E}_F, \quad \mathscr{E}_3 > \mathscr{E}_F, \quad \mathscr{E}_4 > \mathscr{E}_F. \tag{17.61}$$

Кроме того, из закона сохранения энергии следует, что

$$\mathscr{E}_1 + \mathscr{E}_2 = \mathscr{E}_3 + \mathscr{E}_4. \tag{17.62}$$

Если энергия $\mathscr{E}_1$ в точности равна $\mathscr{E}_F$, условия (17.61) и (17.62) могу быть выполнены , лишь если $\mathscr{E}_2$, $\mathscr{E}_3$ и $\mathscr{E}_4$ равны точно $\mathscr{E}_F$. Тогда разрешенные волновые векторы второго, третьего и четвертого электронов лежат в области k-пространства *с нулевым объемом* (т. е. на поверхности Ферми) и, следовательно, дают исчезающе малый вклад в интегралы для поперечного сечения этого процесса. На языке теории рассеяния в таком случае говорят, что для подобного процесса нет фазового объема. Поэтому *время жизни электрона на поверхности Ферми при* $T = 0$ *равно бесконечности*.

Если $\mathscr{E}_1$ немного отличается от $\mathscr{E}_F$, у этого процесса появляется небольшой разрешенный объем в фазовом пространстве, поскольку другие три энергии теперь могут изменяться в слое шириной порядка $|\mathscr{E}_1 - \mathscr{E}_F|$ вблизи поверхности Ферми, удовлетворяя условиям (17.61) и (17.62). Это приводит к частоте столкновений порядка $(\mathscr{E}_1 - \mathscr{E}_F)^2$. Здесь мы имеем квадратичную, а не кубическую зависимость, ибо, задав $\mathscr{E}_2$ и $\mathscr{E}_3$ в интервале разрешенных энергий, мы в силу закона сохранения энергии уже лишаемся свободы в выборе $\mathscr{E}_4$.

Если электрон возбужден на фоне термодинамически равновесного распределения при отличной от нуля температуре T, а не на фоне заполненной сферы Ферми, то в слое шириной $k_B T$ около $\mathscr{E}_F$ имеются частично заполненные уровни. Следовательно, энергии могут отличаться на величину порядка $k_B T$ от значений, удовлетворяющих условиям (17.61) и (17.62), поэтому даже при $\mathscr{E}_1 = \mathscr{E}_F$ частота рассеяния пропорциональна $(k_B T)^2$. Учитывая оба фактора, можно заключить, что при температуре T частота рассеяния $1/\tau$ для электрона с энергией $\mathscr{E}_1$ вблизи поверхности Ферми зависит от его энергии и от температуры по закону

$$\frac{1}{\tau} = a(\mathscr{E}_1 - \mathscr{E}_F)^2 + b(k_B T)^2, \tag{17.63}$$

где коэффициенты a и b не зависят от $\mathscr{E}_1$ и T.

Поэтому время жизни электрона, обусловленное электрон-электронным рассеянием, можно сделать сколь угодно большим, переходя к достаточно низким температурам и рассматривая электроны, лежащие достаточно близко к поверхности Ферми. Поскольку лишь электроны из интервала шириной $k_B T$

вблизи энергии Ферми существенно влияют на большинство низкоэнергетических характеристик металла (нижележащие электроны «вморожены», а число вышележащих электронов пренебрежимо мало), получаем, что представляющее физический интерес время релаксации для таких электронов изменяется как $1/T^2$.

Чтобы хотя и грубо, но количественно оценить величину времени жизни, будем рассуждать следующим образом. Допустим, что температурная зависимость времени τ целиком обусловлена множителем $1/T^2$. Исходя из формул низшего поядка теории возмущений (борновское приближение), следует ожидать, что τ будет зависеть от электрон-электронного взаимодействия через квадрат фурье-образа потенциала взаимодействия. Обсуждение эффектов экранирования подсказывает, что для оценки величины коэффициентов фурье-разложения можно использовать экранированный потенциал Томаса — Ферми, для которого все фурье-коэффициенты не превышают $4\pi e^2/k_0^2$. Поэтому предположим, что зависимость времени τ от температуры и электрон-электронного взаимодействия будет полностью учтена, если написать

$$\frac{1}{\tau} \sim (k_B T)^2 \left(\frac{4\pi e^2}{\hbar^2 k_0^2}\right)^2. \tag{17.64}$$

Пользуясь выражением (17.55) для k_0, можно представить это соотношение в виде

$$\frac{1}{\tau} \sim (k_B T)^2 \left(\frac{\pi^2 \hbar^2}{m k_F}\right)^2. \tag{17.65}$$

Для определения коэффициента пропорциональности мы можем прибегнуть к анализу размерностей. В нашем распоряжении остались лишь не зависящие от температуры величины, характеризующие газ невзаимодействующих электронов, а именно k_F, m и $\hbar$. Умножив (17.65) на $m^3/\hbar^7$, получим величину с размерностью обратного времени

$$\frac{1}{\tau} = A \frac{1}{\hbar} \frac{(k_B T)^2}{\mathscr{E}_F}. \tag{17.66}$$

Поскольку из k_F, m и $\hbar$ нельзя построить никаких безразмерных величин, (17.66) есть единственное возможное выражение. Безразмерное число A будем считать заключенным в интервале от 1 до 100.

При комнатной температуре величина $k_B T$ порядка 10^{-2} эВ, а $\mathscr{E}_F$ составляет обычно несколько электрон-вольт. Поэтому $(k_B T)^2/\mathscr{E}_F$ имеет порядок 10^{-4} эВ, что дает время жизни τ порядка 10^{-10} с. В гл. 1 мы видели, что типичные времена релаксации в металлах при комнатной температуре оказываются порядка 10^{-14} с. Отсюда можно сделать вывод, что при комнатной температуре частота электрон-электронного рассеяния в 10^4 раз меньше частоты рассеяния, обусловленного главным механизмом. Подобный множитель достаточно велик, чтобы заведомо перекрывать ошибку в 10—100 раз, которая вполне могла закрасться в наш грубый «размерностный» анализ; при комнатной температуре электрон-электронное рассеяние в металле, безусловно, не играет заметной роли. Поскольку электрон-электронное время релаксации возрастает как $1/T^2$ с понижением температуры, вполне вероятно, что оно не имеет значения при всех температурах. Во всяком случае, лишь переходя к очень низким температурам (чтобы избавиться от теплового рассеяния на колебаниях решетки) и используя очень чистые образцы (чтобы избежать рассеяния на примесях), можно надеяться обнаружить эффекты электрон-электронного рассеяния. Пока что имеются лишь первые указания на то, что при подобных экстремаль-

ных условиях действительно возможно наблюдение [1]) характерной зависимости вида T^2.

Таким образом, по крайней мере для уровней, лежащих в интервале шириной k_BT вблизи поверхности Ферми, учет электрон-электронного взаимодействия, по-видимому, не нарушает справедливости представления о независимых электронах. Однако в наших рассуждениях имеется серьезный пробел, что и заставляет нас перейти к рассмотрению второй, более тонкой части теории Ландау.

ТЕОРИЯ ФЕРМИ-ЖИДКОСТИ. КВАЗИЧАСТИЦЫ

Приведенные выше рассуждения показывают, что, если представление независимых электронов является хорошим первым приближением, то по крайней мере для уровней вблизи энергии Ферми электрон-электронное рассеяние не нарушает этой картины, даже когда взаимодействие оказывается сильным. Однако, когда электрон-электронное взаимодействие действительно является сильным, то совершенно не очевидно, что хорошим первым приближением будет приближение независимых электронов, а поэтому неясно, имеют ли все эти рассуждения какое-либо отношение к реальному случаю.

Ландау разрубил гордиев узел, предположив, что представление независимых *электронов* нельзя считать правильным исходным пунктом. Он подчеркнул, однако, что описанные выше рассуждения остаются применимыми, если в первом приближении считать независимыми не электроны, а что-то другое. Он окрестил это «что-то» *квазичастицами* (или *квазиэлектронами* [2])). Если квазичастицы подчиняются принципу запрета Паули, то приведенные рассуждения справедливы для них в той же мере, как и для независимых электронов. Таким образом, они приобретают гораздо более широкую область применимости,— нужно лишь объяснить, что такое квазичастицы. Определение квазичастицы, предложенное Ландау, заключается примерно в следующем.

Пусть при включении электрон-электронного взаимодействия все состояния сильно взаимодействующей N-электронной системы (или хотя бы нижележащие из них) возникают путем непрерывной трансформации состояний системы N невзаимодействующих электронов и находятся поэтому в однозначном соответствии с этими состояниями. Чтобы задать возбужденное состояние невзаимодействующей системы, можно указать, чем оно отличается от основного состояния, т. е. перечислить те волновые векторы $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \ldots, \mathbf{k}_n$, превышающие k_F, которые отвечают занятым уровням, и те векторы $\mathbf{k}'_1, \mathbf{k}'_2, \ldots, \mathbf{k}'_m$, меньшие k_F, которые отвечают незанятым уровням [3]). Описывая подобное состояние, мы можем сказать, что m электронов в результате возбуждения покинули одноэлектронные уровни $\mathbf{k}'_1, \ldots, \mathbf{k}'_m$, а на одноэлектронных уровнях $\mathbf{k}_1, \ldots, \mathbf{k}_n$ присутствует n возбужденных электронов. Энергия возбужденного состояния равна энергии основного состояния плюс поправка $\mathscr{E}(\mathbf{k}_1) + \ldots + \mathscr{E}(\mathbf{k}_n) - \mathscr{E}(\mathbf{k}'_1) - \ldots - \mathscr{E}(\mathbf{k}'_m)$, где для свободных электронов $\mathscr{E}(\mathbf{k}) = \hbar^2k^2/2m$.

---

[1]) Взаимодействие электронов друг с другом отчетливо проявляется по частотной зависимости времени релаксации (в экспериментах по оптическому поглощению).— *Прим. ред.*

[2]) В русской физической литературе термин «квазиэлектрон» не принят.— *Прим. ред.*

[3]) Заметим, что, если мы сравниваем N-электронное возбужденное состояние с N-электронным основным состоянием, то числа m и n должны быть одинаковыми. Они могут не совпадать, если мы сравниваем возбужденное состояние N-электронной системы с основным состоянием системы из N' электронов. Заметим также, что, хотя для описания заполненных уровней мы пользуемся языком теории свободных электронов, мы могли бы повторить рассуждения для поверхности Ферми произвольной формы.

Дадим теперь неявное определение квазичастицы, приняв, что соответствующее состояние взаимодействующей системы — это состояние, в котором m квазичастиц в результате возбуждения покинули уровни с волновыми векторами $\mathbf{k}'_1, \ldots, \mathbf{k}'_m$, а n возбужденных квазичастиц присутствуют на уровнях с волновыми векторами $\mathbf{k}_1, \ldots, \mathbf{k}_n$. Мы говорим, что энергия этого состояния равна энергии основного состояния плюс поправка $\mathscr{E}(\mathbf{k}_1) + \ldots + \mathscr{E}(\mathbf{k}_n) - \mathscr{E}(\mathbf{k}'_1) - \ldots - \mathscr{E}(\mathbf{k}'_m)$, где зависимость энергии квазичастицы $\mathscr{E}$ от $\mathbf{k}$ в общем случае имеет какой-то весьма трудный для определения вид.

Конечно, пока не ясно, насколько непротиворечивой окажется такая идея, поскольку из нее следует, что спектр возбуждений взаимодействующей системы по своей структуре подобен спектру свободных электронов, хотя численно и отличается от него. Однако мы можем воспользоваться рассуждениями предыдущего раздела и показать, что такое предположение во всяком случае непротиворечиво, поскольку если спектр действительно имеет такую же структуру, как и спектр свободных электронов, то в силу принципа Паули взаимодействие между квазичастицами не может существенно изменить ее, по крайней мере для квазичастиц вблизи поверхности Ферми.

Эта неясная идея еще весьма далека от согласованной теории. В частности, требуется заново рассмотреть правила построения из функций распределения таких величин, как электрический ток и поток тепла,— ведь теперь мы утверждаем, что эта функция описывает квазичастицы, а не электроны. Замечательно, что эти правила оказываются очень схожими (но не идентичными) с получающимися в том случае, если бы мы имели дело с электронами, а не с квазичастицами. Не имея возможности детально рассказать здесь об этом чрезвычайно интересном вопросе, мы отсылаем читателя к работам Ландау [7] и к книге Пайнса и Нозьера [8], где приведено более подробное изложение теории.

Если система взаимодействующих частиц, подчиняющихся статистике Ферми — Дирака, допускает описание на языке квазичастиц, то ее принято называть «нормальной ферми-системой». С помощью проведенных Ландау сложных и остроумных рассуждений, использующих методы гриновских функций, удается показать, что во всех порядках теории возмущений (по взаимодействию) всякая взаимодействующая ферми-система является нормальной. Это не означает, однако, что все электронные системы в металлах нормальны, поскольку, как хорошо известно в настоящее время, сверхпроводящее основное состояние, а также некоторые магнитно-упорядоченные основные состояния нельзя построить по теории возмущений из основного состояния свободных электронов. Мы можем поэтому лишь сказать, что, если ферми-система не является нормальной, то она, вероятно, должна иметь какие-то особые, очень интересные и важные свойства.

ТЕОРИЯ ФЕРМИ-ЖИДКОСТИ: f-ФУНКЦИЯ

В заключение, допустив, что мы имеем дело с нормальной ферми-системой, кратко обсудим, как эффекты электрон-электронного взаимодействия сказываются в поведении электронов. Если справедливо представление о квазичастицах, то основной эффект электрон-электронного взаимодействия заключается в изменении энергий возбуждения $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ по сравнению с их значениями для свободных электронов. Ландау отметил, что это обстоятельство имеет важное значение для теории переноса. Если в металле существует электрический ток или поток тепла, то электронная функция распределения $g(\mathbf{k})$ отлична от равновесной $f(\mathbf{k})$. Для подлинно независимых электронов это не оказывает влияния на вид зависимости $\mathscr{E}$ от $\mathbf{k}$, но поскольку энергия данной квазичастицы

связана с электрон-электронным взаимодействием, она вполне может измениться при изменении распределения других электронов. Ландау обратил внимание на то, что, если функция распределения отличается от равновесной на величину $\delta n(\mathbf{k}) = g(\mathbf{k}) - f(\mathbf{k})$, то в линеаризованной теории [1]) это будет приводить к изменению энергии квазичастицы [2])

$$\delta\mathscr{E}(\mathbf{k}) = \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{k}'} f(\mathbf{k}, \mathbf{k}')\,\delta n(\mathbf{k}'). \tag{17.67}$$

Именно так обстоит дело в теории Хартри, где для $f(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ имеется явное выражение $4\pi e^2/(\mathbf{k} - \mathbf{k}')^2$. В более точной теории Хартри — Фока с учетом экранировки функция f имела бы вид $4\pi e^2/[(\mathbf{k} - \mathbf{k}')^2 + \mathbf{k}_0^2]$. В общем случае ни одно из этих приближенных выражений неверно, и рассчитать точно f-функцию очень трудно. Тем не менее в правильной теории явлений переноса следует учитывать существование соотношения (17.67). Такая программа выходит за рамки нашей книги. Один из наиболее важных выводов заключается, однако, в том, что для не зависящих от времени процессов f-функция выпадает из теории переноса, а электрон-электронное взаимодействие существенно лишь постольку, поскольку оно влияет на частоту столкновений. Это означает, в частности, что электрон-электронное взаимодействие совершенно не влияет на стационарные процессы в магнитном поле при больших значениях $\omega_c\tau$ и такие процессы правильно описываются теорией независимых электронов. Так как именно эти процессы дают наиболее широкую и ценную информацию о поверхности Ферми, указанное обстоятельство устраняет последние сомнения в абсолютной правильности такой информации.

Хотя для расчета f-функции не существует надежных вычислительных методов, можно попытаться определить, как должно влиять само ее существование на различные зависящие от частоты кинетические характеристики. В большинстве случаев эффект, видимо, мал и его очень трудно отделить от эффектов зонной структуры. Однако в последнее время предпринимаются попытки измерить свойства, которые критическим образом зависят от f-функции, с тем чтобы определить ее значение из эксперимента (см., например, [9]).

ТЕОРИЯ ФЕРМИ-ЖИДКОСТИ: ОСНОВНОЕ, ЧТО СЛЕДУЕТ ЗАПОМНИТЬ

Итак, картина независимых электронов скорее всего справедлива:

1. Если мы имеем дело лишь с электронами, лежащими в интервале шириной k_BT вблизи $\mathscr{E}_F$.
2. Если не забывать, что в действительности она описывает не просто электроны, а квазичастицы.
3. Если учесть, что взаимодействие может повлиять на вид зависимости $\mathscr{E}$ от $\mathbf{k}$.
4. Если допустить возможность включения f-функции в теорию эффектов переноса [3]).

---

[1]) Линеаризованными являются практически все применяемые теории переноса.

[2]) Удобно исключить из (17.67) вклад в изменение энергии, связанный с макроскопическим электромагнитным полем, которое создается токами и плотностями заряда при отклонении от равновесия; тогда f-функция будет описывать лишь эффекты обмена и корреляции. Эффекты самосогласованного поля учитываются отдельно, обычным образом.

[3]) Одно из важнейших следствий ферми-жидкостного рассмотрения таково: экспериментальные методы исследования электронного энергетического спектра (по эффекту де Гааза — ван Альфена, гальваномагнитным явлениям, циклотронному резонансу и т. п.) определяют свойства именно квазичастиц, а не невзаимодействующих электронов. — *Прим. ред.*

ЗАДАЧИ

1. *Вывод уравнений Хартри из вариационного принципа*

а) Покажите, что математическое ожидание гамильтониана (17.2) в состоянии вида (17.10) есть[1])

$$\langle H\rangle = \sum_i \int d\mathbf{r}\psi_i^*(\mathbf{r})\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U^{\text{ion}}(\mathbf{r})\right)\psi_i(\mathbf{r}) + \\ + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j} d\mathbf{r}\,d\mathbf{r}'\,\frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\,|\psi_i(\mathbf{r})|^2\,|\psi_j(\mathbf{r}')|^2. \quad (17.68)$$

Предполагается, что все ψ_i удовлетворяют условию нормировки $\int d\mathbf{r}\ |\psi_i|^2 = 1$.

б) Учитывая условие нормировки для каждой функции ψ_i с помощью лагранжева множителя $\mathscr{E}_i$ и рассматривая $\delta\psi_i$ и $\delta\psi_i^*$ как независимые вариации, покажите, что условие стационарности

$$\delta_i\langle H\rangle = 0 \quad (17.69)$$

непосредственно приводит к уравнению Хартри (17.7).

2. *Вывод уравнений Хартри—Фока из вариационного принципа*

а) Покажите, что математическое ожидание гамильтониана (17.2) в состоянии вида (17.13) дается формулой (17.14).

б) Покажите, что, применяя к выражению (17.14) описанную в задаче 1, п. «б» процедуру, можно получить уравнения Хартри—Фока (17.15).

