

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

СФУ101

ВОПРОСЫ СОВРЕМЕННОЙ КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ
ЭЛЕКТРОННЫХ ПРОВОДНИКОВ

С. В. Вонсовский

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	290
2. Критерий металла и диэлектрика	292
3. Классическая и квантовая теория электронного «газа»	296
4. Одноэлектронная теория кристаллов	300
5. Общая многоэлектронная теория кристаллов	313
6. Метод вторичного квантования в применении к задаче кристалла	319
7. Обменная, полярная и экситонная многоэлектронные модели кристалла	326
8. Случай переходных элементов — модель взаимодействующих внешних и внутренних электронов	377
9. Заключение	384

Настоящая статья представляет собой критический обзор современной квантовомеханической теории кристаллических электронных проводников. В обзоре главное внимание уделено многоэлектронной трактовке задачи о кристалле, которая нашла своё развитие в работах советских физиков (Н. Н. Боголюбов, С. В. Тябликов, С. И. Пекар, С. В. Вонсовский и др.). В данное время квантовая теория кристаллов испытывает известный кризис в связи с тем, что наиболее распространённая одноэлектронная (так называемая «зонная») модель уже исчерпала свои возможности, и дальнейшее её применение к объяснению реальных свойств кристаллов приводит к трудностям принципиального характера. Причина этих трудностей лежит в основном упрощающем предположении этой модели — пренебрежении взаимодействием между электронами в кристалле. Забвение этого обстоятельства с неизбежностью приводит к качественно неправильным выводам теории. Абсолютизация выводов одноэлектронной теории, которая особенно характерна для американских и английских физиков (Слейтер, Ван-Флек, Мотт, Стонер и др.), является типичным примером познавательного источника

идеалистических извращений в науке, о которых предупреждал В. И. Ленин¹. Советская наука должна быть передовой и в этой области теоретической физики, указав пути дальнейшего развития квантовой теории кристаллов, переживающей в настоящий момент кризис своего развития.

1. ВВЕДЕНИЕ

Создание современной физической теории кристаллов представляет собой одну из задач квантовой механики многих микрочастиц. Теперь установлено, что основную, ведущую роль в самом образовании кристаллического (упорядоченного, конденсированного) состояния вещества играет электрическое взаимодействие между ядрами и электронами, из которых состоят все кристаллические тела. Другие из известных типов взаимодействий — магнитные, ядерные, гравитационные — играют второстепенную, подчинённую роль. Квантовомеханическое уравнение движения для рассматриваемой системы (гомеополярного кристалла) в обычном координатном представлении имеет вид

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n, \mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N), \quad (1,1)$$

где оператор энергии системы равен:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_{i=1}^N \Delta_{\mathbf{R}_i} - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^n \Delta_{\mathbf{r}_j} + V(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N, \mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_n). \quad (1,2)$$

Здесь первое и второе слагаемые суть операторы кинетической энергии ядер и электронов соответственно, а третье — оператор потенциальной энергии электрического взаимодействия всех N ядер и всех n электронов между собой. Решить такое общее уравнение точно или даже приближённо пока не удалось в силу вполне понятных математических трудностей. Главной причиной последних является «перепутывание» координат микрочастиц в функции V уравнения (1,2). Не удаётся также получить какие-нибудь сведения об общих свойствах решений уравнения (1,1), если не сделать никаких упрощающих предположений о виде функции V . Более того, некоторые авторы высказывают предположения, что квантовая механика в её современной нерелятивистской форме вообще не может «объяснить в настоящее время ни процесса образования кристалла, ни его периодической структуры»². Нам представляется, что такой вывод является по меньшей мере поспешным. Дело в том, что «критика» квантовой механики, приводящая к выводу о её неспособности объяснить существование кристалла, основана на анализе не общего уравнения (1,1), а приближённых уравнений, полученных по методу «самосогласованного» поля. С. В. Тябликов³ показал, что из уравнений квантовой механики, правда при упрощающих предположениях, можно получить периодические решения типа кристаллической решётки.

Несомненно, что пока нет ещё сколько-нибудь разработанной теории кристалла в целом. Обычно используют приближённое представление, что кристалл есть совокупность двух «автономных» систем — кристаллической решётки, в узлах которой расположены положительно заряженные ионы*), и системы коллективизированных в решётке электронов (бывших валентных и следующих за ними электронов изолированных атомов газа). Такое приближённое, по своей природе, разделение кристалла на две части может принести пользу в смысле познания реальных свойств вещества при условии, что это разделение не будет возведено в абсолют. Программа указанного приближения такова. Предполагается, что потенциальная энергия системы V в уравнении (1,2) может быть представлена в виде суммы трёх слагаемых:

$$V(R_1 \dots R_N, r_1 \dots r_n) = V_1(r_1 \dots r_n) + V_2(R_1 \dots R_N) + V_3(R_1 \dots R_N, r_1 \dots r_n), \quad (1,3)$$

где V_1 — потенциальная энергия взаимодействия между электронами, V_2 — потенциальная энергия взаимодействия между ионами и, наконец, V_3 — потенциальная энергия взаимодействия между электронами и ионами. Подставляя (1,3) в (1,2) и затем в волновое уравнение (1,1), ищем решение последнего в виде произведения

$$\Psi = \Psi_{эл}(r_1 \dots r_n; R_1 \dots R_N) \cdot \Psi_{ион}(R_1 \dots R_N), \quad (1,4)$$

где $\Psi_{эл}$ — волновая функция электронов, зависящая от координат ионов, как от параметров, а $\Psi_{ион}$ — волновая функция ионов. Такое приближённое решение (1,1) принято называть адиабатическим, ибо в каждый данный момент электронная система описывается такой волновой функцией, которая отвечает неподвижному распределению ионсв. Естественно, что подобное приближение законно только при рассмотрении таких явлений в кристалле, когда в силу большой разницы в массах между ионами и электронами последние движутся гораздо быстрее первых. Можно легко показать⁴, что с точностью до членов порядка $\frac{m}{M}$ получаем для парциальных функций электронсв и ионов два отдельных волновых уравнения — для определения стационарных состояний системы электронов:

$$\hat{H}' \Psi_{эл} = E_{эл}(R_1 \dots R_N) \Psi_{эл}, \quad (1,5)$$

*) Возможность такого разделения кристалла на решётку ионов и внешние электроны, а не на решётку ядер и совокупность всех электронов подсказывается наблюдениями характеристических рентгеновских спектров твёрдых тел, которые носят практически такой же линейчатый характер, как и спектры изолированных атомов газов. Этот опытный факт указывает, что внутренние слои электронной оболочки изолированных атомов при их объединении в кристалл в значительной степени сохраняются, вследствие чего и можно говорить об ионной решётке.

где энергия системы электронов $E_{эл}$ является функцией параметров — координат ядер, а

$$\hat{H}' = \hat{H} - \frac{\hbar^2}{2M} \sum_{i=1}^N \Delta_{R_i},$$

и для ионов:

$$\frac{\hbar^2}{2M} \sum_{i=1}^N \Delta_{R_i} \Psi_{\text{ион}} + E_{эл}(\mathbf{R}_1 \dots \mathbf{R}_N) \Psi_{\text{ион}} = -E \Psi_{\text{ион}}. \quad (1,6)$$

Отсюда видно, что электронная энергия $E_{эл}$ в волновом уравнении для ионов играет роль потенциальной энергии, а E — полная энергия системы.

Адиабатическое приближение позволяет отдельно рассматривать электронные и ионные задачи в теории кристаллов. Однако необходимо всегда помнить о приближенном характере этого разделения реального кристалла на две подсистемы и специально обосновывать возможность применения этого приближения в каждом конкретном случае.

Взаимодействие между системой электронов и ионов в первом приближении можно рассматривать как малое возмущение. В частности, в кинетических задачах (электропроводность, теплопроводность и т. п.) это возмущение учитывают как причину переходов обоих взаимодействующих систем между их нулевыми стационарными состояниями (столкновения электронов и фононов и т. п.).

В настоящем обзоре нас больше всего будут интересовать вопросы, связанные со свойствами электронной части кристалла, и только в конце мы кратко остановимся на второй стороне проблемы кристалла (см. раздел 9).

Прежде чем обратиться к общей квантовомеханической трактовке электронной системы в кристалле, остановимся на вопросах классификации различных типов кристаллических электронных проводников (раздел 2), а также на критическом рассмотрении простейших моделей этих кристаллов — модели электронного «газа» (раздел 3) и одноэлектронной, так называемой «зонной» квантовой теории (раздел 4). Далее излагается основная тема обзора — многоэлектронная теория кристаллов (разделы 5—8).

2. КРИТЕРИЙ МЕТАЛЛА И ДИЭЛЕКТРИКА

При всякой попытке построения теории электронных проводников вполне естественно возникает вопрос, можно ли указать один или несколько физических признаков, которые позволили бы провести однозначную классификацию рассматриваемого типа кристаллов. Анализ опытного материала показывает, что существует физический критерий, который позволяет разделить электронные

проводники на два класса — металлы и полупроводники (диэлектрики). Следует с самого начала подчеркнуть, что одно и то же вещество при различных условиях (температуры, давления, состояния кристаллической решётки и т. п.) может быть то металлом, то неметаллом, поэтому правильнее говорить не о металле (как веществе определённого химического состава), а о металлическом состоянии различных веществ.

Для установления основного физического признака металла обратимся к электрическим свойствам электронных проводников, точнее, к анализу их поведения во внешнем постоянном электрическом поле. Из опыта известно, что среди электронных проводников металлы обладают наибольшими значениями удельной электропроводности. Однако простое указание на величину абсолютных значений электропроводности не может ещё явиться отчётливым критерием для разделения электронных проводников на качественно различные группы. Для этого следует обратиться к рассмотрению температурной зависимости электропроводности этих веществ в области достаточно низких температур (вблизи 0°K). Здесь совершенно отчётливо можно указать два типа различных закономерностей, а именно: у веществ, причисляемых к неметаллам, электросопротивление при стремлении температуры к 0°K всегда растёт, стремясь в пределе к бесконечно большой величине. Наоборот, у металлов при температуре, близкой к 0°K , всегда обнаруживается резкое падение электросопротивления ρ . При этом, чем чище металл, тем к меньшему значению сопротивления приводит экстраполяция кривой $\rho(T)$ при $T \rightarrow 0^\circ \text{K}$. Отношение абсолютных величин электросопротивлений типичных металлов при 273°K и 1°K может достигать значений порядка 10^6 . Эти факты позволяют выбрать в качестве физического критерия металла и диэлектрика температурный ход электросопротивления при низких температурах.

Физически процесс прохождения тока через кристалл заключается в том, что часть его электронов (электроны проводимости) под действием внешнего электрического поля приобретает упорядоченное движение по отношению к кристаллу в целом. Поэтому приведённый выше критерий можно сформулировать так: в металлах уже при низких температурах имеются электроны проводимости, в неметаллах при низких температурах эти электроны практически отсутствуют, а с повышением температуры они хотя и появляются, но в незначительных количествах. Иначе говоря, характерным признаком металлического состояния вещества является то, что при нём минимуму энергии (0°K) кристалла соответствует наличие электронов проводимости, тогда как в полупроводниках и изоляторах этих электронов при минимуме энергии нет.

Вся совокупность теоретических и опытных данных о твёрдых телах приводит к заключению, что этот признак можно

действительно рассматривать как основной признак электронных проводников. Поэтому, например, для металла все его физические свойства в том или ином виде связаны с наличием в нём электронов проводимости. Более глубокий смысл, вкладываемый в это утверждение современной теорией, будет ясен из дальнейшего.

Вопрос о числе электронов проводимости нельзя разрешить без детального рассмотрения задачи о движении электронов в кристаллической решётке. Качественно можно считать, что в металле это число не является исчезающе малым по сравнению с числом узлов решётки, а в диэлектриках или полупроводниках, по крайней мере при низких температурах, число электронов проводимости мало. Весьма наглядной иллюстрацией этого предположения может служить тот факт, что большинство химических элементов, обладающих в твёрдом и жидком состояниях металлическими свойствами, принадлежит к первым группам периодической системы Д. И. Менделеева, т. е. имеет некоторое число валентных электронов; в то же время инертные газы и галоиды все без исключения во всех агрегатных состояниях являются диэлектриками. Поэтому разумно предположить, что именно внешние — валентные электроны играют роль электронов проводимости в твёрдом и жидком состояниях и что по порядку величины плотность этих электронов равна числу узлов решётки в единице объёма кристалла. Однако следует подчеркнуть, что большое значение электропроводности не может служить однозначным указанием на большее число электронов проводимости. Электроны эти могут обладать различной эффективной массой в силу взаимодействия с решёткой и между собой, а поэтому и различной подвижностью. Таким образом, казалось бы простой, вопрос о числе электронов проводимости приобретает сложный характер и требует для своего разрешения разработки гораздо более точной теории.

Для получения более отчётливого представления о свойствах электронов проводимости напомним, какое влияние оказывает внешнее постоянное электрическое поле на движение электронов в двух более простых и, в известном смысле, предельных случаях, а именно: в случае свободного электрона и электрона в изолированном атоме.

В случае свободного электрона поле, рассматриваемое как малое возмущение, вызывает непрерывное нарастание слагающей импульса вдоль поля. Электрон непрерывно увеличивает свою энергию в исходном непрерывном спектре*).

В изолированном атоме электрон находится в сильном электростатическом поле ядра (10^7 — 10^8 в/см), поэтому характер влияния внешнего поля существенно зависит от соотношения

*) При точном решении этой задачи, конечно, ни о каких «переходах нет и речи» 5.