3. *Свойства кулоновского и экранированного кулоновского потенциалов*

а) Исходя из интегрального представления δ-функции

$$\delta(\mathbf{r}) = \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\,e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (17.70)$$

а также из того, что кулоновский потенциал $\phi(\mathbf{r}) = -e/r$ удовлетворяет уравнению Пуассона

$$-\nabla^2\phi(\mathbf{r}) = -4\pi e\delta(\mathbf{r}), \quad (17.71)$$

докажите, что парный потенциал электрон-электронного взаимодействия $V(\mathbf{r}) = -e\phi(\mathbf{r}) = e^2/r$ можно записать в виде

$$V(\mathbf{r}) = \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\,e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}V(\mathbf{k}), \quad (17.72)$$

где фурье-образ $V(\mathbf{k})$ дается выражением

$$V(\mathbf{k}) = \frac{4\pi e^2}{k^2}. \quad (17.73)$$

б) Покажите, что фурье-образ экранированного кулоновского взаимодействия $V_s(\mathbf{r}) = (e^2/r)\,e^{-k_0 r}$ есть

$$V_s(\mathbf{k}) = \frac{4\pi e^2}{k^2+k_0^2}. \quad (17.74)$$

Для этого подставьте (17.74) в интеграл Фурье

$$V_s(\mathbf{r}) = \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\,e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}V_s(\mathbf{k}) \quad (17.75)$$

---

[1]) Обратите внимание на ограничение $i \neq j$ (несколько педантичное, если в сумму входит большое число уровней). Подобное ограничение отсутствует в выражении (17.14) в более общей теории Хартри—Фока, поскольку там прямой и обменный члены при $i = j$ взаимно сокращаются.

и вычислите этот интеграл в сферической системе координат. (Интеграл по радиусу удобнее вычислять как контурный.)

в) Исходя из выражения (17.74), покажите, что $V_s(\mathbf{r})$ удовлетворяет уравнению

$$(-\nabla^2 + k_0^2)\, V_s(\mathbf{r}) = 4\pi e^2 \delta(\mathbf{r}). \tag{17.76}$$

4. ***Эффективная масса в теории Хартри—Фока вблизи*** $\mathbf{k}=0$

Покажите, что вблизи минимума зоны ($k = 0$) одноэлектронная энергия Хартри—Фока (17.19) квадратична по k:

$$\mathscr{E}(\mathbf{k}) \approx \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}, \tag{17.77}$$

где

$$\frac{m^*}{m} = \frac{1}{1 + 0{,}22\,(r_s/a_0)}. \tag{17.78}$$

5. ***Расчет линдхардовской функции отклика***

Используя формулу первого порядка стационарной теории возмущений

$$\psi_{\mathbf{k}} = \psi^0_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{k}'} \frac{1}{\mathscr{E}_{\mathbf{k}} - \mathscr{E}_{\mathbf{k}'}} (\psi^0_{\mathbf{k}'}, V\psi^0_{\mathbf{k}}) \psi^0_{\mathbf{k}'} \tag{17.79}$$

и записывая плотность заряда как

$$\rho(\mathbf{r}) = -e \sum f_{\mathbf{k}} |\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 = \rho^0(\mathbf{r}) + \rho^{\mathrm{ind}}(\mathbf{r}) \tag{17.80}$$

(где $f_{\mathbf{k}}$ — равновесное распределение Ферми), покажите, что в первом приближении по полному потенциалу ϕ фурье-образ индуцированного заряда есть

$$\rho^{\mathrm{ind}}(\mathbf{q}) = -e^2 \int \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \frac{f_{\mathbf{k}-\mathbf{q}/2} - f_{\mathbf{k}+\mathbf{q}/2}}{\hbar^2 (\mathbf{k}\cdot\mathbf{q}/m)} \phi(\mathbf{q}). \tag{17.81}$$

[Тогда уравнение (17.56) следует из определения (17.37) величины $\chi(\mathbf{q})$.]

ЛИТЕРАТУРА

1. *Gell-Mann M., Brueckner K.*, Phys. Rev., **106**, 364 (1957).
2. *Slater J. C.*, Phys. Rev., **81**, 385 (1951); **82**, 538 (1951); **91**, 528 (1953).
3. *Kohn W., Sham L. J.*, Phys. Rev., **140**, A1193 (1965).
4. *Gaspar R.*, Acta Phys. Acad. Sci. Hung., 3, 263 (1954).
5. *Debye P., Hückel E.*, Phys. Zs., 24, 185, 305 (1923).
6. *Lindhard J.*, Kgl. Danske Videnskab. Selskab Mat.-Fys. Medd., 28, No. 8 (1954).
7. *Ландау Л. Д.*, ЖЭТФ, 1956, т. 30, с. 1058; 1957, т. 32, с. 59; 1958, т. 34, с. 262.
8. *Pines D., Nozieres P.*, The Theory of Quantum Liquids, W. A. Benjamin, Menlo Park, California, 1966. (Имеется перевод: *Пайнс Д., Нозьер П.* Теория квантовых жидкостей.— М.: Мир, 1967.)
9. *Platzman P. M., Walsh W. M., Jr., Foo E-Ni*, Phys. Rev., **172**, 689 (1968).

ГЛАВА 18

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЭФФЕКТЫ

РАБОТА ВЫХОДА
КОНТАКТНАЯ РАЗНОСТЬ ПОТЕНЦИАЛОВ
ТЕРМОЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ
ДИФРАКЦИЯ МЕДЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ
ИОННАЯ МИКРОСКОПИЯ
ЭЛЕКТРОННЫЕ ПОВЕРХНОСТНЫЕ УРОВНИ

Поскольку нас интересовали главным образом объемные характеристики металла, мы не учитывали наличия поверхностей и работали с идеализированной моделью бесконечного кристалла [1]). Это можно оправдать тем, что в типичном по своим размерам макроскопическом кристалле, содержащем примерно 10^{24} атомов (по 10^8 атомов на длине каждой стороны), лишь один из 10^8 атомов лежит вблизи поверхности.

Ограничиваясь рассмотрением лишь объемных характеристик, мы не касаемся приобретающей все более важное значение физики поверхностных явлений, занятой изучением таких эффектов, как катализ или рост кристалла, для которых решающую роль играет взаимодействие поверхностных атомов с атомами, ударяющимися о поверхность. Поскольку обычно микроскопическая структура поверхности крайне нерегулярна и ее экспериментальное определение наталкивается на серьезные трудности, физика поверхностных явлений очень сложна — здесь нет такого широкого выбора простых, допускающих экспериментальную проверку моделей, как в физике объемных свойств твердого тела. Поэтому даже в настоящей главе мы не станем рассказывать о подобных поверхностных явлениях, а лишь ограничимся описанием ряда важных методов экспериментального определения структуры поверхности.

Однако даже когда нас интересуют лишь объемные свойства, нам все равно приходится иметь дело с поверхностью при необходимости описать эксперимент, связанный с удалением электрона из металла (например, измерение напряжения посредством вольтметра). Хотя вначале электрон расположен в глубине металла, требуемая для его извлечения энергия всегда зависит не только от условий в объеме образца, но и от поверхностных условий. Это происходит потому, что вблизи поверхности возникают отклонения в распределении электронного заряда, которые ввиду большого радиуса действия кулоновского взаимодействия влияют на энергию уровней вдали от поверхности. Подобными эффектами объясняются явления контактной разности потенциалов (см. ниже), термоэлектронной эмиссии (испарения электронов из металла при высоких

[1]) Для удобства вычислений вместо бесконечного твердого тела обычно пользуются периодически повторенным кристаллом, который описывается граничными условиями Борна — Кармана.

температурах), а также фотоэлектрический эффект (выбивание электронов падающими фотонами) и все другие явления, в которых электрон покидает твердое тело или переходит из одного твердого тела в другое.

В описании таких явлений решающую роль играет *работа выхода*, которая определяется как минимальная энергия, требуемая, чтобы извлечь электрон из твердого тела и поместить его вблизи от поверхности. «Вблизи» означает здесь расстояние, большое по атомным масштабам, но малое по сравнению с линейными размерами кристалла; более подробно это условие будет сформулировано ниже.

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ НА ЭНЕРГИЮ СВЯЗИ ЭЛЕКТРОНА. РАБОТА ВЫХОДА

Чтобы продемонстрировать влияние поверхности на энергию, которая требуется для удаления электрона, сравним периодический потенциал бесконечного кристалла $U^{\text{inf}}(\mathbf{r})$ с потенциалом $U^{\text{fin}}(\mathbf{r})$, фигурирующим в одноэлектронном уравнении Шредингера для конечного образца того же материала. Для простоты будем рассматривать только кристаллы кубической системы, обладающие симметрией относительно инверсии. В бесконечном (или периодически повторенном) кристалле потенциал U^{inf} образуется как сумма вкладов от всех элементарных ячеек Вигнера — Зейтца с центрами в точках решетки

$$U^{\text{inf}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{R}} v(\mathbf{r}-\mathbf{R}), \tag{18.1}$$

где

$$v(\mathbf{r}) = -e\int_C d\mathbf{r}'\rho(\mathbf{r}')\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}. \tag{18.2}$$

Интегрирование в (18.2) ведется по ячейке Вигнера — Зейтца C с центром в начале координат; $\rho(\mathbf{r})$ — суммарная плотность заряда электронов и ионов [1]).

На расстояниях от ячейки, больших по сравнению с ее размерами, можно воспользоваться мультипольным разложением, принятым в электростатике, и записать

$$\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} = \frac{1}{r} - (\mathbf{r}'\cdot\nabla)\frac{1}{r} + \frac{1}{2}(\mathbf{r}'\cdot\nabla)^2\frac{1}{r} + \ldots =$$
$$= \frac{1}{r} + \frac{\mathbf{r}'\cdot\hat{\mathbf{r}}}{r^2} + \frac{3(\mathbf{r}'\cdot\hat{\mathbf{r}})^2 - r'^2}{r^3} + \frac{1}{r}O\left(\frac{r'}{r}\right)^3, \tag{18.3}$$

получая в результате

$$v(\mathbf{r}) = -e\frac{Q}{r} - e\frac{\mathbf{p}\cdot\hat{\mathbf{r}}}{r^2} + O\left(\frac{1}{r^3}\right), \tag{18.4}$$

где

$$Q = \int_C d\mathbf{r}'\rho(\mathbf{r}') \tag{18.5}$$

есть полный заряд в ячейке, а

$$\mathbf{p} = \int_C d\mathbf{r}'\mathbf{r}'\rho(\mathbf{r}') \tag{18.6}$$

— ее полный дипольный момент.

[1]) Следовательно, под одноэлектронным уравнением Шредингера мы понимаем здесь самосогласованное уравнение Хартри, рассмотренное в гл. 11 и 17.

Поскольку кристалл электрически нейтрален и $\rho(\mathbf{r})$ имеет периодичность решетки Бравэ, каждая элементарная ячейка должна также быть электрически нейтральной, а, следовательно, $Q=0$. Кроме того, в кристалле с центром инверсии полный дипольный момент ячейки Вигнера — Зейтца равен нулю. В силу кубической симметрии равен нулю [1]) и коэффициент при $1/r^3$ (квадрупольный потенциал), а поскольку симметрия относительно инверсии требует обращения в нуль также и коэффициента при $1/r^4$, мы можем заключить, что вклад ячейки Вигнера — Зейтца в потенциал $v(\mathbf{r})$ очень быстро (как $1/r^5$) спадает на больших удалениях от ячейки.

Поэтому ячейки, расположенные далеко (по атомным масштабам) от точки $\mathbf{r}$, дают пренебрежимо малый вклад в потенциал $U^{\text{inf}}(\mathbf{r})$, и он хорошо аппроксимируется суммой вкладов ячеек, удаленных лишь на несколько постоянных решетки от точки $\mathbf{r}$.

Рассмотрим теперь конечный кристалл. Пусть ионы расположены таким образом, что занимают некоторую конечную область V решетки Бравэ бесконечного кристалла. Предположим, кроме того, что плотность электронного заряда во всех ячейках Вигнера — Зейтца, даже вблизи поверхности, всегда одинакова и имеет тот же вид, что и для бесконечного кристалла (фиг. 18.1, *а*). Тогда каждая занятая ячейка по-прежнему дает в потенциал вклад $v(\mathbf{r}-\mathbf{R})$ и справедливо соотношение

$$U^{\text{fin}}(\mathbf{r}) = \sum_{\substack{\mathbf{R} \text{ из } V}} v(\mathbf{r}-\mathbf{R}). \tag{18.7}$$

Если бы результат (18.7) был верным, то в точках $\mathbf{r}$, расположенных внутри кристалла и далеко (по атомным масштабам) от его поверхности, потенциал $U^{\text{fin}}(\mathbf{r})$ отличался бы от $U^{\text{inf}}(\mathbf{r})$ только из-за того, что в конечном кристалле отсутствуют ячейки с центрами в каких-то точках $\mathbf{R}$, удаленных от $\mathbf{r}$. Поскольку вклад таких ячеек в потенциал в точке $\mathbf{r}$ пренебрежимо мал, в точках $\mathbf{r}$ внутри кристалла, отстоящих от поверхности более чем на несколько постоянных решетки, потенциал U^{fin} практически уже невозможно было бы отличить от $U^{\text{inf}}(\mathbf{r})$. Помимо того в точках $\mathbf{r}$, которые лежат вне кристалла и удалены от его поверхности более чем на несколько постоянных решетки, потенциал $U^{\text{fin}}(\mathbf{r})$ был бы пренебрежимо мал из-за быстрого (пропорционально $1/r^5$) спадания вкладов в U^{fin} от каждой занятой ионом ячейки в кубическом кристалле (фиг. 18.1, *б*).

Поэтому энергия наивысшего заполненного электронного уровня в глубине кристалла оставалась бы равной энергии Ферми $\mathscr{E}_F$, рассчитанной для идеального бесконечного кристалла с периодическим потенциалом U^{inf}. Кроме того,

---

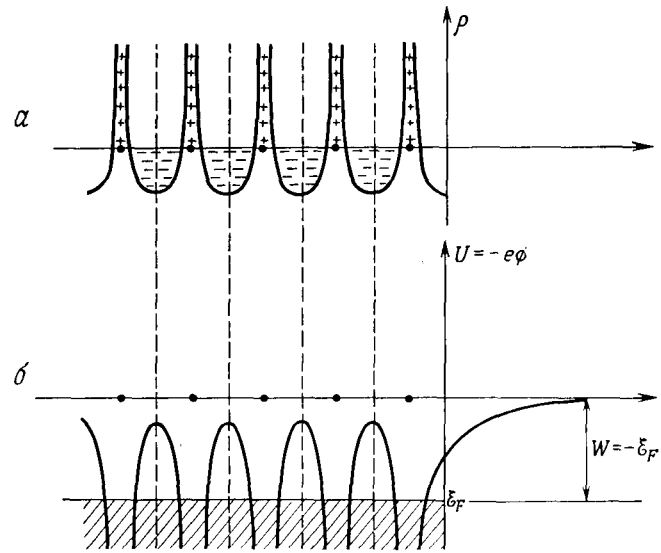
[1]) Это следует из того, что интеграл $\int_C d\mathbf{r}' r_i' r_j' \rho(\mathbf{r}')$ должен обращаться в нуль при $i \neq j$ и должен равняться своему среднему значению $\frac{1}{3}\int d\mathbf{r}' r'^2 \rho(\mathbf{r}')$ при $i=j$. Поэтому первое слагаемое в интеграле

$$\int_C d\mathbf{r}' \left[\frac{3(\mathbf{r}'\cdot\hat{\mathbf{r}})^2}{r^3} - \frac{r'^2}{r^3}\right]\rho(\mathbf{r}')$$

сокращается со вторым.

Если кристалл не имеет кубической симметрии, наши общие выводы не меняются, но тогда требуется уделить гораздо большее внимание квадрупольному члену. Сама зависимость вида $1/r^3$ еще не дает достаточно быстрого спадания с расстоянием, чтобы гарантировать отсутствие взаимного влияния отдаленных ячеек, поэтому приходится учитывать также и угловую зависимость квадрупольного потенциала. Это делает рассмотрение технически более сложным и предпринимать его в наших целях не имеет смысла.

наинизшая энергия электронного уровня вне кристалла была бы равна нулю (поскольку потенциал U^{fin} стремится к нулю снаружи кристалла, а кинетическую энергию свободного электрона можно сделать сколь угодно малой). Поэтому, если бы не было искажений распределения заряда в поверхностных ячей-



Фиг. 18.1. *а* — плотность электрического заряда вблизи поверхности конечного кристалла в отсутствие искажений ячеек вблизи поверхности.

Плотность изображена вдоль линии ионов. Вертикальными штриховыми линиями показаны границы ячеек. *б* — форма кристаллического потенциала U (или электростатического потенциала $\phi = -U/e$) вдоль той же линии.

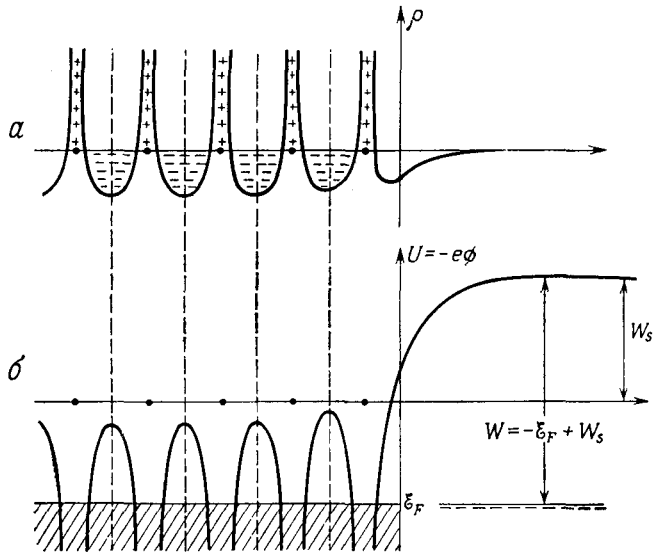
На большом расстоянии от кристалла U и ϕ падают до нуля. Энергия Ферми (отрицательная) отмечена на вертикальной оси. Заштрихованная область ниже энергии Ферми условно изображает заполненные электронные уровни в металле. Поскольку наинизшие электронные уровни вне металла имеют нулевую энергию, для удаления электрона из металла ему следует сообщить энергию $W = -\mathscr{E}_F$.