величин этого поля и внутреннего поля атома. Опыт показывает, что в случае слабых внешних полей ($\leq 10^7$ в/см), которые нас в данном случае только и интересуют, в изолированных атомах не происходит нарастающих со временем изменений. Электроны атома остаются в стационарных состояниях, мало отличающихся от невозмущённых состояний.

Легко понять физическую причину такого действия постоянного поля на электрон в атоме. Из квантовой механики известно, что при взаимодействии каких-либо двух систем только такие переходы могут приводить к нарастающим со временем изменениям, при которых сумма энергий обеих систем не меняется. Постоянное электрическое поле, которое можно рассматривать как предел переменного поля с частотой $\omega \rightarrow 0$, способно передавать электрону энергию лишь «классическим» путём, т. е. бесконечно малыми порциями ($\hbar\omega \rightarrow 0$); поэтому под его влиянием могут происходить переходы только между бесконечно близкими состояниями. Отсюда ясно, что необходимым условием появления ускоряющего эффекта поля, как это наблюдается для свободного электрона, является существование непрерывного энергетического спектра. Атомные электроны имеют дискретный спектр, и поэтому ускоряющий эффект для них отсутствует. Внутриатомный электрон может принять участие в токе, лишь будучи вырван из атома, но в силу устойчивости атома его ионизация всегда требует затраты конечной порции энергии (электростатическая энергия, которую получает электрон от поля $F_{\text{внеш}}$, ускоряясь на отрезке порядка атомных размеров a_0 , равная $eF_{\text{внеш}} a_0$, в полях рассматриваемой величины всегда меньше энергии ионизации).

Для того чтобы выяснить, к какому из рассмотренных случаев ближе поведение электронов проводимости, обратимся прежде всего к опытным фактам. Рассмотрим металлическую проволоку, к концам которой приложена постоянная разность потенциалов. Поместим проволоку в термостат, чтобы температура её, несмотря на выделение тепла Ленца, всё время поддерживалась постоянной. При этих условиях состояние проволоки не меняется со временем (если и есть какие-либо изменения, то они носят быстропеременный характер и поэтому макроскопически не обнаруживаются), т. е. проволока в целом находится в стационарном состоянии. При этом, однако, через неё проходит ток, который появляется уже при сколь угодно слабом поле и во всей области применимости закона Ома зависит от поля линейно. Таким образом, свойства электронов проводимости в смысле ускоряющего действия поля представляют собой нечто среднее между свойствами свободных электронов, с одной стороны, и внутриатомных электронов, с другой. При $F_{\text{внеш}} = 0$ стационарному состоянию проволоки соответствует ток, равный нулю. Итак, электроны проводимости отличаются от электронов катодного пучка в вакууме тем, что

они и после включения поля продолжают находиться в каком-то стационарном состоянии, а не подвергаются неограниченному ускорению.

Таким образом, можно прийти к выводу, что в металле в непосредственной близости к наименьшему энергетическому состоянию электронов проводимости, лишённому тока, существуют другие возможные состояния с током, отличным от нуля. Достаточно приложить к металлу бесконечно слабое внешнее поле, чтобы он перешёл в одно из этих «токовых» состояний. Отсюда сразу вытекает, что в отсутствие внешнего поля каждый электрон проводимости не локализован около какого-нибудь определённого узла решётки кристалла, иначе слабое поле не смогло бы заставить его принять участие в токе, проходящем через металл в целом.

Из простого анализа опытных фактов нельзя получить более конкретных высказываний о свойствах электронов проводимости. Прежде чем перейти к изложению строгой квантовой теории электронных проводников, напомним более ранние этапы в развитии теории металлов. Такой исторический экскурс поможет легче понять содержание современного состояния теории.

3. КЛАССИЧЕСКАЯ И КВАНТОВАЯ ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОННОГО «ГАЗА»

а) Классическая теория. Простейшее объяснение явлений, связанных с электропроводностью металлов, можно получить, введя представление о так называемом электронном газе. Это представление сыграло большую роль в развитии атомной теории электронных проводников, и в определённой форме ряд выводов, полученных с помощью этого представления, сохранил своё значение и по сей день. Мы остановимся именно на этих выводах, опустив всё, что имеет лишь исторический интерес.

Если вернуться к примеру, рассмотренному в конце раздела 2, и вспомнить, что тепло Ленца выделяется равномерно по всему объёму проволоки, то станет ясно, что электроны проводимости металла отдают накопленную в поле энергию решётке не в конце интервала действия ускоряющего поля, как, например, на антикатоде рязрядной трубки со свободными электронами, а на более мелких интервалах. Поэтому можно сказать, что электроны проводимости получают конечную добавочную энергию даже при бесконечном увеличении длины проволоки. Классическая электронная теория объясняет это тем, что каждый электрон проводимости большую часть времени ведёт себя (в смысле ускорения в поле) полностью подобно свободному электрону, т. е. его скорость растёт линейно с полем. Процессы же передачи накопленной в поле энергии решётке кристалла представляют собой

отдельные сравнительно кратковременные акты. Иначе говоря, конечное значение электропроводности металлов обусловлено тем, что электронам проводимости приписывается некоторое среднее время свободного пробега τ , аналогичное тому, какое имеют молекулы обычных газов. Это предположение даёт возможность применить для исследования поведения электронов проводимости весь аппарат кинетической теории газов. Ясно, что в отсутствие внешнего поля в силу хаотичности теплового движения стационарное состояние электронов проводимости лишено результирующего тока. Однако в непосредственной близости к этому состоянию примыкают состояния с током, которые и реализуются в присутствии внешнего поля.

Здесь введены два существенных предположения. В о-п-е-р-в-ы-х, допускается, что при прохождении тока через металл, можно рассматривать поведение каждого электрона проводимости в отдельности. В действительности электроны сильно взаимодействуют друг с другом, а также с ионами узлов кристаллической решётки, поэтому такое индивидуальное рассмотрение их, строго говоря, незаконно. Необходимо рассматривать весь коллектив взаимодействующих электронов в целом. Во-в-т-о-р-ы-х, принимается, что столкновения электронов проводимости с ионами решётки кратковременны, т. е. время удара гораздо меньше времени свободного пробега ($t_{\text{удар}} \ll \tau$).

Ниже будет показано, что эти упрощённые, но вполне естественные предположения, в известном смысле, сохраняются и в строгой теории. Это и позволяет до сих пор пользоваться для первой ориентировки в теории металлов моделью электронного газа.

Модель электронного газа даёт возможность получить и количественную оценку тех свойств электронов проводимости, которые отличают их от электронов изолированных атомов. Такой величиной прежде всего является среднее время свободного пробега. Для его оценки вспомним формулу, которую даёт классическая теория электронного газа для удельной электропроводности σ металла

$$\sigma = \frac{ne^2}{2m} \tau, \quad (3,1)$$

n — плотность электронов проводимости. Следует отметить, что при выводе формулы (3,1) получается линейная связь между полем и плотностью тока, что явилось первым теоретическим выводом закона Ома. Кроме того, если вывести закон Ленца для количества тепла, выделяющегося в единице объёма проводника с током, то получается такое же выражение для σ , как и в (3,1). Уже одно это совпадение указывает, что данная модель, несмотря на её явную грубость, отражает некоторые свойства реальных металлов.

Для того чтобы из выражения (3,1) получить оценку $\bar{\tau}$, необходимо сделать какие-то предположения о плотности электронов проводимости и их массе. Не вдаваясь пока в глубокий анализ, примем, что число n имеет порядок числа узлов решётки в см^3 , т. е. $\sim 10^{23} \text{ см}^{-3}$, а m — равна массе свободного электрона $\sim 10^{-28} \text{ г}$ (e — элементарный заряд электрона, равный $4 \cdot 10^{-10} \text{ CGSE}$). Тогда, например, для случая чистого золота получим такие значения для времени $\bar{\tau}$ при различных температурах:

$T^\circ\text{K}$	273,2	90,1	20,4	11,1	4,2
$\bar{\tau}$ сек.	$5,9 \cdot 10^{-14}$	$2,2 \cdot 10^{-13}$	$9,8 \cdot 10^{-12}$	$1,4 \cdot 10^{-10}$	$6 \cdot 10^{-9}$

Такого порядка цифры получаются и для других металлов. Чтобы иметь представление о том, каким образом рассматриваемые здесь свойства электронов проводимости меняются при переходе из газообразного состояния в кристаллическое, сравним значения $\bar{\tau}$ со средней продолжительностью атомных периодов для изолированных атомных систем. Эти периоды составляют $\sim 10^{-15} \text{ сек.}$ Из приведённой таблицы видно, что ускоряющее действие поля на электрон в металле измеряется временами совершенно иного порядка величины. Даже при комнатных температурах $\bar{\tau}$ больше чем 10^{-15} сек. почти в сто раз. При низких температурах $\bar{\tau}$ превышает атомные периоды в миллионы раз. Такая большая величина времени свободного пробега и является конкретным выражением того факта, что электроны проводимости в отличие от атомных электронов не локализованы около определённых узлов решётки.

Любопытно отметить, что этот фундаментальный вывод о «свободе» электронов проводимости в рамках классической модели являлся своего рода трудностью. С точки зрения грубых классических представлений было бы естественным предполагать, что длина свободного пробега электрона в решётке (её можно получить простым перемножением времени свободного пробега на среднюю тепловую скорость электронов) должна быть порядка постоянной решётки. Приведённые же выше оценки дают для средней длины пробега значения, в сотни раз большие постоянной решётки при комнатных температурах, а при низких температурах получают макроскопические значения ($\sim 10^{-2} \text{ см.}$).

Классическая теория электронного газа приводила и к другим трудностям. Объяснив удовлетворительно правило Видемана-Франца, она не в состоянии была дать согласующихся с опытом температурных зависимостей кинетических коэффициентов (электропроводности и теплопроводности), особенно при низких температурах; наиболее же резким противоречием с опытом явилась хорошо известная «катастрофа» с теплоёмкостью.

Эти трудности указывали на принципиальные неточности модели и не позволяли считать эту модель пригодной для количественных расчётов.

б) Квантовая теория. «Катастрофа» с теплоёмкостью подорвала доверие к представлению о «газе» электронов проводимости и вообще к электронной теории металлов. Началом разрешения этих трудностей явилась известная теория Я. И. Френкеля⁶ о «блуждающих» электронах. При сближении атомов в процессе конденсации средние расстояния между ядрами делаются того же порядка, или даже меньше, чем диаметр вытянутых «орбит» валентных электронов. Поэтому в кристалле такие электроны уже не могут оставаться прочно привязанными к одному ядру. Появляется большая вероятность того, что электрон может переходить от одного узла к другому. Таким образом, по Френкелю, все валентные электроны при конденсации металлического пара превращаются самопроизвольно в «блуждающие» электроны, которые он и отождествил с электронами проводимости. «Блуждающий» электрон проводимости как бы становится принадлежностью всего кристалла в целом. Френкель показал на основании теоремы вириала, что скорость этих блуждающих электронов должна быть порядка скорости валентных электронов на орбитах изолированных атомов, т. е. $\sim 10^8$ см/сек. Френкелю, далее, удалось получить все положительные результаты модели электронного газа (выражения для электропроводности, теплопроводности, правило Видемана-Франца и др.). Важнейшим преимуществом теории блуждающих электронов перед классической теорией электронного газа явилось, однако, то, что в ней автоматически ликвидировалась трудность с теплоёмкостью. Блуждающие электроны не участвуют активно в тепловом движении, и поэтому они не влияют заметным образом на теплоёмкость кристалла (по крайней мере при не очень высоких температурах, когда эффект «ионизации» отсутствует). Далее, в этой модели была установлена прямая связь между электронами проводимости и квантовым строением атома, правда, в рамках старой квантовой теории.

Недостатком теории блуждающих электронов являлось то, что она не могла дать количественного объяснения большой величины среднего времени свободного пробега при низких температурах, так как не учитывала квантовой природы электронов. Она не могла также объяснить, почему одни кристаллы являются металлами, а другие — изоляторами.

Дальнейшее развитие теории пошло по двум путям. Прежде всего было принято во внимание, что электроны подчиняются не классической, а квантовой антисимметричной статистике. На этой основе Зоммерфельд⁷ развил квантовую теорию электронного газа. Эта теория сохранила все положительные результаты классической модели, но вместе с тем устранила трудность с теплоёмкостью.

Высокое вырождение плотного газа электронов проводимости приводит к тому, что доля термически активных электронов определяется величиной отношения T/θ , где θ — температура вырождения (порядка 10^4 — 10^5 °K). Ввиду этого при комнатных температурах в тепловом движении участвует около 1% электронов проводимости, и поэтому доля их участия в теплоёмкости по сравнению с колебаниями решётки также мала.

Квантовая модель электронного газа обладает и рядом недостатков, а именно: она не даёт правильной температурной зависимости электропроводности и теплопроводности, не объясняет аномального знака постоянной Холла почти у половины металлов, величину изменения электросопротивления в магнитном поле и т. п.

Однако самым слабым местом этой модели является то, что она не объясняет, а постулирует «свободу» электронов проводимости, т. е. огромную величину среднего времени свободного пробега. При анализе этого явления возможно либо отказаться от попыток дать физическое объяснение большого времени свободного пробега и принять безоговорочно гипотезу свободного электронного газа, либо, следуя пути, намеченному Френкелем в его модели блуждающих электронов, обратиться к последовательному квантовомеханическому изучению движения электронов в кристаллической решётке. При этом можно получить ответ, почему, несмотря на мощное взаимодействие между электроном и кристаллической решёткой, электрон проводимости обладает значительной свободой и не испытывает столкновений на каждом узле решётки. К этому рассмотрению мы сейчас и переходим.