ках, минимальная энергия, необходимая для перемещения электрона из глубины металла в точку снаружи металла вблизи его поверхности, была бы равна [1])

$$W = 0 - \mathscr{E}_F = -\mathscr{E}_F. \tag{18.8}$$

[1]) Поскольку электроны удерживаются в металле, для их извлечения необходимо совершить некоторую работу; следовательно, энергия $\mathscr{E}_F$ должна быть отрицательной. Это не противоречит тому, что в теории свободных электронов мы считаем $\mathscr{E}_F = \hbar^2 k_F^2/2m$. Просто в теориях, предназначенных для расчета объемных характеристик и использующих модель бесконечного металла, выбор аддитивной постоянной в электронной энергии остается совершенно произвольным; мы фактически совершили этот выбор, положив равной нулю энергию наинизшего электронного уровня. При таком выборе, чтобы электроны удерживались внутри металла, потенциальная энергия электрона снаружи кристалла должна быть большой положительной величиной (больше $\mathscr{E}_F$). В настоящей главе мы, однако, воспользовались традиционным в электростатике выбором аддитивной постоянной — потенциал считается равным нулю на больших расстояниях от конечного металлического образца. Чтобы добиться согласия с прежним описанием, к энергии каждого электронного уровня в металле необходимо добавить большую отрицательную константу. Можно считать, что эта отрицательная константа грубо учитывает притягивающий потенциал ионной решетки. Ее значение не существенно при определении объемных характеристик, но когда мы сравниваем энергии электронов внутри и снаружи кристалла, необходимо либо явно учесть такое слагаемое, либо отказаться от предположения, что потенциал равен нулю вдали от металла.

Этот результат неточен. Реальное распределение заряда в ячейках вблизи поверхности конечного кристалла отличается от распределения заряда в глубинных ячейках. Во-первых, положения поверхностных ионов в общем случае слегка смещены по отношению к их положениям в идеальной решетке Бравэ. Во-вторых, распределение электронного заряда в ячейках вблизи поверхности не обязательно подчиняется симметрии решетки Бравэ (фиг. 18.2,*а*). Обычно



Фиг. 18.2. *а* — реальный вид плотности электрического заряда вблизи поверхности кристалла (без учета возможных небольших смещений ионов вблизи поверхности от их положений в бесконечном кристалле).

Обратите внимание на недостаток электронов в двух ближайших к поверхности ячейках, а также на присутствие электрического заряда в первой «ячейке» в вакууме вне кристалла. Именно искажения такого типа создают «двойной слой», описываемый ниже.

б — вид кристаллического потенциала U, определяемого плотностью заряда, изображенной вверху.

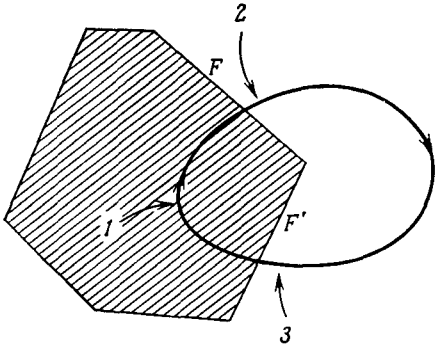
Если аддитивную постоянную выбрать так, чтобы на больших расстояниях от кристалла потенциал U был похож на потенциал, изображенный на фиг. 18.1, *б*, то снаружи кристалла U будет стремиться не к нулю, а к некоторому значению W_s, равному работе, требуемой для переноса электрона через электрическое поле в двойном слое. Наинизшие уровни вне кристалла имеют теперь энергию W_s, поэтому для удаления электрона ему следует сообщить энергию $W = -\mathscr{E}_F + W_s$.

эти ячейки имеют отличный от нуля электрический дипольный момент; кроме того, они могут даже создавать не равный нулю суммарный электрический заряд на поверхности.

Конкретный вид распределения заряда в ячейках вблизи поверхности (и следовательно, его отклонение от распределения в глубинных ячейках металла) зависит от многих обстоятельств и, в частности, от того, является ли поверхность металла гладкой или шероховатой; для гладкой поверхности распределение заряда зависит от ориентации ее плоскости по отношению к кристаллографическим осям. Определение искажений распределения заряда для поверхностей разного типа представляет собой сложную задачу физики поверхностей, и мы не будем ее здесь касаться. Нас интересуют главным образом последствия таких искажений.

Сначала рассмотрим случай, когда искажение поверхностных ячеек не приводит к появлению отличного от нуля суммарного макроскопического заряда

на поверхности металла. Чтобы металл в целом был электрически нейтрален, все его поверхности должны иметь одинаковую структуру: либо потому, что они являются кристаллографически эквивалентными плоскостями, либо, грубо говоря, потому, что они приготовлены одинаковым образом. На больших (по атомным масштабам) расстояниях от такой электрически нейтральной поверхности распределение зарядов в отдельных искаженных поверхностных ячейках по-прежнему не создает суммарного макроскопического электрического поля [1]). Однако в пределах поверхностного слоя, где ячейки искажены, возникают довольно большие электрические поля, на преодоление которых при перемещении электрона сквозь поверхностный слой необходимо затратить определенную работу $W_s = \int e\mathbf{E}\cdot d\boldsymbol{\ell}$.



Фиг. 18.3. К рассмотрению работы выхода.

Если взять внутренний электрон с энергией Ферми, переместить его по указанному контуру, а затем возвратить на внутренний уровень с энергией Ферми, то на такое перемещение будет затрачена нулевая полная работа. Эта работа, однако, представляет собой сумму трех вкладов: W (при переносе от 1 к 2), $e(\phi - \phi')$ (при переносе от 2 к 3, где ϕ и ϕ' — электростатические потенциалы снаружи вблизи граней F и F') и $-W'$ (при возвращении от 3 к 1).

Величина W_s зависит от того, как именно распределение заряда в поверхностных ячейках отличается от распределения в глубине металла; отличие в свою очередь зависит от характера рассматриваемой поверхности. В некоторых моделях (см. задачу 1, п. «а») искажения заряда в поверхностных ячейках описывают посредством постоянной макроскопической поверхностной плотности диполей; имея в виду такие модели, о поверхностном слое в общем случае часто говорят как о «двойном слое».

Работу W_s, совершаемую полем двойного слоя, необходимо добавить к выражению (18.8), которое определяет работу выхода без учета искажения поверхностных ячеек. Истинная работа выхода дается поэтому выражением [2])

$$W = -\mathscr{E}_F + W_s. \qquad (18.9)$$

Соответствующая форма кристаллического потенциала $U(\mathbf{r})$ показана на фиг. 18.2, *б*.

Если грани кристалла не эквивалентны, на каждой грани помимо двойного слоя вполне может появиться и отличный от нуля макроскопический заряд — обращаться в нуль должен лишь суммарной заряд всех поверхностей металла. Следующие соображения показывают, что малый, но отличный от нуля поверхностный заряд обязательно должен возникнуть.

Рассмотрим кристалл с двумя неэквивалентными гранями F и F'. Отвечающие им работы выхода W и W' могут не совпадать, поскольку двойные слои, которые дают вклады W_s и W'_s в работу выхода, имеют различную внутреннюю структуру. Будем теперь извлекать электрон с уровня Ферми в металле через грань F и возвращать его в металл на уровень с энергией Ферми через грань F' (фиг. 18.3). Если энергия сохраняется, то полная работа, совершаемая в

[1]) См., например, задачу 1, п. «а».

[2]) Подобно формуле (18.8), выражение (18.9) записано в предположении, что при расчете $\mathscr{E}_F$ для бесконечного кристалла использовался определенный способ выбора аддитивной постоянной в периодическом потенциале. Этот выбор производится так, чтобы для конечного кристалла, для которого не учитывается искажение распределения заряда в поверхностных ячейках, потенциал U обращался в нуль на больших расстояниях от кристалла.

этом цикле, должна равняться нулю. Однако работа, совершаемая при извлечении и «внедрении» электрона, есть $W - W'$ и может не обращаться в нуль, если поверхности не эквивалентны. Следовательно, вне металла должно существовать электрическое поле, работа против которого при перемещении электрона от грани F к грани F' компенсирует разность работ выхода. Это означает, что две грани кристалла должны иметь различные электростатические потенциалы ϕ и ϕ', удовлетворяющие соотношению

$$-e(\phi - \phi') = W - W'. \tag{18.10}$$

Поскольку двойной слой не может создавать макроскопические поля вне кристалла, эти поля должны возникать благодаря наличию макроскопического распределения суммарного электрического заряда на поверхностях [1]). Величина заряда, перераспределенного между поверхностями и ответственного за создание таких внешних полей, чрезвычайно мала по сравнению с величиной заряда, перераспределенного между соседними поверхностными ячейками и ответственного за создание двойного слоя [2]). Соответственно электрическое поле внутри двойного слоя достигает огромных значений по сравнению с величиной внешнего электрического поля, создаваемого суммарным поверхностным зарядом [3]).

Когда поверхности твердого тела не эквивалентны, в работу выхода для каждой конкретной поверхности принято включать лишь работу, затрачиваемую на преодоление поля в ее двойном слое (которая представляет собой характеристику данной поверхности); при этом пренебрегают дополнительной работой, которую необходимо затратить на преодоление внешних полей, возникающих из-за перераспределения поверхностных зарядов (эта работа зависит от свойств других поверхностей металла). Поскольку подобные внешние поля чрезвычайно малы по сравнению с полями в двойном слое, работа выхода для данной поверхности будет учитывать лишь вклад от полей двойного слоя. При этом мы имеем в виду, что работа выхода определяется как минимальная работа, необходимая для того, чтобы удалить электрон из металла через эту поверхность и переместить в точку, которая расположена достаточно далеко от поверхности по атомным масштабам (чтобы электрон прошел весь двойной слой), но достаточно близко по сравнению с размерами макроскопических граней кристалла (чтобы поля, существующие вне кристалла, совершили над электроном лишь пренебрежимо малую работу [4]).

КОНТАКТНАЯ РАЗНОСТЬ ПОТЕНЦИАЛОВ

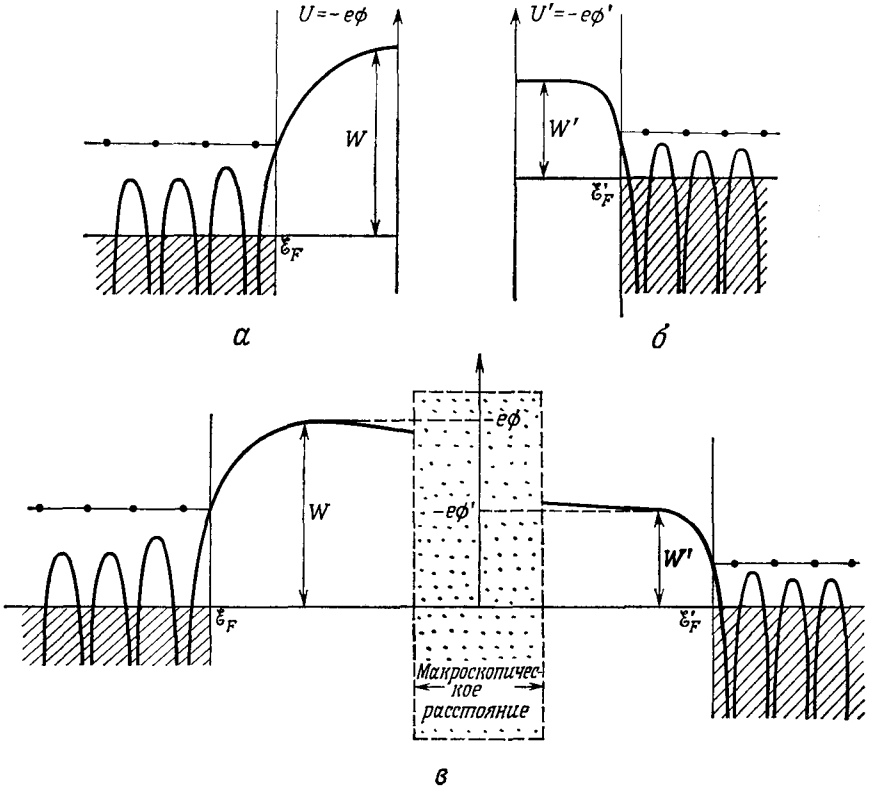
Пусть два металла соединены таким образом, что электроны могут свободно переходить от одного из них к другому. После установления равновесия электроны в каждом из металлов должны иметь общий химический потенциал. Это

[1]) Условие нейтральности всего кристалла требует лишь, чтобы сумма макроскопических поверхностных зарядов на всех гранях равнялась нулю.

[2]) См. задачу 1, п. «б».

[3]) Разность потенциалов между гранями сравнима с падением потенциала внутри двойного слоя [см. (18.10)]. Однако в первом случае мы имеем разность потенциала между точками, расположенными на макроскопических расстояниях (порядка размеров граней кристалла), а во втором — между точками, находящимися на микроскопических расстояниях (порядка толщины двойного слоя, т. е. на длине нескольких постоянных решетки).

[4]) Даже если все грани эквивалентны, взаимодействие извлеченного электрона с электронами, остающимися в металле, приводит к тому, что на его поверхности будут индуцироваться макроскопические поверхностные заряды (дающие то, что называют «изображением заряда» в электростатике). Согласно приведенному определению, вклад таких зарядов в работу выхода также пренебрежимо мал.



Фиг. 18.4. *а* — кристаллический потенциал U [или электростатический потенциал $\phi = U/(-e)$] для металла с работой выхода W и энергией Ферми $\mathscr{E}_F$. (Эта фигура совпадает с фиг. 18.2, *б*.)

б — аналогичный график для второго металла с работой выхода W' и энергией Ферми $\mathscr{E}'_F$, когда он электрически изолирован от первого металла.

в — кристаллический потенциал в случае, когда два металла соединены проводником, так что заряд может свободно перетекать от одного из них к другому.

Единственный результат этого состоит в появлении небольших суммарных поверхностных зарядов на каждом из металлов, которые повышают (или понижают) все уровни в металлах *а* и *б* настолько, что их энергии Ферми становятся одинаковыми. Из-за наличия малых поверхностных зарядов на металлах потенциал снаружи уже не постоянен и между металлами имеется разность потенциалов, описываемая выражением $-e(\phi - \phi') = W - W'$.

достигается путем мгновенного перетока заряда с поверхности одного металла на поверхность другого. Поверхностный заряд на каждом металле создает внутри его дополнительный потенциал, который равновмерно «поднимает» или «понижает» все глубинные уровни вместе с химическим потенциалом (поэтому объемные свойства внутри металла не меняются).

Поскольку произошла передача заряда, два металла уже не будут иметь равные электростатические потенциалы. Разность потенциалов между любыми двумя гранями двух металлов можно выразить через их работы выхода, воспользовавшись теми же соображениями, как и при нахождении разности потенциалов между двумя неэквивалентными гранями в образце из одного металла (см. фиг. 18.3). Вновь можно заметить, что, если электрон с уровня Ферми [1])

[1]) В металлах при комнатной и более низких температурах химический потенциал практически не отличается от энергии Ферми. См. выражение (2.77).

извлечь через грань первого металла (с работой выхода W) и ввести его через грань второго металла (с работой выхода W') на (тот же самый) уровень Ферми, то для сохранения энергии должно существовать внешнее электрическое поле, совершающее над электроном работу $W - W'$. Отсюда в свою очередь следует, что между двумя гранями должна существовать разность потенциалов

$$-e(\phi - \phi') = W - W'. \tag{18.11}$$

На фиг. 18.4 схематически изображены два металла (до и после того, как их электроны пришли в равновесие). Поскольку электроны могут прийти в равновесие лишь при наличии контакта между двумя металлами, разность потенциалов (18.11) называют контактной.

ИЗМЕРЕНИЕ РАБОТЫ ВЫХОДА ПУТЕМ ИЗМЕРЕНИЯ КОНТАКТНОЙ РАЗНОСТИ ПОТЕНЦИАЛОВ

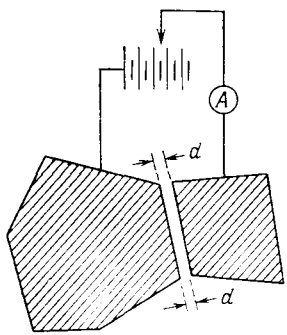
Соотношение (18.11) показывает, что простым способом измерения работы выхода металла [1]) может служить измерение контактной разности потенциалов между ним и металлом с известной работой выхода. Это нельзя сделать, просто соединив две грани через гальванометр, поскольку, если бы тогда разность потенциалов сохранилась, то оказалось бы, что в замкнутом контуре может существовать ток без поддерживающего его источника энергии.

Существует, однако, простой метод измерения контактной разности потенциалов, предложенный Кельвином. Пусть два образца расположены так, что две грани этих кристаллов образуют плоскопараллельный конденсатор. Если между гранями существует разность потенциалов V, то на единицу площади будет приходиться заряд, равный

$$\sigma = \frac{E}{4\pi} = \frac{V}{4\pi d}. \tag{18.12}$$

где d — расстояние между гранями. Если пластины соединены и к ним не приложено постороннего напряжения, то разность потенциалов между ними равна контактной разности потенциалов V_c. При изменении расстояния d между пластинами контактная разность потенциалов не меняется, а поэтому, чтобы сохранялось соотношение

$$\sigma = \frac{V_c}{4\pi d}, \tag{18.13}$$



Фиг. 18.5. Измерение контактной разности потенциалов.

При изменении расстояния между двумя параллельными плоскими гранями меняется емкость конденсатора. Поскольку разность потенциалов постоянна и равна контактной разности потенциалов, изменение емкости приводит к изменению плотности заряда на гранях. Чтобы величина заряда на гранях сохранялась при изменении расстояния, по соединяющему их проводнику должен идти ток. Измерение можно упростить, добавив внешний источник э. д. с. и подобрав величину э. д. с. таким образом, чтобы при изменении d через амперметр A не протекал электрический ток.

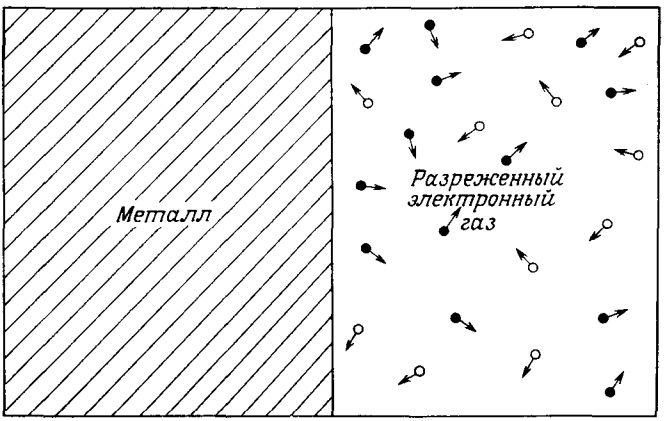
[1]) Когда говорят о работе выхода металла, не указывая конкретную грань кристалла, то имеют в виду значение этой величины для грубой (по микроскопическим масштабам) грани, которое представляет поэтому значение работы выхода, усредненное по точным кристаллографическим граням.

между гранями должен перетекать заряд. Измеряя поток заряда, можно определить контактную разность потенциалов. Для упрощения процедуры в контур можно включить посторонний источник э. д. с., подбирая величину э. д. с. таким образом, чтобы при изменении d не возникало электрического тока (фиг. 18.5). Тогда величина э.д. с. будет равна и противоположна по знаку контактной разности потенциалов.