4. ОДНОЭЛЕКТРОННАЯ ТЕОРИЯ КРИСТАЛЛОВ

Я. И. Френкель⁸ впервые указал, что специфические свойства электронов в кристаллической решётке и, в частности, аномально большое значение среднего времени свободного пробега следует объяснить, используя представления о волновой природе электрона. Ему удалось показать, что можно получить хорошее качественное представление о характере движения электронов в кристалле, даже если проводить вычисления не с помощью последовательной квантовомеханической теории, а воспользовавшись наглядной квазиклассической волновой картиной движения электронов. Френкель показал, что идеальная кристаллическая решётка с периодическим потенциалом «прозрачна» для электронных волн. Только нарушения правильной периодичности решётки, (включения, искажения решётки, тепловые колебания и т. п.) могут привести к рассеянию электронных волн (столкновениям — на языке корпускулярной теории). Количественный расчёт показал, что длина свободного пробега, которая в данном случае определяется эффективным поперечным сечением рассеяния электронных

волн на тепловых колебаниях, при комнатных температурах определяется величиной порядка сотен межатомных расстояний. Таким образом, в работе Френкеля впервые было дано принципиально правильное объяснение большого значения времени свободного пробега электронов проводимости в кристаллах. Однако в теории оставалось много неразрешённых вопросов, например о различии между металлом и изолятором и т. п., для ответа на которые было необходимо прибегнуть к более точным методам квантовой механики.

В разделе 1 был сформулирован приближённый метод трактовки электронных процессов в кристаллах (адиабатическое приближение). Электронная волновая функция $\Psi_{эл}$ должна определяться из уравнения (1,5). Оператор энергии $\hat{H}$ в развёрнутой форме имеет вид

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{j=1}^n \Delta \mathbf{r}_j + \sum_{i,j} G(\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq j'} V(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_{j'}); \quad (4,1)$$

здесь второй член представляет собой взаимодействие всех n электронов со всеми ионами, а третий член — взаимодействие между электронами. Этот последний член оператора $\hat{H}$ вносит большое усложнение в решение уравнения (1,5). Это усложнение связано с тем, что оператор взаимодействия не даёт возможности разделить переменные в уравнении и делает задачу отыскания решения чрезвычайно трудной. Поэтому вполне естественно стремление так преобразовать выражение оператора взаимодействия, чтобы разделение переменных стало возможным. Наиболее простым методом является замена оператора взаимодействия между

электронами $\frac{1}{2} \sum_{j \neq j'} V(\mathbf{r}_j, \mathbf{r}_{j'})$ аддитивным оператором $\sum_j V'(\mathbf{r}_j)$.

Физически такая замена означает, что взаимодействие каждого отдельного электрона со всеми остальными, зависящее от мгновенных расположений всех электронов, заменяется действием некоторого стационарного потенциального поля, которое представляет собой своего рода усреднённый эффект фактического движения в системе взаимодействующих электронов. При точном проведении такой программы линейная многоэлектронная задача, описываемая уравнением (1,5), сводится к решению нелинейного интегродифференциального уравнения. Решить это уравнение столь же трудно, как и само уравнение (1,5). Кроме того, как показал Пекар⁹, при этом можно потерять ряд решений точной многоэлектронной задачи. Для упрощения задачи используют приближённые методы решения. Наиболее точным из этих методов является метод самосогласованного поля В. А. Фока¹⁰, который

с успехом используется для изучения квантовых состояний много-электронных атомов. Однако в случае кристаллов применение этого метода вряд ли можно считать плодотворным, так как его реализация в этом случае требует столь больших упрощений, которые не гарантируют даже качественную правильность результатов. Поэтому целесообразно отказаться от учёта оператора взаимодействия между электронами и рассматривать движение электронов в периодическом потенциальном поле кристаллической ионной решётки. В результате такого упрощения уравнение (1,5) распадается на отдельные одноэлектронные уравнения, которые имеют вид

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\mathbf{r}} + \sum_i G(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) \right] \psi_E(\mathbf{r}) = E_{\text{эл}} \psi_E(\mathbf{r}). \quad (4,2)$$

Решение этого уравнения будет зависеть от конкретного вида потенциала $G(\mathbf{r}) = \sum_i G(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$. Однако можно сделать ряд

самых общих высказываний о характере движения электрона в кристалле, не делая никаких предположений о виде потенциала G , кроме его свойств периодичности. Если рассматривать бесконечную идеальную решётку с основными векторами $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$, то потенциал $G(\mathbf{r})$ обладает главным свойством периодичности — трансляционной инвариантностью

$$G(\mathbf{r} + l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3) = G(\mathbf{r}), \quad (4,3)$$

где

$$l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3 = \mathbf{a}_l \quad (4,4)$$

— целочисленный вектор решётки (l_1, l_2, l_3 — произвольные целые числа). Оператор энергии в левой части (4,2) также инвариантен к этим трансляциям. В силу условия (4,3) функцию $G(\mathbf{r})$ можно разложить в ряд

$$G(\mathbf{r}) = \sum_{m, m_1, m_2, m_3} G_m e^{i \mathbf{m} \cdot \mathbf{r}}, \quad (4,5)$$

причём

$$\mathbf{m} = 2\pi (m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3), \quad (4,6)$$

где $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ — основные векторы взаимной решётки, а m_1, m_2, m_3 — целые числа. Если сразу ограничиться рассмотрением дозволённых решений, то можно легко показать, что они имеют вид плоских волн, модулированных в ритм решётки. Действительно, пусть $\psi(\mathbf{r})$ есть одно из дозволённых решений уравнения (4,2); его можно представить в виде

$$\psi(\mathbf{r}) = \int_{-\infty}^{+\infty} a(\mathbf{k}) e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{k}_1 d\mathbf{k}_2 d\mathbf{k}_3, \quad (4,7)$$

где векторы $\mathbf{k}$ имеют вид

$$\mathbf{k} = k_1 \mathbf{b}_1 + k_2 \mathbf{b}_2 + k_3 \mathbf{b}_3 \text{ и } k_i = k a_i. \quad (4,8)$$

В силу (4,2) и (4,5) волновое уравнение в $\mathbf{k}$ представлении запишется так:

$$\left(E - \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \right) a(\mathbf{k}) = \sum_{m_1, m_2, m_3} G_{\mathbf{m}} a(\mathbf{k} - \mathbf{m}). \quad (4,9)$$

Из (4,9) сразу видно, что если бы все $G_{\mathbf{m}} = 0$, т. е. электрон был бы свободен, то (4,9) удовлетворялось бы при $a(\mathbf{k}) = 0$ для всех $\mathbf{k}$, кроме какого-то одного. Иначе говоря, решение имело бы вид плоской монохроматической волны. Если $G_{\mathbf{m}} \neq 0$, то a для различных $\mathbf{k}$ связаны друг с другом и нельзя выбрать каждый из них независимо от других. Однако из (4,9) видно, что благодаря периодичности решётки только те $a(\mathbf{k})$ связаны между собой, которые соответствуют значениям $\mathbf{k}$, отличающимся друг от друга на один из векторов обратной решётки $\mathbf{m}$. Поэтому наше решение (4,7) имеет вид ряда, а не интеграла. Пусть ξ — какой-то из векторов $\mathbf{k}$

$$\xi = \xi_1 \mathbf{b}_1 + \xi_2 \mathbf{b}_2 + \xi_3 \mathbf{b}_3, \quad (4,10)$$

слагающие которого стеснены неравенствами

$$-\pi \leq \xi_i < \pi \quad (i = 1, 2, 3), \quad (4,11)$$

тогда любой вектор $\mathbf{k}$ имеет вид $\mathbf{k} = \xi + \mathbf{m}$. Когда ξ пробегает все значения по (4,11), а $\mathbf{m}$ — все целые числа, то слагающие $\mathbf{k}$ пробегает все значения от $-\infty$ до $+\infty$. Ищем решения (4,9) в виде

$$a(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{m}} \alpha_{\mathbf{m}} \delta[(\mathbf{k} - (\xi + \mathbf{m}))], \quad (4,12)$$

где m_1, m_2, m_3 — целые числа, включая и 0, а ξ — определённый вектор указанного выше типа. Подставляя (4,12) в (4,7), получаем искомую волновую функцию электрона в виде ряда

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\xi \mathbf{r}} \sum_{m_1, m_2, m_3} \alpha_{\mathbf{m}} e^{i\mathbf{m} \mathbf{r}}. \quad (4,13)$$

Коэффициенты $\alpha_{\mathbf{m}}$ удовлетворяют уравнениям (см. (4,9))

$$\left[E - \frac{\hbar^2}{2m} (\xi + \mathbf{m})^2 \right] \alpha_{\mathbf{m}} = \sum_{m'_1, m'_2, m'_3} G_{\mathbf{m}'} \alpha_{\mathbf{m} - \mathbf{m}'}. \quad (4,14)$$

Эти уравнения несомненно имеют решения, так как определитель, составленный из их коэффициентов, в силу условия $G_{\mathbf{m}} = G_{-\mathbf{m}}^*$ является эрмитовым. Итак, мы найдём энергетический спектр электрона и волновую функцию (4,13), если приравняем нулю

определитель системы (4,14). Вводя обозначение

$$\sum_{m_1, m_2, m_3} \alpha_m e^{i m r} = u(r),$$

получаем вместо (4,13) выражение

$$\psi(r) = e^{i k r} u(r), \quad (4,15)$$

где функция $u(r)$ периодична в ритм решётки. Из полученного вида волновой функции следует фундаментальный вывод, что электрон в ионной кристаллической решётке в силу трансляционной инвариантности невозможно локализовать у какого-либо определённого узла, он с равной вероятностью принадлежит всем узлам решётки. Это представление о своеобразной «свободе» электрона в периодическом поле решётки, её «прозрачности» для электронных волн и есть то новое, что внесла квантовая механика в теорию кристаллов.

Из уравнений (4,14) следует, что каждому данному ξ соответствует бесчисленное множество уравнений (сообразно бесчисленному множеству возможностей выбора векторов m) и, следовательно, они несомненно имеют при каждом ξ бесчисленное множество решений. Таким образом, задания слагающих ξ_1, ξ_2, ξ_3 недостаточно для однозначного определения состояния электрона. Фиксируя определённый вектор ξ , получаем дискретный спектр энергий E_ζ , где ζ индекс означает номер зоны. Перебирая все возможные значения ξ , ограниченные неравенством (4,11), получаем для каждой зоны энергию E в виде непрерывной функции вектора ξ , а также и волновые функции $\psi(\xi; r)$. При переходе от зоны к зоне энергия будет испытывать скачок. Таким образом, мы приходим к выводу, что структура энергетического спектра электрона в кристалле имеет вид полос. Каждое стационарное состояние электрона в кристаллической решётке может быть однозначно определено заданием вектора квазиимпульса ξ и номера зоны ζ . Термин квазиимпульс введён по аналогии с импульсом свободного электрона, но следует подчеркнуть, что импульс электрона в решётке, конечно, нельзя отождествлять с вектором ξ (см. ниже). Для подсчёта числа состояний в зоне необходимо учесть конечность размеров кристалла.

Приведённый выше способ построения зон является не единственным; пользуются также и другим хорошо известным способом — способом Бриллюэна¹¹. Он отличается от приведённого лишь порядком нумерации состояний в зоне. В связи с этим следует сделать одно разъяснение. Очень часто в литературе зоной называют не совокупность состояний, т. е. волновых функций, а совокупность соответствующих этим состояниям энергетических уровней; при этом встречаются выражения

«перекрывание зон» вместо «перекрывание энергетических полос разных зон» и т. п. Такое употребление слова «зона» может привести к тому, что само понятие зоны приобретёт некоторую расплывчатость. Фактически, однако, классификация состояний по зонам всегда может быть проведена совершенно точно и однозначно. Дело в том, что разделение электронных состояний в кристалле по зонам не является простым математическим приёмом, а отражает реальные свойства электрона в кристалле. Оказывается, что происходящие под влиянием внешних полей переходы электронов из одних состояний в другие подчиняются существенно различным правилам, в зависимости от того, принадлежат ли начальное и конечное состояния одной и той же зоне или различным зонам, причём это различие сохраняется независимо от того, перекрываются или нет энергетические полосы, соответствующие различным зонам. Именно поэтому всю совокупность состояний электрона в решётке всегда следует представлять себе подразделённой на зоны.

Не делая никаких предположений о конкретном виде периодического потенциала решётки (4,5), можно вычислить среднее значение скорости электрона в стационарном состоянии ξ , ζ . Как известно, эта величина равна

$$\bar{v}_{\xi, \zeta} = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\xi} E(\xi, \zeta). \quad (4,16)$$

Формула (4,16) является обобщением известного соотношения де-Бройля на случай электрона, движущегося в идеальной кристаллической решётке. Она показывает, что средняя скорость электрона в стационарных состояниях в решётке, как правило, отлична от нуля, иными словами, что электрон в идеальной решётке может «свободно двигаться» через неё, аналогично свободному электрону в вакууме. Величина и направление средней скорости определяются характером изоэнергетических поверхностей $E(\xi, \zeta) = \text{const}$ в пространстве квазиимпульсов ξ . В стационарных состояниях электрона, принадлежащих некоторым плоскостям пространства квазиимпульсов, слагающие тока по направлению, нормальному соответствующей плоскости, равны нулю. Эти плоскости, как правило, совпадают с «краями» зоны, и поэтому средняя скорость где-то внутри зоны имеет экстремальное значение.