ДРУГИЕ СПОСОБЫ ИЗМЕРЕНИЯ РАБОТЫ ВЫХОДА. ТЕРМОЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ

Существует ряд других способов измерения работы выхода. В основе одного из них лежит фотоэлектрический эффект — измеряется минимальная энергия фотона, необходимая для выбивания электрона через определенную грань кристалла. Эту энергию считают равной работе выхода W.

Другой метод, важный для создания катодных трубок, основан на измерении температурной зависимости потока электронов с поверхности нагретого



Фиг. 18.6. Простейшая модель термоэлектронной эмиссии.
Ток от металла в случае, когда покидающие металл электроны непрерывно отводятся от него, можно рассчитать, предполагая, что металл находится в тепловом равновесии с газом свободных электронов, и отождествляя термоэлектронный ток с током, который переносится электронами, движущимися от поверхности (темные кружки).

металла. Чтобы понять природу такой *термоэлектронной эмиссии*, рассмотрим вначале идеализированный случай, когда поверхность металла находится в тепловом равновесии с разреженным электронным газом, находящимся снаружи металла (фиг. 18.6). Функция распределения электронов, отвечающая температуре T, есть

$$f(\mathbf{k}) = \frac{1}{\exp\left[(\mathscr{E}_n(\mathbf{k}) - \mu)/k_B T\right] + 1}. \tag{18.14}$$

Внутри металла вид функции $\mathscr{E}_n(\mathbf{k})$ определяется зонной структурой[1]). Вне металла следует считать, что $\mathscr{E}_n(\mathbf{k})$ описывается выражением для свободных

[1]) Приводимый вывод не требует, чтобы зоны были похожи на зоны свободных электронов. Результат (18.21) не зависит от деталей зонной структуры.

частиц

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - e\phi, \tag{18.15}$$

где ϕ — локальное значение электростатического потенциала [1]). Определим аддитивную постоянную так, чтобы периодический потенциал имел вид, показанный на фиг. 18.2,*б* [т. е. чтобы выражение (18.9) давало работу выхода]; тогда вне двойного слоя получим (см. фиг. 18.2,*б*)

$$-e\phi = W_s. \tag{18.16}$$

Поэтому распределение внешних электронов над двойным слоем описывается функцией

$$f(\mathbf{k}) = \frac{1}{\exp[(\hbar^2 k^2/2m + W_s - \mu)/k_B T] + 1}. \tag{18.17}$$

С учетом формулы (18.9) последнее выражение можно записать следующим образом [2]):

$$f(\mathbf{k}) = \frac{1}{\exp[(\hbar^2 k^2/2m + W)/k_B T] + 1}, \tag{18.18}$$

где W — работа выхода для данной поверхности.

Поскольку работа выхода обычно составляет несколько электрон-вольт (см. табл. 18.1), величина W/k_B имеет порядок 10^4К. Поэтому при температурах ниже нескольких тысяч градусов (18.18) сводится к выражению [3])

$$f(\mathbf{k}) = \exp[-(\hbar^2 k^2/2m + W)/k_B T]. \tag{18.19}$$

Чтобы найти плотность потока электронов, уходящих с поверхности металла, следует просуммировать вклады в ток от всех электронов с положительными значениями проекции скорости $v_x = \hbar k_x/m$, где положительным направлением оси x мы считаем направление внешней нормали к металлу:

$$j = -e \int\limits_{k_x>0} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} v_x f(\mathbf{k}) = e^{-W/k_B T}(-e) \int\limits_{k_x>0} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} \frac{\hbar k_x}{m} e^{-\hbar^2 k^2/2mk_B T}. \tag{18.20}$$

Интегрирование выполняется элементарно и дает приходящийся на единицу площади ток с поверхности

$$j = -\frac{em}{2\pi^2\hbar^3}(k_B T)^2 e^{-W/k_B T} =$$

$$= 120\ \text{А}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{К}^{-2}\,(T^2 e^{-W/k_B T}). \tag{18.21}$$

Эта формула, называемая *уравнением Ричардсона — Дашмена*, показывает, что, если представить графически величину $\ln(j/T^2)$ как функцию от $1/k_B T$, то должна получиться прямая с наклоном $-W$. Таким путем можно определить абсолютную работу выхода.

Практически роль неучтенных нами эффектов пространственного заряда можно значительно понизить, приложив небольшое электрическое поле, кото-

---

[1]) Мы пренебрегаем здесь вкладом, вносимым в потенциал самим разреженным электронным газом. Ток, рассчитанный в пренебрежении подобными явлениями (известными как эффекты пространственного заряда), называют током насыщения.

[2]) См. примечание 1 на стр. 360.

[3]) Экспериментальное подтверждение максвелл-больцмановского вида (18.19) функции распределения сильно помешало открытию того, что в действительности электроны в металле подчиняются статистике Ферми — Дирака.

рое будет удалять эмиттированные электроны. Кроме того, чтобы описанная нами модель была применима, в потоке электронов от поверхности должны преобладать электроны, вышедшие из глубины металла, а не электроны, находившиеся снаружи и испытавшие отражение от поверхности. Если рассеяние на поверхности дает существенный вклад, ток будет меньше значения, определяемого выражением (18.21).

ИЗМЕРЕННЫЕ РАБОТЫ ВЫХОДА ДЛЯ РЯДА МЕТАЛЛОВ

В табл. 18.1 приведены значения работы выхода для некоторых типичных металлов, найденные при помощи трех описанных методов. Обычно разные методы

Таблица 18.1

Работы выхода типичных металлов

Металл	W, эВ	Металл	W, эВ	Металл	W, эВ
Li	2,38	Ca	2,80	In	3,8
Na	2,35	Sr	2,35	Ga	3,96
K	2,22	Ba	2,49	Tl	3,7
Rb	2,16	Nb	3,99	Sn	4,38
Cs	1,81	Fe	4,31	Pb	4,0
Cu	4,4	Mn	3,83	Bi	4,4
Ag	4,3	Zn	4,24	Sb	4,08
Au	4,3	Cd	4,1	W	4,5
Be	3,92	Hg	4,52		
Mg	3,64	Al	4,25		

Данные взяты из справочника Фоменко [1]. (Значения, приводимые автором, отобраны путем анализа результатов различных экспериментальных определений.)

дают результаты, различающиеся примерно на 5%. Поскольку разброс работы выхода в зависимости от выбора исследуемой кристаллографической грани вполне может достигать такой величины, не имеет смысла приводить по отдельности результаты, получаемые различными методами. Подчеркнем также, что значения W для металла вообще определяются лишь с точностью до нескольких процентов.

Мы заканчиваем рассмотрение поверхностных свойств кратким анализом двух основных методов изучения структуры поверхности.

ДИФРАКЦИЯ МЕДЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Микроскопическую структуру хорошей гладкой (в микроскопическом масштабе) поверхности кристаллического образца можно исследовать при помощи метода дифракции медленных электронов (ДМЭ) [1]. В своей основе этот метод очень близок к дифракции рентгеновских лучей; необходимо лишь учесть, что поверхность, на которой происходит дифракция, теперь периодична лишь в двух измерениях (т. е. в своей плоскости). Испытывающие упругое рассеяние электроны больше подходят для изучения поверхности, чем рентгеновские лучи, так

[1]) По-английски «LEED».— *Прим. ред.*

как они проникают на очень малое расстояние в глубь образца, и поэтому дифракционная картина почти исключительно определяется поверхностными атомами.

Легко оценить энергию электронов, необходимую для такого эксперимента. Свободный электрон с волновым вектором $\mathbf{k}$ имеет энергию

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = (ka_0)^2 \text{ ридберг} = 13{,}6\ (ka_0)^2 \text{ эВ}; \tag{18.22}$$

следовательно, его длина волны связана с энергией, выраженной в электронвольтах, соотношением

$$\lambda = \frac{12{,}3}{(E_{\text{эВ}})^{1/2}} \text{ Å}. \tag{18.23}$$

Поскольку длина волны электрона должна быть порядка постоянной решетки или ниже, необходимы энергии электронов около десятка электрон-вольт и выше.

Чтобы качественно разобраться в картинах, получаемых в экспериментах по дифракции электронов, предположим, что рассеяние упругое [1]) и что падающий и рассеянный электроны имеют волновые векторы $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k}'$. Пусть, кроме того, поверхность является атомной плоскостью, перпендикулярной вектору $\mathbf{b}_3$ обратной решетки (см. стр. 99). Выберем для обратной решетки тройку основных векторов, включающую в себя $\mathbf{b}_3$, а для прямой решетки возьмем основные векторы $\mathbf{a}_i$, удовлетворяющие требованию

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}. \tag{18.24}$$

Если электронный пучок проникает на столь малую глубину, что существенно лишь рассеяние на поверхностной плоскости, то условие конструктивной интерференции заключается в следующем: изменение волнового вектора рассеянного электрона должно удовлетворять уравнению

$$\mathbf{q} \cdot \mathbf{d} = 2\pi n, \qquad \mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}, \qquad n \text{ — целое число} \tag{18.25}$$

для всех векторов $\mathbf{d}$, соединяющих точки решетки в плоскости поверхности [см. уравнение (6.5)].

Поскольку векторы $\mathbf{d}$ перпендикулярны $\mathbf{b}_3$, их можно записать следующим образом:

$$\mathbf{d} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2. \tag{18.26}$$

Представив $\mathbf{q}$ в общем виде

$$\mathbf{q} = \sum_{i=1}^{3} q_i \mathbf{b}_i, \tag{18.27}$$

находим, что условия (18.25) и (18.26) приводят к условиям

$$\begin{aligned} q_1 &= 2\pi \cdot (\text{целое число}), \\ q_2 &= 2\pi \cdot (\text{целое число}), \\ q_3 &= \text{любое число}. \end{aligned} \tag{18.28}$$

Поскольку вектор $\mathbf{b}_3$ перпендикулярен поверхности, эти условия будут выполняться на отдельных *прямых* [2]) в $\mathbf{q}$-пространстве, перпендикулярных поверхно-

[1]) В действительности, однако, упругорассеянные электроны составляют обычно лишь очень малую часть полного потока отраженных электронов.

[1]) Иногда в литературе их называют также «стержнями» (rods).

сти кристалла (в противоположность дискретным *точкам* в случае дифракции на трехмерной решетке). Следовательно, если волновой вектор падающих электронов не слишком мал, то даже с учетом условия сохранения энергии $k = k'$ всегда имеются нетривиальные решения.

Исходя из условий (18.28) и (используя экспериментальную установку, выделяющую упругорассеянную компоненту), по форме полученной картины отражения электронов можно определить решетку Бравэ поверхности. Если вклад в рассеяние дают несколько поверхностных слоев, то общая структура картины не меняется, так как нижележащие плоскости воспроизводят в ослабленном виде ту же самую дифракционную картину (она слабее, поскольку лишь малая часть электронов может проникнуть до следующего слоя).

Детальный вид распределения рассеянных электронов содержит гораздо больше информации, чем просто сведения о расположении атомов на поверхностной плоскости, однако извлечение этой информации из экспериментальных данных представляет собой трудную задачу, которая решена еще не полностью.

ИОННЫЙ МИКРОСКОП

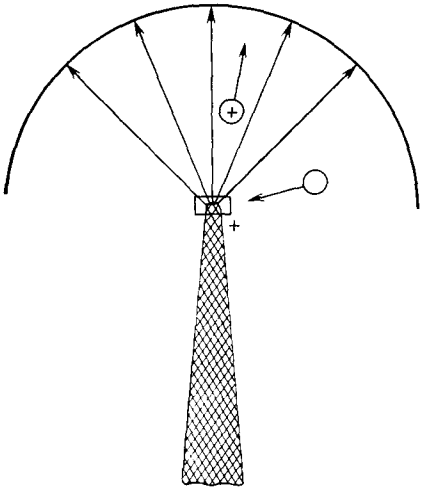
Упругая дифракция медленных электронов дает возможность определить структуру фурье-образа плотности поверхностного заряда, т. е. ее форму в k-пространстве. Структуру в реальном пространстве можно увидеть, воспользовавшись техникой ионной микроскопии. При этом изучается поверхность острия иглы (фиг. 18.7), которое должно представлять собой с достаточно хорошей точностью полусферу радиусом порядка нескольких тысяч ангстрем. Образец помещают в глубокий вакуум и располагают так, чтобы он был направлен в сторону электрода. Между образцом и электродом создают высокое напряжение, выбирая его полярность так, чтобы образец был заряжен положительно. Затем в вакуумную камеру вводят нейтральные атомы гелия, которые поляризуются полем. В результате взаимодействия поля с наведенным дипольным моментом атомы гелия увлекаются в область с самым сильным полем, т. е. к вершине образца. На расстоянии нескольких ангстрем от вершины поле становится столь сильным, что из атома гелия может быть вырван электрон. Когда это происходит, атом превращается в положительно заряженный ион гелия и энергично отталкивается от острия к электроду. Если напряженность поля выбрана такой, что ионизация осуществляется лишь очень близко к поверхности, то угловое распределение вылетающих от острия ионов должно отражать микроскопическую структуру поверхности — за счет структуры поля в непосредственной близости к поверхности. Увеличение полученного изображения поверхности равно отношению радиуса собирающего электрода к радиусу полусферического образца.

Фактически получаемые таким способом картины не только выявляют детальную симметрию кристалла, но и позволяют увидеть положения отдельных атомов (фиг. 18.8). Подобный метод можно использовать для изучения поведения отдельных атомных включений.

ЭЛЕКТРОННЫЕ ПОВЕРХНОСТНЫЕ УРОВНИ[1])

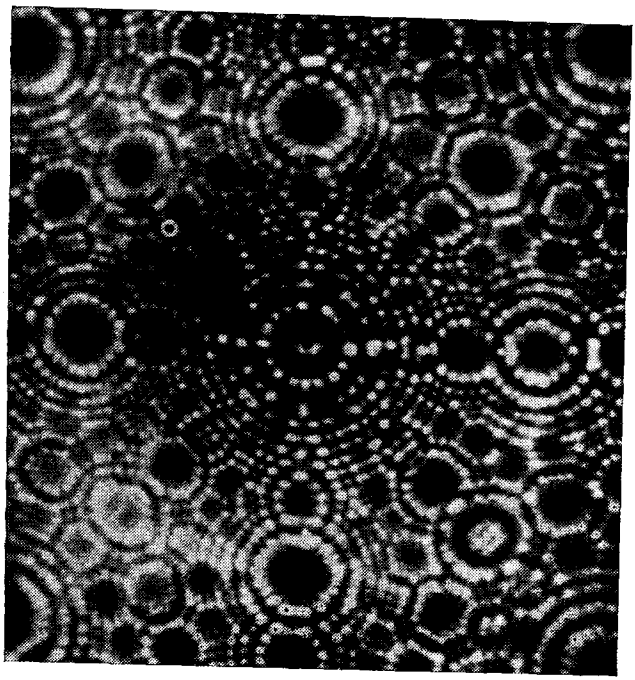
При любой попытке детального описания поверхности твердого тела следует учитывать то обстоятельство, что, кроме блоховских решений одноэлектронного уравнения Шредингера для обычного периодически повторенного

[1]) Электронные поверхностные уровни обычно называют таммовскими уровнями (см. [4*]).— *Прим. ред.*



Фиг. 18 7. Схематическое изображение ионного микроскопа.

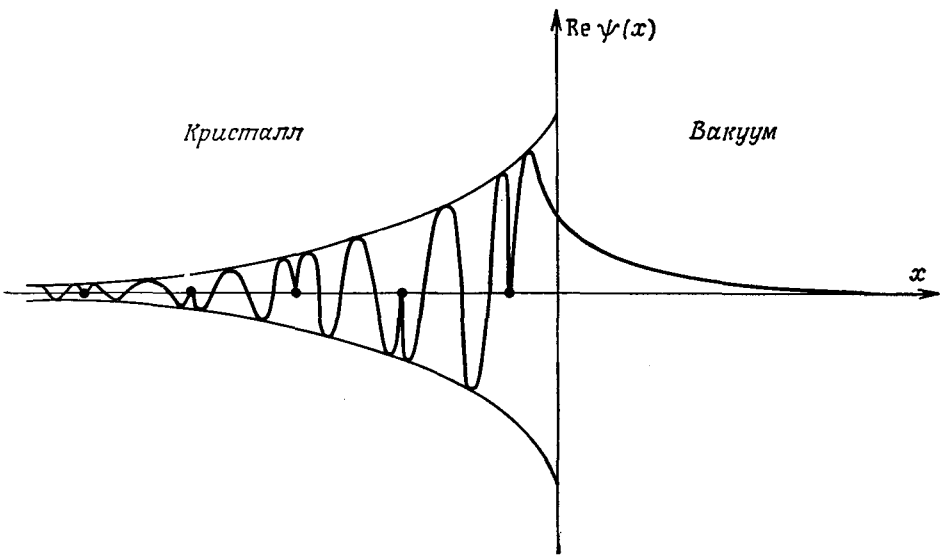
Образец (в форме острия иглы) заряжен положительно по отношению к пластине, так что линии поля направлены по радиусу от него. Нейтральный атом гелия (светлый кружок) притягивается к области с сильным полем, поскольку в нем наводится электрический дипольный момент. Ион гелия (кружок с плюсом) будет сильно отталкиваться в направлении вдоль линий поля. Поле достаточно сильно, чтобы ионизовать атом гелия, лишь непосредственно вблизи острия. Основное допущение сводится к тому, что большинство атомов гелия испытывает ионизацию лишь непосредственно вблизи поверхностных атомов, где поле достигает наибольших значений. Поскольку изменения поля вблизи поверхности отражают изменения атомной структуры, изображение, получаемое при ударах ионов о пластину, дает представление об атомной структуре острия.



Фиг. 18.8. Ионная микрография острия, изготовленного из золота (для получения изображения был использован неон, а не гелий). (Из работы [2].)

Мы благодарим проф. Сейдмана за предоставление оригинальной микрофотографии.

кристалла, существуют другие решения с комплексными волновыми векторами, которые описывают уровни электронов, локализованных вблизи поверхности реального кристалла. При обсуждении объемных свойств мы имеем полное право пренебрегать такими уровнями. Отношение числа поверхностных уровней к числу блоховских уровней не превышает отношения числа поверхностных атомов к полному числу атомов в кристалле, которое для макроскопического образца равно примерно 10^{-8}. В результате поверхностные уровни дают пренебрежимо малый вклад в объемные свойства; исключение составляет лишь слу-



Фиг. 18.9. Волновая функция одноэлектронного поверхностного уровня, изображенная в направлении x, перпендикулярном поверхности.
Заметим, что функция ψ спадает по экспоненте снаружи металла и имеет экспоненциально убывающую огибающую внутри него.

чай чрезвычайно малых образцов. Однако они довольно важны при определении структуры кристаллической поверхности. Например, они должны учитываться при всяком подлинно микроскопическом расчете структуры поверхностного двойного слоя.

Чтобы качественно понять причину возникновения подобных поверхностных уровней, вернемся к выводу теоремы Блоха, проведенному в гл. 8.