Выясним, чему равно среднее ускорение электрона в решётке под действием слабых внешних полей. Хотя мы и не учитываем пока взаимодействия между электронами в кристалле, но в силу квантовых законов система даже свободных электронов будет обладать специфическими квантовыми свойствами (антисимметричность полной волновой функции — принцип Паули). Для того чтобы задачу об ускорении электрона в решётке решить сразу с учётом статистики электронов, удобно воспользоваться описанием

электронных состояний не с помощью волновых функций, а с помощью матрицы плотности, впервые введённой в квантовую механику Л. Д. Ландау. Зная матрицу плотности (статистический оператор системы) $\hat{u}$, можно вычислить среднее значение любой динамической переменной системы, а именно:

$$\bar{A} = \int (q'_1 \dots q'_n | \hat{u} | q''_1 \dots q''_n) (q'_1 \dots q''_n | \hat{A} | q'_1 \dots q'_n) \times \\ \times dq''_1 \dots dq''_n dq'_1 \dots dq'_n, \quad (4,17)$$

где $\hat{A}$ — оператор соответствующей динамической величины, а q_i — совокупность пространственных и спиновой координат i -й частицы рассматриваемой системы. В случае системы невзаимодействующих электронов все динамические величины представляются аддитивными операторами типа

$$\hat{A} = \sum_{i=1}^n \hat{a} [q_i]. \quad (4,18)$$

В этом случае имеем

$$(q'_1 \dots q'_n | \hat{A} | q''_1 \dots q''_n) = \\ = \sum_{i=1}^n \delta(q'_1 - q''_1) \dots \delta(q'_{i-1} - q''_{i-1}) \delta(q'_{i+1} - q''_{i+1}) \dots \\ \dots \delta(q'_n - q''_n) (q'_i | \hat{a} | q''_i), \quad (4,19)$$

и потому для системы тождественных частиц вместо (4,17) получим

$$\bar{A} = n \int dq' dq'' (q' | \hat{a} | q'') \int dq_1 \dots dq_{i-1} dq_{i+1} \dots \\ \dots dq_n (q_1 \dots q'' \dots q_n | \hat{u} | q_1 \dots q' \dots q_n). \quad (4,20)$$

Величина

$$(q' | \hat{a} | q'') = n \int (q_1 \dots q' \dots q_n | \hat{u} | q_1 \dots q'' \dots q_n) dq_1 \dots \\ \dots dq_{i-1} dq_{i+1} \dots dq_n \quad (4,21)$$

является элементом матрицы плотности $\hat{\rho}$ одной частицы (в q -пространстве); поэтому среднее значение аддитивного оператора равно

$$\bar{A} = \int dq' dq'' (q' | \hat{a} | q'') (q'' | \hat{\rho} | q') = \text{Sp} (\hat{a} \hat{\rho}), \quad (4,22)$$

где $\text{Sp} \hat{b}$ — операция взятия следа оператора $\hat{b}$. Если выбрать

не координатное, а диагональное представление для матрицы $\hat{\rho}$, то (4,22) примет вид

$$\bar{A} = \sum_{\eta', \eta} (\eta | \hat{a} | \eta') (\eta' | \hat{\rho} | \eta) = \sum_{\eta} \rho(\eta) (\eta | \hat{a} | \eta), \quad (4,23)$$

где собственное значение $\rho(\eta)$ означает число частиц в состоянии η .

Для определения искомого ускорения электрона необходимо найти изменение оператора $\hat{\rho}$ со временем под влиянием внешнего электрического поля F . Уравнение движения для оператора $\hat{\rho}$ в присутствии однородного поля F , направленного вдоль оси x , имеет вид

$$i\hbar \dot{\hat{\rho}} = \hat{H}\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{H} + eF(\hat{x}\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{x}). \quad (4,24)$$

Обычно второй член в правой части (4,24) считают малым, подставляют туда значение $\hat{\rho}_0$ для $F=0$ и развивают метод последовательных приближений. Однако это было бы правильным приемом, если бы добавки к $\hat{\rho}$ от поля действительно убывали. А это не всегда так. Ограничение задачи первой степенью F уже неявно предполагает столкновения с решёткой, которые разрушают результат ускорения поля. Решим эту задачу иначе. Из общей теории движения электрона в решётке известно, что могут быть два типа переходов: переходы внутри одной зоны, которые подчиняются жёстким правилам отбора,

$$(\xi' \xi | x | \xi'' \xi) = i\alpha \delta'(\xi' - \xi'') \quad (4,25)$$

и переходы из зоны в зону с правилами отбора

$$(\xi' \xi' | x | \xi'' \xi'') \neq 0; (\xi' \xi' | x | \xi'' \xi'') = 0 \quad \text{для} \quad (\xi' \neq \xi''). \quad (4,26)$$

Переходы типа (4,26) для постоянного или медленно меняющегося со временем поля мало вероятны, ибо они происходят с большим энергетическим разрывом, даже, как указывалось выше, и при перекрывающихся энергетических полосах. Будем точно решать уравнение (4,24), исключив из рассмотрения переходы между зонами. В этом и заключается наше приближение. Уравнение (4,24) для начального момента времени в таком представлении имеет вид

$$i\hbar (\xi' \xi' | \hat{\rho}_0 | \xi'' \xi'') = eF \sum_{\xi'''} \int d\xi''' [(\xi' \xi' | x | \xi''' \xi''') (\xi''' \xi''' | \hat{\rho}_0 | \xi'' \xi'') - (\xi' \xi' | \hat{\rho}_0 | \xi''' \xi''') (\xi''' \xi''' | x | \xi'' \xi'')]; \quad (4,27)$$

оператор $\hat{\rho}_0$ здесь диагонален, поэтому вместо (4,27) будем иметь

$$i\hbar (\xi'\zeta' | \hat{\rho}_0 | \xi''\zeta'') = eF(\xi'\zeta' | x | \xi''\zeta'') [\rho_0(\xi''\zeta'') - \rho_0(\xi'\zeta')]. \quad (4,28)$$

Вместо матричного элемента координаты подставляем (4,25) и, кроме того, делаем замену

$$\rho_0(\xi''\zeta') - \rho_0(\xi'\zeta') \cong (\xi'' - \xi') \nabla_{\xi} \rho_0(\xi'\zeta')$$

и используем свойство δ' -функции

$$-x\delta'(x) = \delta(x);$$

тогда из (4,28) получаем

$$(\xi'\zeta' | \hat{\rho}_0 | \xi''\zeta'') = \frac{ieFa}{\hbar} \nabla_{\xi} \rho_0(\xi', \zeta') \delta(\xi' - \xi'') \delta_{\zeta'\zeta''}. \quad (4,29)$$