Рассуждения, приводящие к блоховскому выражению

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u(\mathbf{r}), \quad u(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = u(\mathbf{r}), \tag{18.29}$$

не требуют, чтобы волновой вектор $\mathbf{k}$ был действительным. Это ограничение возникает позднее, при наложении периодических граничных условий Борна — Кармана. Такие граничные условия являются, однако, искусственным построением, допустимым для бесконечного кристалла. При отказе от них можно найти гораздо больше решений уравнения Шредингера в бесконечном кристалле, имеющих вид

$$\psi(\mathbf{r}) = [e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u(\mathbf{r})]\, e^{-\boldsymbol{\varkappa}\cdot\mathbf{r}}, \tag{18.30}$$

где $\mathbf{k}$ теперь есть действительная часть волнового вектора, который может иметь и мнимую часть $\boldsymbol{\varkappa}$.

Волновая функция (18.30) неограниченно возрастает в направлении, противоположном $\varkappa$, и спадает по экспоненте в обратном направлении. Поскольку плотность электронов всюду конечна, в бесконечном кристалле такие уровни невозможны. Если, однако, существует плоская поверхность, перпендикулярная вектору $\varkappa$, то можно попытаться сшить решение вида (18.30), нарастающее экспоненциально при подходе к поверхности, с решением, экспоненциально затухающим вне кристалла (фиг. 18.9). В общем случае при заданной составляющей вектора $\mathbf{k}$, параллельной поверхности, такая сшивка возможна лишь для дискретного множества определенных значений $\varkappa$ (как и в любой другой задаче, касающейся локализованных состояний).

Дальнейшее обсуждение задачи выходит за рамки настоящей книги — нам пришлось бы вначале заново рассмотреть все свойства блоховских функций, не требуя действительности волнового вектора $\mathbf{k}$, а затем исследовать вопрос о том, как подобные блоховские функции с комплексными волновыми векторами могут быть сшиты с экспоненциально спадающими волновыми функциями в пустом пространстве. Такие решения в приближении почти свободных электронов изучаются в задаче 2.

ЗАДАЧИ

1. ***Некоторые задачи электростатики, связанные с контактной разностью потенциалов и двойным слоем***

а) Рассмотрим плоскую поверхность металла, перпендикулярную оси x. Простейшая модель искажения плотности заряда в ячейках, близких к поверхности, заключается в том, что мы будем пренебрегать всякими изменениями в плоскости поверхности и описывать отклонение плотности заряда от ее объемного значения функцией $\delta\rho(x)$, зависящей лишь от одной переменной x. Тогда условие отсутствия суммарного макроскопического заряда на поверхности есть

$$0 = \int dx \delta\rho(x). \tag{18.31}$$

Плотность заряда $\delta\rho(x)$ приводит к электрическому полю $E(x)$, также перпендикулярному поверхности. Выведите непосредственно из закона Гаусса ($\nabla \cdot \mathbf{E} = 4\pi\delta\rho$), что, если поле обращается в нуль на одной стороне двойного слоя (как это должно быть внутри металла), то оно равно нулю и на другой его стороне. Покажите также, что работа, затрачиваемая на перемещение электрона через двойной слой, равна

$$W_e = -4\pi e P, \tag{18.32}$$

где P — дипольный момент единицы поверхности, создаваемый двойным слоем. (*Указание.* Представьте работу в виде интеграла и проведите разумным образом интегрирование по частям.)

б) Покажите, что плотность заряда, который следует дополнительно разместить на проводящей сфере радиусом 1 см, чтобы увеличить ее потенциал от нуля до 1 В, составляет около 10^{-10} электрона на квадратный ангстрем.

2. ***Электронные поверхностные уровни в слабом периодическом потенциале***[1])

Методы гл. 9 можно использовать для рассмотрения электронных поверхностных уровней. Пусть мы имеем полубесконечный кристалл с плоской поверхностью, перпендикулярной вектору $\mathbf{K}$ обратной решетки (поверхности кристалла параллельны атомным плоскостям). Направим ось x по вектору $\mathbf{K}$ и выберем в качестве начала отсчета одну из точек решетки Бравэ. Тогда мы можем грубо аппроксимировать потенциал полубесконечного кристалла выражением $V(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r})$, $x < a$; $V(\mathbf{r}) = 0$, $x > a$. Здесь $U(\mathbf{r})$ — периодический потенциал бесконечного кристалла. Расстояние a следует выбирать отдельно для каждой конкретной задачи, так чтобы получить потенциал $V(\mathbf{r})$, который более всего напоминает реальный потенциал вблизи поверхности. Оно может меняться от нуля до расстояния между атомными плоскостями в семействе плоскостей, параллельных поверхности.

Мы по-прежнему предполагаем, что фурье-компоненты $U_{\mathbf{K}}$ действительны. Однако, если мы хотим, чтобы наинизший уровень вне кристалла имел энергию, равную нулю, мы уже более не можем пренебрегать нулевой фурье-компонентой U_0 внутри кристалла, как

[1]) См. работу Гудвина [3].

это мы делали в гл. 9. Сохранив компоненту U_0, мы сдвинем на эту величину все энергии уровней в кристалле, даваемые формулами гл. 9. Заметим, что для применимости методов гл. 9 компонента U_0 может и не быть малой в отличие от фурье-компонент $U_{\mathbf{K}}$ с векторами $\mathbf{K} \neq 0$.

Рассмотрим в бесконечном кристалле блоховский уровень с волновым вектором $\mathbf{k}$, который расположен поблизости от брэгговской плоскости, определяемой вектором $\mathbf{K}$, но вдали от других брэгговских плоскостей, так что в слабом периодическом потенциале волновая функция этого уровня есть линейная комбинация плоских волн с волновыми векторами $\mathbf{k}$ и $\mathbf{k} - \mathbf{K}$. В гл. 9 действительность вектора $\mathbf{k}$ требовалась лишь для выполнения граничных условий Борна—Кармана. В полубесконечном кристалле, однако, составляющая вектора $\mathbf{k}$, перпендикулярная поверхности кристалла, может и не быть действительной, требуется лишь, чтобы она давала волну, экспоненциально спадающую в отрицательном направлении оси x (в глубь металла). Снаружи металла блоховская функция должна быть сшита с решением уравнения Шредингера для свободного пространства, которое спадает в положительном направлении оси x (т. е. в направлении от металла). Таким образом, вне металла мы выбираем

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{-px + i\mathbf{k}_{||}\cdot\mathbf{r}}, \tag{18.33}$$

а внутри

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{qx + ik_0 x + i\mathbf{k}_{||}\cdot\mathbf{r}}(c_{\mathbf{k}} + c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} e^{-iKx}), \qquad x < a, \tag{18.34}$$

где $\mathbf{k}_{||}$ — составляющая вектора $\mathbf{k}$, параллельная поверхности, а коэффициенты в (18.34) определяются путем решения задачи на собственные значения (9.24) (с энергией $\mathscr{E}$, сдвинутой на постоянную величину U_0):

$$\begin{aligned} (\mathscr{E} - \mathscr{E}^0_{\mathbf{k}} - U_0)\, c_{\mathbf{k}} - U_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} &= 0, \\ -U_{\mathbf{K}} c_{\mathbf{k}} + (\mathscr{E} - \mathscr{E}^0_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} - U_0)\, c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}} &= 0. \end{aligned} \tag{18.35}$$

а) Покажите, что определяемые из уравнения (18.35) при $q \neq 0$ энергии будут действительны, если $k_0 = K/2$.

б) Покажите, что значения энергии при $k_0 = K/2$ описываются выражением

$$\mathscr{E} = \frac{\hbar^2}{2m}\left(k_{||}^2 + \frac{1}{4}K^2 - q^2\right) + U_0 \pm \sqrt{U_{\mathbf{K}}^2 - \left(\frac{\hbar^2}{2m} qK\right)^2}. \tag{18.36}$$

в) Покажите, что из непрерывности ψ и $\nabla\psi$ на поверхности следует условие

$$p + q = \frac{1}{2} K \operatorname{tg}\left(\frac{K}{2} a + \delta\right), \tag{18.37}$$

где

$$\frac{c_{\mathbf{k}}}{c_{\mathbf{k}-\mathbf{K}}} = e^{2i\delta}. \tag{18.38}$$

г) Рассматривая случай $a = 0$ и воспользовавшись тем, что снаружи металла

$$\mathscr{E} = \frac{\hbar^2}{2m}(k_{||}^2 - p^2), \tag{18.39}$$

покажите, что формулы (18.35) — (18.39) дают решение

$$q = -\frac{1}{4} K \frac{U_{\mathbf{K}}}{\mathscr{E}_0} \sin 2\delta, \tag{18.40}$$

где

$$\sec^2\delta = -\frac{(U_0 + U_{\mathbf{K}})}{\mathscr{E}_0}, \qquad \mathscr{E}_0 = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{K}{2}\right)^2. \tag{18.41}$$

(Заметим, что это решение существует, лишь когда U_0 и $U_{\mathbf{K}}$ отрицательны, а $|U_0| + |U_{\mathbf{K}}| > \mathscr{E}_0$.)

ЛИТЕРАТУРА

1. *Фоменко В. С.* Эмиссионные свойства материалов,—Киев: Наукова думка, 1970.
2. *Averbach R. S., Seidman D. N.*, Surface Science, **40**, 249 (1973).
3. *Goodwin E. T.*, Proc. Camb. Phil. Soc., 35, 205 (1935).
4*. *Тамм И. Е.*, Phys. Zs. Sowjetunion, 1932, т. 1, с. 733 (см. также *Тамм И. Е.* Собрание научных трудов. Т. 1.—М.: Наука, 1975, стр. 216); ЖЭТФ, 1933 т. 3, с. 34.

A

ВАЖНЕЙШИЕ ЧИСЛЕННЫЕ СООТНОШЕНИЯ ТЕОРИИ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В МЕТАЛЛЕ

Мы приводим здесь те результаты теории свободных электронов из гл. 1 и 2, которые полезны при численных оценках различных характеристик металлов. Использованы следующие значения фундаментальных постоянных [1]).

Заряд электрона	$e = 1{,}60219 \cdot 10^{-19}$ Кл = $= 4{,}80324 \cdot 10^{-10}$ ед. СГСЭ
Скорость света	$c = 2{,}997925 \cdot 10^{10}$ см/с
Постоянная Планка	$h = 6{,}6262 \cdot 10^{-27}$ эрг·с
	$h/2\pi = \hbar = 1{,}05459 \cdot 10^{-27}$ эрг·с
Масса электрона	$m = 9{,}1095 \cdot 10^{-28}$ г
Постоянная Больцмана	$k_B = 1{,}3807 \cdot 10^{-16}$ эрг/К $= 0{,}8617 \cdot 10^{-4}$ эВ/К
Боровский радиус	$\hbar^2/me^2 = a_0 = 0{,}529177$ Å
Ридберг	$e^2/2a_0 = 13{,}6058$ эВ
Электрон-вольт	1 эВ = $1{,}60219 \cdot 10^{-12}$ эрг = $= 1{,}1604 \cdot 10^4$ К

ИДЕАЛЬНЫЙ ФЕРМИ-ГАЗ

$$k_F = [3{,}63\text{Å}^{-1}] \cdot [r_s/a_0]^{-1}, \tag{2.23}$$

$$v_F = [4{,}20 \cdot 10^8 \text{ см/с}] \cdot [r_s/a_0]^{-1}, \tag{2.24}$$

$$\mathscr{E}_F = [50{,}1 \text{ эВ}] \cdot [r_s/a_0]^{-2}, \tag{2.26}$$

$$T_F = [58{,}2 \cdot 10^4 \text{К}] \cdot [r_s/a_0]^{-2}. \tag{2.33}$$

Значения величины r_s [формула (1.2)] для некоторых металлов приведены в табл. 1.1; численно они определяются соотношением

$$\frac{r_s}{a_0} = 5{,}44\,[n_{22}]^{-1/3},$$

а плотность электронов есть $n = n_{22} \cdot 10^{22}$ см$^{-3}$.

---

[1]) См. работу [1]. Значения указаны с гораздо большей точностью, чем это имеет смысл в расчетах по теории свободных электронов. Другие фундаментальные постоянные приведены на форзаце в конце книги.

ВРЕМЯ РЕЛАКСАЦИИ И ДЛИНА СВОБОДНОГО ПРОБЕГА

$$\tau = [2{,}2 \cdot 10^{-15}\ \text{с}] \cdot [(r_s/a_0)^3/\rho_\mu], \tag{1.8}$$
$$\ell = [92\,\text{Å}] \cdot [(r_s/a_0)^2/\rho_\mu]. \tag{2.91}$$

Через ρ_μ обозначено удельное сопротивление в микроомсантиметрах; его значения для некоторых металлов приведены в табл. 1.2.

ЦИКЛОТРОННАЯ ЧАСТОТА

$$\begin{aligned} \nu_c = \omega_c/2\pi &= 2{,}80H \cdot 10^6\ \text{Гц} \\ \hbar\omega_c &= 1{,}16H \cdot 10^{-8}\ \text{эВ} = \\ &= 1{,}34H \cdot 10^{-4}\ \text{К}, \end{aligned} \tag{1.22}$$

где $\omega_c = eH/mc$ [см. (1.18)] и H — магнитное поле в гауссах.

ПЛАЗМЕННАЯ ЧАСТОТА

$$\begin{aligned} \nu_p = \omega_p/2\pi &= [11{,}4 \cdot 10^{15}\ \text{Гц}] \cdot (r_s/a_0)^{-3/2}, \\ \hbar\omega_p &= [47{,}1\ \text{эВ}] \cdot (r_s/a_0)^{-3/2}. \end{aligned} \tag{1.40}$$

Здесь $\omega_p = [4\pi ne^2/m]^{1/2}$ [см. (1.38)].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Taylor B. N., Parker W. H., Langenberg D. N.*, Rev. Mod. Phys., 41, 375 (1969).

Б

ХИМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ[1])

Принято считать[2]), что для большой системы свободная энергия Гельмгольца единицы объема есть плавная функция плотности и температуры:

$$\lim_{\substack{N,\,V\to\infty \\ N/V\to n}} \frac{1}{V} F(N, V, T) = f(n, T) \tag{Б.1}$$

и при больших N и V с прекрасной точностью выполняется соотношение

$$F(N, V, T) = Vf(n, T). \tag{Б.2}$$

Поскольку [согласно (2.45)] химический потенциал определяется как

$$\mu = F(N+1, V, T) - F(N, V, T), \tag{Б.3}$$

то для большой системы имеем

$$\mu = V\left[f\left(\frac{N+1}{V}, T\right) - f\left(\frac{N}{V}, T\right)\right] = V\left[f\left(n+\frac{1}{V}, T\right) - f(n, T)\right], \xrightarrow[V\to\infty]{} \left(\frac{\partial f}{\partial n}\right)_T. \tag{Б.4}$$

Давление определяется выражением $P = -(\partial F/\partial V)_T$, которое с учетом соотношений (Б.2) и (Б.4) сводится к $P = -f + \mu n$. Поскольку $F = U - TS$, где U — внутренняя энергия, а S — энтропия, отсюда следует, что химический потенциал равен термодинамическому потенциалу Гиббса, приходящемуся на одну частицу

$$\mu = G/N, \qquad G = U - TS + PV. \tag{Б.5}$$

Так как $T = (\partial u/\partial s)_n$ [где плотность энергии $u = U/V$ и плотность энтропии $s = S/V$ определяются так же, как плотность f свободной энергии (Б.1)], из (Б.4) следует, что μ можно записать в виде

$$\mu = \left(\frac{\partial u}{\partial n}\right)_s, \tag{Б.6}$$

или

$$\mu = -T\left(\frac{\partial s}{\partial n}\right)_u. \tag{Б.7}$$

ЛИТЕРАТУРА

1. *Lebowitz J. L., Lieb E. H.*, Phys. Rev. Lett., 22, 631 (1969).
2*. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика.— М.: Наука, 1976.

[1]) См. § 24 книги Ландау и Лифшица [2*]. — *Прим. перев.*
[2]) Во многих случаях это можно доказать. См., например, [1].

B

ЗОММЕРФЕЛЬДОВСКИЕ ИНТЕГРАЛЫ

Разложение Зоммерфельда применимо к интегралам вида

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\mathscr{E} H(\mathscr{E}) f(\mathscr{E}), \quad f(\mathscr{E}) = \frac{1}{e^{(\mathscr{E}-\mu)/k_B T}+1}, \tag{B.1}$$

где $H(\mathscr{E})$ обращается в нуль при $\mathscr{E} \to -\infty$ и растет не быстрее некоторой степени $\mathscr{E}$ при $\mathscr{E} \to +\infty$. Если ввести определение

$$K(\mathscr{E}) = \int_{-\infty}^{\mathscr{E}} H(\mathscr{E}')\, d\mathscr{E}', \tag{B.2}$$

так что

$$H(\mathscr{E}) = \frac{dK(\mathscr{E})}{d\mathscr{E}}, \tag{B.3}$$

то, выполнив в (B.1) интегрирование по частям [1]), получим

$$\int_{-\infty}^{\infty} H(\mathscr{E}) f(\mathscr{E})\, d\mathscr{E} = \int_{-\infty}^{\infty} K(\mathscr{E}) \left(-\frac{\partial f}{\partial \mathscr{E}}\right) d\mathscr{E}. \tag{B.4}$$

Поскольку функция f практически неотличима от нуля, когда $\mathscr{E}$ превышает μ более чем на несколько $k_B T$, и практически равна единице, когда $\mathscr{E}$ меньше μ более чем на несколько $k_B T$, производная от этой функции по $\mathscr{E}$ имеет существенную величину лишь в интервале шириной в несколько $k_B T$ вблизи μ. Если H не имеет особенностей и не меняется слишком быстро в окрестности $\mathscr{E} = \mu$, при вычислении интеграла (B.4) естественно разложить $K(\mathscr{E})$ в ряд Тейлора вблизи $\mathscr{E} = \mu$, считая, что важны лишь несколько первых членов разложения:

$$K(\mathscr{E}) = K(\mu) + \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{(\mathscr{E}-\mu)^n}{n!}\right] \left[\frac{d^n K(\mathscr{E})}{d\mathscr{E}^n}\right]_{\mathscr{E}=\mu} \tag{B.5}$$

После подстановки в (B.4) первое слагаемое дает просто $K(\mu)$, поскольку

$$\int_{-\infty}^{\infty} (-\partial f/\partial \mathscr{E})\, d\mathscr{E} = 1.$$

Кроме того, поскольку $\partial f/\partial \mathscr{E}$ — четная функция от $\mathscr{E} - \mu$, вклад в (B.4) дают только слагаемые с четным n в (B. 5). Тогда, выражая K через исходную

[1]) При $\mathscr{E} \to \infty$ проинтегрированное слагаемое обращается в нуль потому, что фермиевская функция стремится к нулю гораздо быстрее, чем возрастает K, а при $\mathscr{E} \to -\infty$ из-за того, что фермиевская функция стремится к единице, а величина K — к нулю.

функцию H с помощью (В.2), находим

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\mathscr{E} H(\mathscr{E}) f(\mathscr{E}) = \int_{-\infty}^{\mu} H(\mathscr{E})\, d\mathscr{E} + \sum_{n=1}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{(\mathscr{E}-\mu)^{2n}}{(2n)!} \left(-\frac{\partial f}{\partial \mathscr{E}}\right) d\mathscr{E}\, \frac{d^{2n-1}}{d\mathscr{E}^{2n-1}} H(\mathscr{E})|_{\mathscr{E}=\mu}. \tag{В.6}$$

Наконец, делая подстановку $(\mathscr{E}-\mu)/k_BT = x$, получаем

$$\int_{-\infty}^{\infty} H(\mathscr{E}) f(\mathscr{E})\, d\mathscr{E} = \int_{-\infty}^{\mu} H(\mathscr{E})\, d\mathscr{E} + \sum_{n=1}^{\infty} a_n (k_BT)^{2n} \frac{d^{2n-1}}{d\mathscr{E}^{2n-1}} H(\mathscr{E})|_{\mathscr{E}=\mu}, \tag{В.7}$$

где a_n — безразмерные числовые постоянные, определяемые выражением

$$a_n = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^{2n}}{(2n)!} \left(-\frac{d}{dx}\, \frac{1}{e^x+1}\right) dx. \tag{В.8}$$

Путем элементарных вычислений можно показать, что

$$a_n = 2\left(1 - \frac{1}{2^{2n}} + \frac{1}{3^{3n}} - \frac{1}{4^{2n}} + \frac{1}{5^{2n}} - \dots\right). \tag{В.9}$$

С помощью дзета-функции Римана $\zeta(n)$ этот результат записывают в виде

$$a_n = \left(2 - \frac{1}{2^{2(n-1)}}\right) \zeta(2n), \tag{В.10}$$

где

$$\zeta(n) = 1 + \frac{1}{2^n} + \frac{1}{3^n} + \frac{1}{4^n} + \dots\,. \tag{В.11}$$

Для первых нескольких n функция $\zeta(2n)$ имеет следующие значения [1]):

$$\zeta(2n) = 2^{2n-1} \frac{\pi^{2n}}{(2n)!} B_n, \tag{В.12}$$

где B_n называют числами Бернулли:

$$B_1 = \frac{1}{6}, \quad B_2 = \frac{1}{30}, \quad B_3 = \frac{1}{42}, \quad B_4 = \frac{1}{30}, \quad B_5 = \frac{5}{66}. \tag{В.13}$$

В физике металлов в большинстве практических расчетов обычно достаточно знать, что $\zeta(2) = \pi^2/6$; иногда используется значение $\zeta(4) = \pi^4/90$. Если все же понадобится продолжить разложение Зоммерфельда (2.70) для $n > 5$ [для чего потребуются значения B_n, не приведенные в (В.13)], то можно воспользоваться тем, что при $2n \geqslant 12$ для вычисления a_n с точностью до пяти знаков достаточно взять первые два члена в знакочередующемся ряду (В.9).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Jahnke E., Emde F.*, Tables of Functions, 4th ed., Dover, New York, 1945, p. 272. (Имеется перевод: *Янке Е., Эмде Ф.*, Таблицы функций с формулами и кривыми.— М.: Физматгиз, 1959.)

[1]) См., например, [1].

Г

РАЗЛОЖЕНИЕ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ПО ПЛОСКИМ ВОЛНАМ В СЛУЧАЕ НЕСКОЛЬКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Начнем с общего замечания, что плоские волны $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ образуют полный набор функций, по которому может быть разложена любая функция (удовлетворяющая определенным условиям регулярности) [1]. Если функция $f(\mathbf{r})$ имеет периодичность решетки Бравэ, т. е., если $f(\mathbf{r}+\mathbf{R}) = f(\mathbf{r})$ для любого $\mathbf{r}$ и всех $\mathbf{R}$ из решетки Бравэ, то в разложении могут присутствовать только плоские волны, обладающие периодичностью решетки Бравэ. Поскольку совокупность волновых векторов, отвечающих плоским волнам с периодичностью решетки, образует обратную решетку, разложение по плоским волнам для функции, периодичной в прямой решетке, имеет вид

$$\boxed{f(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} f_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}},} \tag{Г.1}$$

где суммирование ведется по всем векторам обратной решетки $\mathbf{K}$

Коэффициенты Фурье $f_{\mathbf{K}}$ определяются выражениями

$$\boxed{f_{\mathbf{K}} = \frac{1}{v}\int_C d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} f(\mathbf{r}).} \tag{Г.2}$$

Интегрирование проводится по любой (примитивной) элементарной ячейке C, а v — объем этой ячейки [2]. Это можно доказать, умножая (Г.1) на $e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}/v$ и интегрируя по ячейке C, если нам удастся предварительно установить [3], что

$$\int_C d\mathbf{r} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} = 0 \tag{Г.3}$$

для любого отличного от нуля вектора $\mathbf{K}$ обратной решетки.

Чтобы получить соотношение (Г.3), заметим просто, что, поскольку функция $e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}}$ имеет периодичность решетки (так как $\mathbf{K}$ — вектор обратной решетки), интеграл от нее по примитивной ячейке не зависит от выбора этой ячейки [4].

---

[1]) Мы не пытаемся здесь добиться математической строгости. В случае трех измерений математические тонкости не сложнее, чем в одномерном случае, ибо каждый раз мы можем считать, что функция зависит лишь от одной переменной. Нас интересуют здесь формальные правила и обозначения, позволяющие в наиболее сжатой форме записать основные формулы трехмерного разложения Фурье, а не их строгий вывод.

[2]) Выбор ячейки несуществен, поскольку подынтегральное выражение периодично. Интеграл от периодической функции по примитивной ячейке не зависит от выбора ячеек. В этом легко убедиться, вспомнив, что любую примитивную ячейку можно разбить на части и, перенеся их на векторы решетки Бравэ, получить из нее любую другую примитивную ячейку, а периодическая функция не меняется при трансляции на вектор решетки Бравэ.

[3]) Не стремясь к математической строгости, мы пренебрегаем возможными трудностями, связанными с изменением порядка интегрирования и суммирования.

[4]) См. выше примечание 2.

В частности, он не изменится, если мы перенесем примитивную ячейку C на вектор $\mathbf{d}$ (не обязательно совпадающий с вектором решетки Бравэ). Однако интеграл по смещенной ячейке C' можно записать как интеграл от $e^{i\mathbf{K}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{d})}$ по исходной ячейке. Поэтому

$$\int_{C} d\mathbf{r}\, e^{i\mathbf{K}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{d})} = \int_{C'} d\mathbf{r}\, e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} = \int_{C} d\mathbf{r}\, e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \tag{Г.4}$$

или

$$(e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{d}} - 1)\int_{C} d\mathbf{r}\, e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} = 0. \tag{Г.5}$$

Поскольку величина $(e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{d}} - 1)$ может обращаться в нуль при произвольном $\mathbf{d}$, лишь если обращается в нуль сам вектор $\mathbf{K}$, это доказывает формулу (Г.3) для отличного от нуля значения $\mathbf{K}$.

Формулы (Г.1) и (Г.2) используются в разных целях. Их можно применять непосредственно для функций в реальном пространстве с периодичностью решетки Бравэ кристалла, а также для функций в k-пространстве, которые имеют периодичность обратной решетки. В последнем случае, замечая, что обратной к обратной является прямая решетка и что объем примитивной ячейки обратной решетки равен $(2\pi)^3/v$, мы можем записать (Г.1) и (Г.2) в виде

$$\boxed{\phi(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} e^{+i\mathbf{R}\cdot\mathbf{k}}\phi_{\mathbf{R}}.} \tag{Г.6}$$

Здесь $\phi(\mathbf{k})$ — любая функция с периодичностью обратной решетки [$\phi(\mathbf{k}+\mathbf{K}) = \phi(\mathbf{k})$ для любых $\mathbf{k}$ и всех векторов $\mathbf{K}$ обратной решетки]; суммирование ведется по всем векторам прямой решетки и

$$\boxed{\phi_{\mathbf{R}} = v\int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} e^{-i\mathbf{R}\cdot\mathbf{k}}\phi(\mathbf{k}).} \tag{Г.7}$$

В последнем выражении v — объем примитивной ячейки в прямой решетке, а интегрирование проводится по любой примитивной ячейке обратной решетки (например, по первой зоне Бриллюэна).

Можно привести еще один важный пример применения формул (Г.1) и (Г.2). Рассмотрим функции в реальном пространстве, имеющие лишь периодичность, накладываемую граничными условиями Борна — Кармана [формула (8.22)]:

$$f(\mathbf{r} + N_i\mathbf{a}_i) = f(\mathbf{r}), \qquad i = 1, 2, 3. \tag{Г.8}$$

такие функции периодичны на очень большой (и нефизической) решетке Бравэ, которую порождает тройка основных векторов $N_i\mathbf{a}_i$, $i = 1, 2, 3$. Решетка, обратная к ней, имеет основные векторы $\mathbf{b}_i/N_i$, где $\mathbf{b}_i$ связаны с $\mathbf{a}_i$ соотношением (5.3). Вектор этой обратной решетки можно представить в виде

$$\mathbf{k} = \sum_{i=1}^{3} \frac{m_i}{N_i}\mathbf{b}_i, \quad m_i \text{ — целые числа.} \tag{Г.9}$$

Поскольку объем примитивной ячейки в случае периодичности Борна — Кармана равен объему V всего кристалла, формулы (Г.1) и (Г.2) принимают вид

$$\boxed{f(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}} \tag{Г.10}$$

для любой функции f, удовлетворяющей граничным условиям Борна — Кармана (Г.8). Суммирование в (Г.10) ведется по всем $\mathbf{k}$ вида (Г.9) и

$$\boxed{f_{\mathbf{k}} = \frac{1}{V} \int d\mathbf{r}\, e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} f(\mathbf{r});} \qquad (Г.11)$$

здесь интегрирование проводится по всему кристаллу. Отметим также аналог формулы (Г.3):

$$\int_V d\mathbf{r}\, e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = 0 \qquad (Г.12)$$

для любого отличного от нуля $\mathbf{k}$ вида (Г.9).

Д

СКОРОСТЬ И ЭФФЕКТИВНАЯ МАССА БЛОХОВСКИХ ЭЛЕКТРОНОВ

Производные $\partial \mathscr{E}_n/\partial k_i$ и $\partial^2 \mathscr{E}_n/\partial k_i \partial k_j$ можно найти, замечая, что они являются коэффициентами при линейном и квадратичном по $\mathbf{q}$ членах разложения:

$$\mathscr{E}_n(\mathbf{k}+\mathbf{q}) = \mathscr{E}_n(\mathbf{k}) + \sum_i \frac{\partial \mathscr{E}_n}{\partial k_i} q_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{\partial^2 \mathscr{E}_n}{\partial k_i \, \partial k_j} q_i q_j + O(q^3). \tag{Д.1}$$

Поскольку, однако $\mathscr{E}_n(\mathbf{k}+\mathbf{q})$ есть собственное значение оператора $H_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}$ [см. (8.48)], мы можем вычислить требуемые члены по теории возмущений, воспользовавшись тем, что

$$H_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} = H_{\mathbf{k}} + \frac{\hbar^2}{m} \mathbf{q} \cdot \left(\frac{1}{i} \nabla + \mathbf{k} \right) + \frac{\hbar^2}{2m} q^2. \tag{Д.2}$$

Теория возмущений утверждает, что, если $H = H_0 + V$ и нормированные собственные векторы, а также собственные значения оператора H_0 определяются уравнением

$$H_0 \psi_n = E_n^0 \psi_n, \tag{Д.3}$$

то с точностью до второго порядка по V оператор H имеет следующие собственные значения:

$$E_n = E_n^0 + \int d\mathbf{r} \psi_n^* V \psi_n + \sum_{n' \neq n} \frac{\left| \int d\mathbf{r} \psi_n^* V \psi_{n'} \right|^2}{E_n^0 - E_{n'}^0} + \ldots . \tag{Д.4}$$

Для расчета линейного по $\mathbf{q}$ члена мы должны оставить в (Д.2) лишь член первого порядка по $\mathbf{q}$ и подставить его в член первого порядка в (Д.4). В результате находим

$$\sum_i \frac{\partial \mathscr{E}_n}{\partial k_i} q_i = \sum_i \int d\mathbf{r} u_{n\mathbf{k}}^* \frac{\hbar^2}{m} \left(\frac{1}{i} \nabla + \mathbf{k} \right)_i q_i u_{n\mathbf{k}} \tag{Д.5}$$

(Здесь интегрирование ведется либо по одной примитивной ячейке, либо по всему кристаллу в зависимости от того, считаем ли мы нормировочный интеграл $\int d\mathbf{r} \, |u_{n\mathbf{k}}|^2$ равным единице при интегрировании по одной примитивной ячейке или же по всему кристаллу.) Следовательно,

$$\frac{\partial \mathscr{E}_n}{\partial \mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{m} \int d\mathbf{r} u_{n\mathbf{k}}^* \left(\frac{1}{i} \nabla + \mathbf{k} \right) u_{n\mathbf{k}}. \tag{Д.6}$$

Если выразить этот результат с помощью (8.3) через блоховские функции $\psi_{n\mathbf{k}}$, он приобретает вид

$$\boxed{\frac{\partial \mathscr{E}_n}{\partial \mathbf{k}} = \frac{\hbar^2}{m} \int d\mathbf{r} \psi_{n\mathbf{k}}^* \frac{1}{i} \nabla \psi_{n\mathbf{k}}.} \tag{Д.7}$$

Поскольку $(1/m)\,(\hbar/i)\,\nabla$ — оператор скорости [1]), мы доказали, что величина $(1/\hbar)\,(\partial\mathscr{E}_n(\mathbf{k})/\partial\mathbf{k})$ есть средняя скорость электрона на блоховском уровне, задаваемом номером зоны n и волновым вектором $\mathbf{k}$.

Чтобы вычислить $\partial^2\mathscr{E}_n/\partial k_i\partial k_j$, нам необходимо знать $\mathscr{E}_n(\mathbf{k}+\mathbf{q})$ с точностью до членов второго порядка по q. Уравнения (Д.2) и (Д.4) дают [2])

$$\sum_{ij}\frac{1}{2}\frac{\partial^2\mathscr{E}_n}{\partial k_i\,\partial k_j}\,q_iq_j=\frac{\hbar^2}{2m}\,q^2+\sum_{n'\neq n}\frac{\left|\int d\mathbf{r}u^*_{n\mathbf{k}}\frac{\hbar^2}{m}\,\mathbf{q}\cdot\left(\frac{1}{i}\,\nabla+\mathbf{k}\right)u_{n'\mathbf{k}}\right|^2}{\mathscr{E}_{n\mathbf{k}}-\mathscr{E}_{n'\mathbf{k}}}. \qquad (Д.8)$$

Используя вновь (8.3), мы можем выразить (Д.8) через блоховские функции

$$\sum_{ij}\frac{1}{2}\frac{\partial^2\mathscr{E}_n}{\partial k_i\,\partial k_j}\,q_iq_j=\frac{\hbar^2}{2m}\,q^2+\sum_{n'\neq n}\frac{\left|\langle n\mathbf{k}\,|\,\frac{\hbar^2}{mi}\,\mathbf{q}\cdot\nabla\,|\,n'\mathbf{k}\rangle\right|^2}{\mathscr{E}_{n\mathbf{k}}-\mathscr{E}_{n'\mathbf{k}}}, \qquad (Д.9)$$

где введено обозначение

$$\int d\mathbf{r}\psi^*_{n\mathbf{k}}X\psi_{n'\mathbf{k}}=\langle n\mathbf{k}\,|\,X\,|\,n'\mathbf{k}\rangle. \qquad (Д.10)$$

Следовательно,

$$\boxed{\frac{\partial^2\mathscr{E}_n(\mathbf{k})}{\partial k_i\,\partial k_j}=\frac{\hbar^2}{m}\,\delta_{ij}+\left(\frac{\hbar^2}{m}\right)^2\times \\ \times\sum_{n'\neq n}\frac{\langle n\mathbf{k}\,|\,\frac{1}{i}\,\nabla_i\,|\,n'\mathbf{k}\rangle\langle n'\mathbf{k}\,|\,\frac{1}{i}\,\nabla_j\,|\,n\mathbf{k}\rangle+\langle n\mathbf{k}\,|\,\frac{1}{i}\,\nabla_j\,|\,n'\mathbf{k}\rangle\langle n'\mathbf{k}\,|\,\frac{1}{i}\,\nabla_i\,|\,n\mathbf{k}\rangle}{\mathscr{E}_n(\mathbf{k})-\mathscr{E}_{n'}(\mathbf{k})}.} \qquad (Д.11)$$

Величина справа в (Д.11) (умноженная на $1/\hbar^2$) есть обратный «тензор эффективной массы» (см. стр. 232), поэтому формулу (Д.11) часто называют «теоремой об эффективной массе».

---

[1]) Оператор скорости есть $\mathbf{v}=d\mathbf{r}/dt=(1/i\hbar)\,[\mathbf{r},\,H]=\mathbf{p}/m=\hbar\nabla/mi$.

[2]) Первое слагаемое справа в (Д.8) возникает при подстановке члена второго порядка из $H_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}$ [см. (Д.2)] в член первого порядка в формуле теории возмущений (Д.4). Второе слагаемое справа возникает при подстановке члена первого порядка из $H_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}$ в член второго порядка в формуле теории возмущений.

E

НЕКОТОРЫЕ ТОЖДЕСТВА, СВЯЗАННЫЕ С ФУРЬЕ-АНАЛИЗОМ ПЕРИОДИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Чтобы вывести формулы обращения Фурье, достаточно доказать тождество

$$\boxed{\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = N\delta_{\mathbf{k},0},} \tag{E.1}$$

в котором $\mathbf{R}$ пробегает N узлов решетки Бравэ

$$\mathbf{R} = \sum_{i=1}^{3} n_i \mathbf{a}_i, \quad 0 \leqslant n_i < N_i, \; N_1 N_2 N_3 = N, \tag{E.2}$$

а $\mathbf{k}$ есть любой вектор в первой зоне Бриллюэна, отвечающий граничным условиям Борна — Кармана для решетки из точек, определяемых соотношением (E.2).

Для доказательства этого тождества проще всего заметить, что, поскольку $\mathbf{k}$ отвечает периодическим граничным условиям Борна — Кармана, величина суммы в (E.1) не изменится, если каждый вектор $\mathbf{R}$ сместить на $\mathbf{R}_0$, где вектор $\mathbf{R}_0$ представляет собой любой вектор вида (E.2):

$$\sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}+\mathbf{R}_0)} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_0} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}. \tag{E.3}$$

Следовательно, сумма должна быть равна нулю, если только экспонента $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_0}$ не равна единице для всех $\mathbf{R}_0$ вида (E.2), т. е. для всех векторов $\mathbf{R}_0$ решетки Бравэ. Это возможно лишь в том случае, когда $\mathbf{k}$ — вектор обратной решетки. Но единственный вектор обратной решетки в первой зоне Бриллюэна есть $\mathbf{k} = 0$ [1]). Поэтому левая сторона равенства (E.1) действительно обращается в нуль при $\mathbf{k} \neq 0$ и тривиально равна N при $\mathbf{k} = 0$.

Приводим еще одно важное тождество, тесно связанное с предыдущим:

$$\boxed{\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = N\delta_{\mathbf{R},0},} \tag{E.4}$$

где $\mathbf{R}$ — любой вектор вида (E.2), а сумма по $\mathbf{k}$ берется по всем точкам в первой зоне Бриллюэна, отвечающим граничным условиям Борна — Кармана. Сумма в (E.4) теперь не меняется, если перенести каждый вектор $\mathbf{k}$ на один и тот же вектор $\mathbf{k}_0$, лежащий в первой зоне и отвечающий граничным условиям Борна — Кармана. Действительно, примитивную ячейку, получаемую путем смещения всей первой зоны на вектор $\mathbf{k}_0$, можно вновь вернуть в первую зону Бриллюэна, разбив ее на части и сместив их на подходящие векторы обратной решетки. Поскольку ни одно слагаемое вида $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}$ не изменится при сдвиге $\mathbf{k}$ на вектор

[1]) Если значения $\mathbf{k}$ не ограничены первой зоной, сумма в (E.1) будет равна нулю, когда $\mathbf{k}$ не совпадает ни с одним из векторов $\mathbf{K}$ обратной решетки, и равна N в противном случае.

обратной решетки, сумма по смещенной зоне тождественно равна сумме по исходной зоне Бриллюэна. Таким образом,

$$\sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = \sum_{\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{k}_0)\cdot\mathbf{R}} = e^{i\mathbf{k}_0\cdot\mathbf{R}} \sum_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}}; \tag{E.5}$$

следовательно, сумма слева в формуле (E.4) должна обращаться в нуль, если только экспонента $e^{i\mathbf{k}_0\cdot\mathbf{R}}$ не равна единице для всех векторов $\mathbf{k}_0$, отвечающих граничным условиям Борна — Кармана. Единственный вектор $\mathbf{R}$ вида (E.2), для которого это возможно, есть $\mathbf{R} = 0$. Но при $\mathbf{R} = 0$ сумма в (E.4) тривиально равна N.

Ж

ВАРИАЦИОННЫЙ ПРИНЦИП ДЛЯ УРАВНЕНИЯ ШРЕДИНГЕРА

Пусть ψ — дифференцируемые функции, удовлетворяющие условию Блоха с волновым вектором $\mathbf{k}$. Мы хотим показать, что функционал $E[\psi]$ [формула (11.17)] достигает стационарного значения лишь на тех функциях $\psi_{\mathbf{k}}$, которые удовлетворяют уравнению Шредингера:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi_{\mathbf{k}}+U(\mathbf{r})\,\psi_{\mathbf{k}}=\mathscr{E}_{\mathbf{k}}\psi_{\mathbf{k}}. \tag{Ж.1}$$

Мы имеем в виду следующее. Пусть функция ψ близка к одной из функций $\psi_{\mathbf{k}}$, так что

$$\psi=\psi_{\mathbf{k}}+\delta\psi, \tag{Ж.2}$$

где $\delta\psi$ — малая величина. Пусть функция ψ удовлетворяет условию Блоха с волновым вектором $\mathbf{k}$ и, следовательно, тому же условию удовлетворяет $\delta\psi$. Тогда

$$E[\psi]=E[\psi_{\mathbf{k}}]+O(\delta\psi)^2. \tag{Ж.3}$$

Чтобы упростить запись доказательства, введем определение

$$F[\phi,\,\chi]=\int d\mathbf{r}\left(\frac{\hbar^2}{2m}\nabla\phi^*\cdot\nabla\chi+U(\mathbf{r})\,\phi^*\chi\right) \tag{Ж.4}$$

и воспользуемся стандартным обозначением

$$(\phi,\,\chi)=\int d\mathbf{r}\,\phi^*\chi. \tag{Ж.5}$$

Заметим, что тогда $E[\psi]$ запишется в виде

$$E[\psi]=\frac{F[\psi,\,\psi]}{(\psi,\,\psi)}. \tag{Ж.6}$$

Вариационный принцип непосредственно следует из того, что для любой функции ϕ, удовлетворяющей условию Блоха с волновым вектором $\mathbf{k}$, выполняются соотношения

$$\begin{aligned}F[\phi,\,\psi_{\mathbf{k}}]&=\mathscr{E}_{\mathbf{k}}(\phi,\,\psi_{\mathbf{k}}),\\ F[\psi_{\mathbf{k}},\,\phi]&=\mathscr{E}_{\mathbf{k}}(\psi_{\mathbf{k}},\,\phi).\end{aligned} \tag{Ж.7}$$

Действительно, условие Блоха требует, чтобы подынтегральные выражения в соотношениях (Ж.7) имели периодичность решетки. Но тогда мы можем воспользоваться стандартными формулами интегрирования по частям из приложения И и сделать так, чтобы оба градиента действовали на функцию $\psi_{\mathbf{k}}$; после этого, учитывая, что $\psi_{\mathbf{k}}$ удовлетворяет уравнению Шредингера (Ж.1), мы сразу же получаем формулы (Ж.7).

Геперь можно написать

$$F[\psi, \psi] = F[\psi_k + \delta\psi, \psi_k + \delta\psi] =$$
$$= F[\psi_k, \psi_k] + F[\delta\psi, \psi_k] + F[\psi_k, \delta\psi] + O(\delta\psi)^2 =$$
$$= \mathscr{E}_k\{(\psi_k, \psi_k) + (\psi_k, \delta\psi) + (\delta\psi, \psi_k)\} + O(\delta\psi)^2. \qquad (Ж.8)$$

Кроме того,

$$(\psi, \psi) = (\psi_k, \psi_k) + (\psi_k, \delta\psi) + (\delta\psi, \psi_k) + O(\delta\psi)^2 \qquad (Ж.9)$$

Поделив (Ж.8) на (Ж.9), получим

$$E[\psi] = \frac{F[\psi, \psi]}{(\psi, \psi)} = \mathscr{E}_k + O(\delta\psi)^2, \qquad (Ж.10)$$

что и доказывает вариационный принцип. [Равенство $E[\psi_k] = \mathscr{E}_k$ следует из (Ж.10), если положить величину $\delta\psi$ равной нулю.]

Обратите внимание, что в приведенном выводе не требуется, чтобы функция ψ имела непрерывную первую производную.

3

ГАМИЛЬТОНОВА ФОРМУЛИРОВКА ПОЛУКЛАССИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ ДВИЖЕНИЯ И ТЕОРЕМА ЛИУВИЛЛЯ

Полуклассические уравнения движения (12.6а) и (12.6б) можно записать в канонической гамильтоновой форме:

$$\dot{\mathbf{r}} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}}, \qquad \dot{\mathbf{p}} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}}, \tag{3.1}$$

где гамильтониан для электронов в n-й зоне имеет вид

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \mathscr{E}_n\left(\frac{1}{\hbar}\left[\mathbf{p} + \frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)\right]\right) - e\phi(\mathbf{r}, t). \tag{3.2}$$

Поля выражаются через векторный и скалярный потенциал

$$\mathbf{H} = \nabla \times \mathbf{A}, \qquad \mathbf{E} = -\nabla\phi - \frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}, \tag{3.3}$$

и переменная $\mathbf{k}$, входящая в (12.6а) и (12.6б), определяется следующим образом:

$$\hbar\mathbf{k} = \mathbf{p} + \frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r}, t). \tag{3.4}$$

Проверка того, что уравнения (12.6а) и (12.6б) следуют из (3.1) — (3.4), является хотя и громоздким, но принципиально простым упражнением в дифференцировании (как и в случае свободных электронов).

Заметим, что канонический квазиимпульс (переменная, которая играет роль канонического импульса в гамильтоновой формулировке) не равен $\hbar\mathbf{k}$, а имеет вид [как это следует из (3.4)]

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k} - \frac{e}{c}\mathbf{A}(\mathbf{r}, t). \tag{3.5}$$

Поскольку полуклассические уравнения движения для каждой зоны имеют каноническую гамильтонову форму, теорема Лиувилля [1]) утверждает, что с течением времени области в шестимерном rp-пространстве могут претерпевать лишь такую эволюцию, которая сохраняет их объемы. Однако вектор $\hbar\,\mathbf{k}$ отличается от $\mathbf{p}$ лишь на добавочный вектор, который не зависит от $\mathbf{p}$, поэтому любая область в rp-пространстве имеет тот же объем, что и соответствующая область в rk-пространстве [2]). Это доказывает теорему Лиувилля в том виде, как она используется в гл. 12 и 13.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Symon K. R.*, Mechanics, 3rd ed., Addison-Wesley, Reading, Mass., 1971, p. 395.

---

[1]) Для ее доказательства требуется лишь, чтобы уравнения движения имели форму (3.1). См., например, учебник [1].

[2]) Формально — якобиан $\partial(\mathbf{r}, \mathbf{p})/\partial(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ равен единице.

ТЕОРЕМА ГРИНА ДЛЯ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ

Если как $u(\mathbf{r})$, так и $v(\mathbf{r})$ имеют периодичность решетки Бравэ [1]), то справедливы следующие тождества для интегралов по примитивной ячейке C:

$$\int_C d\mathbf{r} u \nabla v = -\int_C d\mathbf{r} v \nabla u, \tag{И.1}$$

$$\int_C d\mathbf{r} u \nabla^2 v = \int_C d\mathbf{r} v \nabla^2 u. \tag{И.2}$$

Докажем эти тождества.

Пусть $f(\mathbf{r})$ — любая функция с периодичностью решетки Бравэ. Поскольку C — примитивная ячейка, интеграл

$$I(\mathbf{r}') = \int_C d\mathbf{r} f(\mathbf{r}+\mathbf{r}') \tag{И.3}$$

не зависит от $\mathbf{r}'$. Поэтому, в частности,

$$\nabla' I(\mathbf{r}') = \int_C d\mathbf{r} \nabla' f(\mathbf{r}+\mathbf{r}') = \int_C d\mathbf{r} \nabla f(\mathbf{r}+\mathbf{r}') = 0, \tag{И.4}$$

$$\nabla'^2 I(\mathbf{r}') = \int_C d\mathbf{r} \nabla'^2 f(\mathbf{r}+\mathbf{r}') = \int_C d\mathbf{r} \nabla^2 f(\mathbf{r}+\mathbf{r}') = 0. \tag{И.5}$$

Вычисляя эти выражения при $\mathbf{r}'=0$, находим, что для любой периодической функции f справедливы соотношения

$$\int_C d\mathbf{r} \nabla f(\mathbf{r}) = 0, \tag{И.6}$$

$$\int_C d\mathbf{r} \nabla^2 f(\mathbf{r}) = 0. \tag{И.7}$$

Тождество (И.1) получается непосредственно из формулы (И.6), если применить ее к случаю $f = uv$. Чтобы доказать тождество (И.2), положим в (И.7) $f = uv$; тогда имеем

$$\int_C d\mathbf{r} (\nabla^2 u) v + \int_C d\mathbf{r} u (\nabla^2 v) + 2 \int_C d\mathbf{r} \nabla u \cdot \nabla v = 0. \tag{И.8}$$

К последнему слагаемому в (И.8) можно применить тождество (И.1), считая двумя периодическими функциями в (И.1) функцию v и различные компоненты градиента от v. Это дает

$$2 \int_C d\mathbf{r} \nabla u \cdot \nabla v = -2 \int_C d\mathbf{r} u \nabla^2 v, \tag{И.9}$$

и в результате равенство (И.8) переходит в (И.2).

[1]) Мы используем обозначения для реального пространства, хотя теорема, разумеется, справедлива и для периодических функций в k-пространстве.

К

УСЛОВИЯ ОТСУТСТВИЯ МЕЖЗОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В ОДНОРОДНОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ИЛИ МАГНИТНОМ ПОЛЯХ

Теория электрического и магнитного пробоев, лежащая в основе условий (12.8) и (12.9), довольно сложна. В этом приложении дано лишь самое грубое объяснение подобных условий.

В пределе исчезающе малого периодического потенциала электрический пробой имеет место всякий раз, когда волновой вектор электрона проходит через брэгговскую плоскость (стр. 222). Если периодический потенциал слаб, но не равен нулю, можно задаться вопросом, почему по-прежнему следует ожидать, что пробой будет происходить вблизи брэгговской плоскости и насколько сильным должен быть потенциал, чтобы такая возможность была исключена.

В случае слабого периодического потенциала зависимость $\mathscr{E}(\mathbf{k})$ имеет большую кривизну [1]) в точках вблизи брэгговских плоскостей (см., например, фиг. 9.3). В результате вблизи брэгговской плоскости небольшой разброс в значениях волнового вектора может приводить к большому разбросу в скоростях, поскольку

$$\Delta v(\mathbf{k}) = \frac{\partial v}{\partial \mathbf{k}} \cdot \Delta \mathbf{k} \approx \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\partial^2 \mathscr{E}}{\partial k^2} \right) \Delta k. \tag{К.1}$$

Чтобы полуклассическая картина сохраняла справедливость, неопределенность в скорости должна оставаться малой по сравнению с характерной скоростью электронов v_F. Это устанавливает верхний предел для Δk:

$$\Delta k \ll \frac{\hbar v_F}{\partial^2 \mathscr{E} / \partial k^2}. \tag{К.2}$$

Поскольку периодический потенциал слаб, мы можем оценить максимальное значение $\partial^2 \mathscr{E}/\partial k^2$, продифференцировав энергию (9.26) для почти свободных электронов вдоль направления нормали к брэгговской плоскости и взяв величину этой производной на самой плоскости:

$$\frac{\partial^2 \mathscr{E}}{\partial k^2} \approx \frac{(\hbar^2 \mathbf{K}/m)^2}{|U_{\mathbf{K}}|}. \tag{К.3}$$

Так как $\hbar K/m \approx v_F$, а $\mathscr{E}_{\text{gap}} \approx |U_{\mathbf{K}}|$ [см. формулу (9.27)], неравенство (К.2) принимает вид

$$\Delta k \ll \frac{\mathscr{E}_{\text{gap}}}{\hbar v_F}, \tag{К.4}$$

что определяет нижний предел неопределенности координаты электрона:

$$\Delta x \sim \frac{1}{\Delta k} \gg \frac{\hbar v_F}{\mathscr{E}_{\text{gap}}}. \tag{К.5}$$

---

[1]) То есть обладает большой второй производной. — *Прим. перев.*

Неопределенность координаты обусловливает неопределенность потенциальной энергии электрона во внешнем поле

$$e\Delta\phi = eE\Delta x \gg \frac{eE\hbar v_F}{\mathscr{E}_{\text{gap}}}. \qquad \text{(К.6)}$$

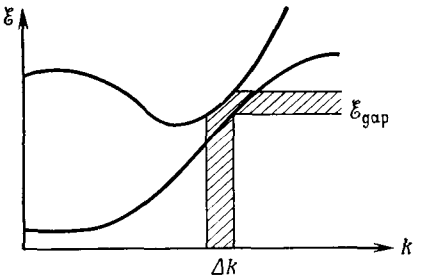
Когда неопределенность потенциальной энергии становится сравнимой с шириной запрещенной зоны, может происходить межзонный переход, не нарушающий закона сохранения энергии. Чтобы такой межзонный переход был невозможен, должно выполняться условие

$$\mathscr{E}_{\text{gap}} \gg \frac{eE\hbar v_F}{\mathscr{E}_{\text{gap}}}. \qquad \text{(К.7)}$$

Поскольку $\hbar v_F/a \approx \mathscr{E}_F$, где a — постоянная решетки, неравенство (К.7) можно представить также в виде

$$\frac{\mathscr{E}^2_{\text{gap}}}{\mathscr{E}_F} \gg eEa. \qquad \text{(К.8)}$$

Аналогичные приближенные оценки позволяют получить условие магнитного пробоя. Поскольку отобрать энергию от магнитного поля невозможно, для пробоя необходимо, чтобы неопределенность волнового вектора электрона была



Фиг. К.1. К рассмотрению магнитного пробоя.
Когда две зоны близки друг к другу, расстояние в k-пространстве между точками с одинаковой энергией равно примерно $\Delta k = \mathscr{E}_{\text{gap}}/|\partial\mathscr{E}/\partial\mathbf{k}|$. Здесь $\mathscr{E}_{\text{gap}}$ есть минимальное расстояние по вертикали между двумя зонами.

сравнима с расстоянием между точками с одинаковой энергией на двух различных полостях поверхности Ферми. В k-пространстве это расстояние имеет порядок $\mathscr{E}_{\text{gap}}/|\partial\mathscr{E}/\partial\mathbf{k}|$ (фиг. К.1), т. е. примерно $\mathscr{E}_{\text{gap}}/\hbar v_F$. Условие отсутствия пробоя поэтому таково:

$$\Delta k \ll \frac{\mathscr{E}_{\text{gap}}}{\hbar v_F}. \qquad \text{(К.9)}$$

На стр. 233 мы видели, что в магнитном поле полуклассическая орбита в реальном пространстве получается путем поворота орбиты в k-пространстве на 90° вокруг направления поля и изменения ее масштаба в отношении $\hbar c/eH$. Следовательно, из соотношения неопределенности

$$\Delta k_y\, \Delta y > 1 \qquad \text{(К.10)}$$

получаем в k-пространстве следующее соотношение:

$$\Delta k_y \Delta k_x > \frac{eH}{\hbar c}. \qquad \text{(К.11)}$$

Поэтому при наличии магнитного поля электрон невозможно локализовать в k-пространстве точнее, чем в области с размерами

$$\Delta k \approx \left(\frac{eH}{\hbar c}\right)^{1/2}. \tag{К.12}$$

В комбинации с неравенством (К.9) это означает, что в отсутствие пробоя должно выполняться условие

$$\left(\frac{eH}{\hbar c}\right)^{1/2} \ll \frac{\mathscr{E}_{\text{gap}}}{\hbar v_F}. \tag{К.13}$$

Считая $\mathscr{E}_F = {}^1/_2\, m v_F^2$, можно представить это условие в виде

$$\hbar\omega_c \ll \frac{\mathscr{E}_{\text{gap}}^2}{\mathscr{E}_F}. \tag{К.14}$$

Л

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Рассмотрим плоскую электромагнитную волну с угловой частотой ω, распространяющуюся вдоль оси z через среду с проводимостью $\sigma(\omega)$ и диэлектрической проницаемостью [1]) $\varepsilon^0(\omega)$. (Мы не касаемся сейчас случая магнитных сред и считаем, что магнитная проницаемость μ равна единице, т. е. в уравнениях Максвелла полагаем $\mathbf{B}$ равным $\mathbf{H}$.) Если определить $\mathbf{D}(z, \omega)$, $\mathbf{E}(z, \omega)$ и $\mathbf{j}(z, \omega)$ обычным образом:

$$\mathbf{j}(z, t) = \mathrm{Re}\,[\mathbf{j}(z, \omega)\, e^{-i\omega t}] \quad \text{и т. п.}, \tag{Л.1}$$

то электрическая индукция и плотность тока будут связаны с электрическим полем соотношениями

$$\mathbf{j}(z, \omega) = \sigma(\omega)\,\mathbf{E}(z, \omega); \quad \mathbf{D}(z, \omega) = \varepsilon^0(\omega)\,\mathbf{E}(z, \omega). \tag{Л.2}$$

ПРЕДПОЛОЖЕНИЕ О ЛОКАЛЬНОСТИ

Соотношения (Л.2) являются локальными, т. е., ток или индукция в данной точке полностью определяются величиной электрического поля в этой точке. Подобное предположение справедливо (см. стр. 31—32) при условии, что характерный масштаб пространственного изменения полей мал по сравнению со средней длиной свободного пробега электронов в среде. Рассчитав вначале поля в предположении о локальности, мы можем затем легко проверить выполнение этого предположения: оно оказывается справедливым для оптических частот.

ПРЕДПОЛОЖЕНИЕ ОБ ИЗОТРОПИИ

Для простоты предположим, что для рассматриваемой среды $\sigma_{ij}(\omega) = \sigma(\omega)\,\delta_{ij}$, $\varepsilon^0_{ij}(\omega) = \varepsilon^0(\omega)\,\delta_{ij}$, т. е. $\mathbf{D}$ и $\mathbf{j}$ параллельны $\mathbf{E}$. Это справедливо, например, для любого кристалла с кубической симметрией, а также для поликристаллических образцов. При изучении двоякопреломляющих кристаллов от такого предположения следует отказаться.

УСЛОВНЫЙ ХАРАКТЕР РАЗЛИЧИЯ МЕЖДУ $\varepsilon^0(\omega)$ и $\sigma(\omega)$

Диэлектрическая проницаемость и проводимость входят в выражения, описывающие оптические свойства твердого тела, лишь в следующей комбинации:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon^0(\omega) + \frac{4\pi i\sigma(\omega)}{\omega}. \tag{Л.3}$$

---

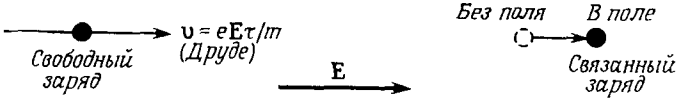
[1]) Мы пользуемся гауссовой системой, в которой диэлектрическая проницаемость в пустом пространстве равна единице; ε^0 обозначает диэлектрическую проницаемость среды.

Поэтому мы можем переопределить величину ε^0, добавив к ней любую функцию частоты, если одновременно соответствующим образом переопределим величину σ так, чтобы комбинация (Л.3) осталась неизменной:

$$\varepsilon^0(\omega) \to \varepsilon^0(\omega) + \delta\varepsilon(\omega), \quad \sigma(\omega) \to \sigma(\omega) - \frac{\omega}{4\pi i}\delta\varepsilon(\omega). \tag{Л.4}$$

Такая свобода выбора отражает неоднозначность физического определения величин ε^0 и σ, которые относятся к различным физическим процессам лишь в статическом случае,— величина σ описывает тогда «свободные заряды» (которые могут свободно передвигаться на любые расстояния под действием статического поля), а величина ε^0 описывает «связанные заряды» (которые привязаны к равновесным положениям и лишь смещаются к новым равновесным положениям при наличии статического поля; как показано на фиг. Л.1).

В случае переменных полей такое различие исчезает. Свободные заряды не уходят сколько-нибудь далеко, а колеблются взад и вперед с частотой поля, тогда



Фиг. Л.1. Реакция «свободного» и «связанного» зарядов на постоянное электрическое поле.
Свободный заряд продолжает двигаться все время, пока действует поле, а связанный заряд удерживается возвращающими его силами и может лишь сместиться в новое положение равновесия («поляризоваться»).

как связанные заряды уже не смещаются в новые равновесные положения, а также осциллируют с частотой поля.

Когда частота поля достаточно низка ($\omega \ll 1/\tau$), различие между связанным и свободным зарядом еще сохраняется, но по несколько иным причинам. Под действием внешнего поля изменение скорости свободных зарядов происходит в фазе с этим полем [т. е. $\sigma(\omega)$ — преимущественно действительная величина], тогда как изменение скорости связанных зарядов происходит в противофазе с полем [т. е. $\varepsilon^0(\omega)$ — преимущественно действительная величина]. На более высоких частотах даже это различие исчезает. Свободные заряды тогда могут двигаться почти в противофазе с полем [при оптических частотах в металлах проводимость $\sigma(\omega)$ почти чисто мнимая величина], а связанные заряды — реагировать на поле почти в фазе с ним (что имеет место в некоторых материалах при оптических частотах).

Поэтому на высоких частотах различие между свободными и связанными зарядами [а следовательно, между $\sigma(\omega)$ и $\varepsilon^0(\omega)$] является совершенно условным. При рассмотрении металлов обычно придерживаются двух правил.

1. Обозначение σ сохраняют для реакции электронов из частично заполненных зон (т. е. для электронов проводимости), а с помощью величины ε^0 описывают реакцию электронов в целиком заполненных зонах (например, электронов ионного остова) [1]).

2. Реакцию всех электронов (проводимости и ионного остова) включают в единую диэлектрическую проницаемость

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon^0(\omega) + \frac{4\pi i\sigma(\omega)}{\omega}, \tag{Л.5}$$

1) С точки зрения полуклассической теории, изложенной в гл. 12 и 13, заполненные зоны инертны и не реагируют на внешние поля. Однако при учете поправок к полуклассической теории возникает некоторая поляризация ионного остова.

где $\varepsilon(\omega)$ теперь содержит вклады в ток как от частично, так и от полностью заполненных зон. Подобное соглашение позволяет использовать в теории оптических явлений в металлах такие же обозначения, как и для диэлектриков, где заряды всегда считаются связанными.

КОЭФФИЦИЕНТ ОТРАЖЕНИЯ

Если плоская волна падает нормально из вакуума на среду с диэлектрической проницаемостью $\varepsilon(\omega)$ [определяемой соотношением (Л.5)], то коэффициент отражения r есть отношение отраженной мощности к полной мощности падающей волны и равен [1])

$$r = \frac{|E^r|^2}{|E^i|^2} = \left|\frac{1-\varkappa}{1+\varkappa}\right|^2 = \frac{(1-n)^2+k^2}{(1+n)^2+k^2}, \qquad (Л.6)$$

где $\varkappa = \sqrt{\varepsilon}$, $n = \operatorname{Re}\varkappa$, $k = \operatorname{Im}\varkappa$.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ $\varepsilon(\omega)$ ПО ИЗМЕРЕНИЯМ КОЭФФИЦИЕНТА ОТРАЖЕНИЯ

Чтобы определить n и k (а следовательно, и $\varepsilon = (n + ik)^2$) исходя из коэффициента отражения (Л.6), необходимо привлечь дополнительную информацию. При этом возможны два подхода:

1. Можно воспользоваться тем фактом, что n и k связаны соотношениями Крамерса — Кронига [2])

$$n(\omega) = 1 + P\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi}\frac{k(\omega')}{\omega'-\omega}, \quad k(\omega) = -P\int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi}\frac{n(\omega')-1}{\omega'-\omega}. \qquad (Л.7)$$

Используя любое из этих равенств и зная функцию $r(\omega)$ для *всех* частот, можно в принципе найти по отдельности значения $n(\omega)$ и $k(\omega)$. На практике численный анализ может оказаться довольно сложным. Недостатком метода является необходимость проведения измерений для большого числа частот, чтобы получить надежную экстраполяцию во всем частотном диапазоне, как того требуют соотношения (Л.7).

2. Можно воспользоваться обобщением результата (Л.6) на случай косого падения (см. [1]). Это дает второе выражение для коэффициента отражения при произвольном угле падения θ, в которое входят θ, $n(\omega)$, $k(\omega)$ и поляризация падающего излучения. Сравнивая его с измеренным коэффициентом отражения при угле θ, получают второе уравнение, в которое входят $n(\omega)$ и $k(\omega)$, после чего можно найти значения этих двух величин.

---

[1]) Вывод этого выражения можно найти почти во всех учебниках по электромагнетизму. См., например, книгу Ландау и Лифшица [1]. Величины E^i и E^r — амплитуды падающего и отраженного электрических полей. Значение квадратного корня в (Л.7) выбирают таким образом, чтобы величина n была неотрицательной.

[2]) См. книгу Ландау и Лифшица [1]. (Здесь символ P указывает на то, что интеграл берется в смысле главного значения.)

СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ ε И КОЭФФИЦИЕНТОМ МЕЖЗОННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ В МЕТАЛЛЕ

В металле поляризация остова обычно дает действительный вклад в ε^0, а из уравнения (Л.5) для мнимой части следует:

$$\operatorname{Im}\varepsilon = \frac{4\pi}{\omega}\operatorname{Re}\sigma. \tag{Л.8}$$

В полуклассической теории высокочастотная проводимость (13.34) имеет действительную составляющую лишь благодаря столкновениям. В отсутствие столкновений полуклассическая проводимость — чисто мнимая, а ε — чисто действительная величина, т. е. в металле не происходит диссипации электромагнитной энергии. Если, однако, воспользоваться поправкой к полуклассическому результату [см. (13.37)], то проводимость будет иметь действительную составляющую даже в отсутствие столкновений, и мы получаем [1])

$$\operatorname{Im}\varepsilon = \frac{4\pi^2 e^2}{\omega}\int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\sum_{nn'} D_{nn'}(\mathbf{k})\,\delta\left(\frac{\mathscr{E}_n(\mathbf{k})-\mathscr{E}_{n'}(\mathbf{k})}{\hbar}-\omega\right), \tag{Л.9}$$

где

$$D_{nn'}(\mathbf{k}) = \frac{f(\mathscr{E}_{n'}(\mathbf{k}))-f(\mathscr{E}_n(\mathbf{k}))}{\mathscr{E}_n(\mathbf{k})-\mathscr{E}_{n'}(\mathbf{k})}\,\frac{1}{3}\sum_i |\langle n\mathbf{k}\,|\,v_i\,|\,n'\mathbf{k}\rangle|^2. \tag{Л.10}$$

Величина $D_{nn'}(\mathbf{k})$ неотрицательна и (при $k_BT \ll \mathscr{E}_F$) пренебрежимо мала. Исключение составляет лишь случай, когда один из пары уровней $n\mathbf{k}$, $n'\mathbf{k}$ является занятым, а другой — пустым. Поэтому дополнительный вклад в действительную (соответствующую поглощению) часть проводимости возникает в том случае, когда величина $\hbar\omega$ равна разности энергий между двумя уровнями с одинаковым $\mathbf{k}$, один из которых занят, а второй пуст. Это и есть условие межзонного поглощения, к которому нас привели интуитивные рассуждения относительно фотонов (см. стр. 293).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.*, Электродинамика сплошных сред.—М.: Гостехиздат, 1957.

[1]) Мы ограничиваемся случаем металла с кубической симметрией. При расчетах следует принять, что частота в знаменателе выражения (13.37) имеет бесконечно малую положительную мнимую часть η, и воспользоваться тождеством

$$\lim_{\eta\to 0}\operatorname{Im}\frac{1}{x+i\eta} = -i\pi\delta(x).$$

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора перевода 5

7 Список основных монографий и курсов по физике твердого тела

Предисловие авторов к русскому изданию 9

Предисловие 10

Как пользоваться книгой 14

Глава 1. Теория металлов Друде 17

18 Основные предположения модели Друде
22 Статическая электропроводность металла
27 Эффект Холла и магнетосопротивление
31 Высокочастотная электропроводность металла
35 Теплопроводность металла
40 Задачи
42 Литература

Глава 2. Теория металлов Зоммерфельда 43

45 Свойства электронного газа в основном состоянии
53 Термодинамические свойства газа свободных электронов. Распределение Ферми — Дирака
56 Термодинамические свойства свободного электронного газа. Применение распределения Ферми — Дирака
63 Зоммерфельдовская теория проводимости в металлах
67 Задачи
69 Литература

Глава 3. Недостатки модели свободных электронов 70

70 Трудности модели свободных электронов
72 Обзор основных предположений

Глава 4. Кристаллические решетки 76

77 Решетка Бравэ
78 Бесконечные решетки и конечные кристаллы
79 Дальнейшие иллюстрации и важные примеры
82 Замечание о терминологии
83 Координационное число
83 Примитивная ячейка
84 Условная элементарная ячейка

85 Примитивная ячейка Вигнера — Зейтца
86 Кристаллическая структура. Решетка с базисом
87 Некоторые важные примеры кристаллических структур и решеток с базисом
93 Другие свойства кристаллических решеток
93 Задачи
94 Литература

Глава 5. Обратная решетка 95

95 Определение обратной решетки
96 Обратная решетка как решетка Бравэ
97 Решетка, обратная к обратной
97 Важные примеры
98 Объем элементарной ячейки обратной решетки
98 Первая зона Бриллюэна
99 Атомные плоскости
101 Индексы Миллера атомных плоскостей
102 Некоторые правила обозначения направлений
103 Задачи

Глава 6. Определение кристаллических структур с помощью дифракции рентгеновских лучей 104

105 Формулировка Брэгга условия дифракции рентгеновских лучей на кристалле
106 Формулировка Лауэ условия дифракции рентгеновских лучей на кристалле
108 Эквивалентность формулировок Брэгга и Лауэ
109 Экспериментальные методы, основанные на условии Лауэ
113 Дифракция на моноатомной решетке с базисом. Геометрический структурный фактор
116 Дифракция на полиатомном кристалле. Атомный форм-фактор
117 Задачи
118 Литература

Глава 7. Классификация решеток Бравэ и кристаллических структур 119

119 Классификация решеток Бравэ
127 Кристаллографические точечные группы и пространственные группы
134 Примеры среди химических элементов
136 Задачи
137 Литература

Глава 8. Уровни электрона в периодическом потенциале. Общие свойства 138

139 Периодический потенциал
140 Теорема Блоха
140 Первое доказательство теоремы Блоха
142 Граничное условие Борна — Кармана
143 Второе доказательство теоремы Блоха
145 Общие замечания о теореме Блоха
148 Поверхность Ферми

149 Плотность уровней
152 Задачи
156 Литература

Глава 9. Электроны в слабом периодическом потенциале 157

158 Общий подход к уравнению Шредингера в случае слабого потенциала
162 Энергетические уровни вблизи одной из брэгговских плоскостей
166 Энергетические зоны в одномерном случае
166 Кривые зависимости энергии от волнового вектора в трехмерном случае
167 Энергетическая щель
168 Зона Бриллюэна
173 Геометрический структурный фактор в моноатомных решетках с базисом
175 Роль спин-орбитальной связи в точках с высокой симметрией
175 Задачи
179 Литература

Глава 10. Метод сильной связи 180

182 Общая формулировка
186 Применение к случаю *s*-зоны, порождаемой одним атомным *s*-уровнем
188 Общие замечания о методе сильной связи
192 Функции Ваннье
193 Задачи
194 Литература

Глава 11. Другие методы расчета зонной структуры 195

197 Общие свойства волновых функций валентных зон
199 Метод ячеек
204 Метод присоединенных плоских волн (ППВ)
207 Метод гриновских функций Корринги, Кона и Ростокера (ККР)
209 Метод ортогонализованных плоских волн (ОПВ)
211 Псевдопотенциал
213 Комбинированные методы
214 Задачи
215 Литература

Глава 12. Полуклассическая модель динамики электронов 216

220 Описание полуклассической модели
221 Комментарии и ограничения
224 Следствия полуклассических уравнений движения
242 Задачи
244 Литература

Глава 13. Полуклассическая теория проводимости в металлах 245

246 Приближение времени релаксации
247 Вычисление неравновесной функции распределения

249 Упрощение неравновесной функции распределения в частных случаях
251 Статическая электропроводность
252 Высокочастотная электропроводность
254 Теплопроводность
257 Термо-э.д.с.
259 Другие термоэлектрические эффекты
260 Полуклассическая проводимость в постоянном магнитном поле
260 Задачи
263 Литература

Глава 14. Определение поверхности Ферми 264

265 Эффект де Гааза — ван Альфена
270 Свободные электроны в постоянном магнитном поле
271 Уровни блоховских электронов в постоянном магнитном поле
273 Происхождение осцилляций
275 Влияние спина электрона на осцилляции
275 Другие методы исследования поверхности Ферми
281 Задачи
282 Литература

Глава 15. Зонная структура отдельных металлов 283

283 Моновалентные металлы
298 Двухвалентные металлы
300 Трехвалентные металлы
304 Четырехвалентные металлы
304 Полуметаллы
306 Переходные металлы
308 Редкоземельные металлы
310 Сплавы
311 Задачи
312 Литература

Глава 16. За пределами τ-приближения 313

314 Механизмы рассеяния электронов
315 Вероятность рассеяния и время релаксации
316 Скорость изменения функции распределения за счет столкновений
318 Нахождение функции распределения. Уравнение Больцмана
320 Рассеяние на примесях
322 Закон Видемана — Франца
323 Правило Матиссена
324 Рассеяние в изотропных материалах
326 Задачи
328 Литература

Глава 17. За пределами приближения независимых электронов 329

331 Обмен. Приближение Хартри — Фока
333 Теория Хартри — Фока для свободных электронов
337 Экранировка (общая теория)
340 Теория экранировки Томаса — Ферми
342 Теория экранировки Линдхарда

343 Линдхардовское экранирование, зависящее от частоты
343 Приближение Хартри — Фока с учетом экранировки
344 Теория ферми-жидкости
345 Теория ферми-жидкости. Роль принципа Паули при электрон-электронном рассеянии вблизи энергии Ферми
348 Теория ферми-жидкости. Квазичастицы
349 Теория ферми-жидкости: f-функция
350 *Теория ферми-жидкости: основное, что следует запомнить*
351 Задачи
352 Литература

Глава 18. Поверхностные эффекты 353

354 Влияние поверхности на энергию связи электрона. Работа выхода
359 Контактная разность потенциалов
361 Измерение работы выхода путем измерения контактной разности потенциалов
362 Другие способы измерения работы выхода. Термоэлектронная эмиссия
364 Измеренные работы выхода для ряда металлов
364 Дифракция медленных электронов
366 Ионный микроскоп
366 Электронные поверхностные уровни
369 Задачи
370 Литература

Приложения 371

А. Важнейшие численные соотношения теории свободных электронов в металле 371

371 Идеальный ферми-газ
372 Время релаксации и длина свободного пробега
372 Циклотронная частота
372 Плазменная частота
372 Литература

Б. Химический потенциал 373

373 Литература

В. Зоммерфельдовские интегралы 374

375 Литература

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
385 Литература

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

390 Предположение о локальности
390 Предположение об изотропии
380 Условный характер различия между $\varepsilon^0(\omega)$ и $\sigma(\omega)$
392 Коэффициент отражения
392 Определение $\varepsilon(\omega)$ по измерениям коэффициента отражения
393 Соотношение между ε и коэффициентом межзонного поглощения в металле
393 Литература