Из (4,29) видно, что оператор $\hat{\rho}_0$ тоже диагонален и его собственные значения равны

$$\hat{\rho}(\xi\zeta) = \frac{eFa}{\hbar} \nabla_{\xi} \rho(\xi, \zeta). \quad (4,30)$$

Решение этого уравнения при начальных условиях $\hat{\rho} = \hat{\rho}_0$ при $t=0$ имеет вид

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}_0 \left(\xi + \frac{eFa}{\hbar} t \right). \quad (4,31)$$

Таким образом, под влиянием постоянного электрического поля и в пренебрежении переходами в другие зоны всё распределение электронов в целом «вращается» по зоне с «угловой скоростью» $\frac{eFa}{\hbar}$. Если полоса заполнена равномерно, т. е. $\nabla_{\xi} \rho(\xi\zeta) = 0$, то такое вращение ничего не даёт, т. е. если в начальный момент ток был равен нулю, то он останется нулём и в последующие моменты времени. Часто неправильно утверждают, что отсутствие тока обусловлено принципом Паули, но, как видно из приведённого расчёта, это определяется только равномерностью или неравномерностью заполнения полосы. Период вращения по полосе по порядку величины равен

$$T_F = \frac{\hbar}{eFa} = \frac{10^{-27}}{10^{-10} 10^{-8} F} = \frac{10^{-9}}{F} \text{ сек.}$$

При реальных полях в металлах ($F \cong 10^{-5}$ CGSE) величина T_F получается заметно больше ($\sim 10^{-4}$ сек), чем время свободного пробега, определяемое столкновениями с решёткой, поэтому устанавливается асимметрия в распределении электронов, что и даёт

результатирующий ток в металле. В идеальной решётке ток может быть в среднем равен нулю и при поле $F \neq 0$. Пользуясь малостью времени свободного пробега по сравнению с периодом поля F , можно (4,31) разложить в ряд по степеням F и ограничиться членами нулевой и первой степени

$$\rho = \rho_0 + \frac{eFa}{\hbar} \nabla_{\xi} \rho_0 t + \dots \quad (4,32)$$

Средняя скорость равна

$$\bar{\mathbf{v}} = \text{Sp} (\hat{\mathbf{r}} \hat{\rho}), \quad (4,33)$$

а среднее ускорение

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{\mathbf{v}}}{dt} &= \text{Sp} (\hat{\mathbf{r}} \dot{\hat{\rho}}) = - \text{Sp} (\dot{\hat{\mathbf{r}}} \hat{\rho}) = - \frac{eFa}{\hbar} \sum_{\xi} \int d\xi (\xi | \hat{\mathbf{r}} | \xi) \nabla_{\xi} \rho(\xi) = \\ &= \frac{eFa}{\hbar} \sum_{\xi} \int d\xi \rho(\xi) \nabla_{\xi} (\xi | \hat{\mathbf{r}} | \xi); \end{aligned} \quad (4,34)$$

здесь проведено дважды интегрирование по частям. Результат (4,34) можно толковать так, что $\xi \nabla (\xi | \hat{\mathbf{r}} | \xi)$ есть ускорение электрона в состоянии ξ , ξ . Используя обобщённую формулу де-Бройля (4,16), получаем вместо (4,34)

$$\frac{d\bar{\mathbf{v}}}{dt} = \frac{eFa^2}{\hbar^2} \sum_{\xi} \int d\xi \rho(\xi) \nabla_{\xi} \nabla_{\xi} E(\xi, \xi). \quad (4,35)$$

Таким образом, среднее ускорение электрона в решётке в состоянии ξ , ξ равно

$$\frac{eFa^2}{\hbar^2} \nabla_{\xi} \nabla_{\xi} E(\xi, \xi). \quad (4,36)$$

Ускорение свободного электрона в тех же условиях равно eF/m , поэтому можно определить эффективную массу электрона в решётке как

$$m^* = \frac{\hbar^2}{a^2 \nabla_{\xi} \nabla_{\xi} E(\xi, \xi)}. \quad (4,37)$$

Из (4,37) видно, что эффективная масса m^* является функцией состояния электрона ξ , ξ . Выше было указано, что средняя скорость электрона в решётке на «краях» полосы, как правило равна нулю, а в «середине» полосы достигает экстремального значения, поэтому ускорение электрона в решётке, а следовательно, и эффективная масса, меняет знак. В нижней части полосы масса m^* положительна, а в верхних частях она отрицательна. Таким образом, видно, что учёт взаимодействия между электроном и решёткой приводит к тому, что хотя и можно в известном смысле говорить о «свободном» электроном, но при этом все его

характеристики включают в себя и свойства решётки, как это ясно видно на примере эффективной массы.

Формулу (4,35) можно сравнить с ускорением совокупности свободных электронов и ввести понятие эффективного числа электронов проводимости. В случае свободных электронов

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = n^* \frac{e\mathbf{F}}{m},$$

поэтому из сравнения с (4,35) и (4,34) получаем

$$\begin{aligned} n^* &= \frac{ma^2}{\hbar^2} \sum_{\xi} \int d\xi \rho(\xi, \zeta) \nabla_{\xi} \nabla_{\xi} E(\xi, \zeta) = \\ &= -\frac{ma}{\hbar} \sum_{\xi} \int d\xi (\xi \zeta | \hat{\mathbf{r}} | \xi \zeta) \nabla_{\xi} \rho(\xi, \zeta). \end{aligned} \quad (4,38)$$

Из (4,38) видно, что при равномерном заполнении полосы ($\nabla_{\xi} \rho = 0$) эффективное число электронов проводимости равно нулю.

Проведённый расчёт без особого труда обобщается и на случай переменного электрического поля не очень большой частоты ω , когда можно пренебречь неоднородностью поля по координатам. В этом случае для диэлектрической постоянной кристалла получаем

$$\begin{aligned} \varepsilon &= 1 + 4\pi e^2 \sum_{\xi} \int d\xi \rho_0(\xi, \zeta) \left[-\frac{a^2}{\omega^2 \hbar^2} \nabla_{\xi} \nabla_{\xi} E(\xi, \zeta) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{2}{\hbar} \sum_{\xi'} \frac{1}{\omega(\xi\zeta, \xi'\zeta')} \cdot \frac{(\xi\zeta | \hat{\mathbf{r}} | \xi'\zeta')^2}{\omega^2(\xi\zeta, \xi'\zeta') - \omega^2} \right], \end{aligned} \quad (4,39)$$

где

$$\omega(\xi\zeta', \xi\zeta'') = \frac{1}{\hbar} [E(\xi\zeta') - E(\xi\zeta'')]$$

частота перехода из зоны ζ' в зону ζ'' при неизменном значении квазиимпульса ξ . Эта формула получается из выражения для тока, который согласно макроскопической электродинамике равен

$$\mathbf{j} = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \frac{\partial \mathbf{F}}{\partial t} + \sigma \mathbf{P}$$

(σ — удельная электропроводность). Второй член в квадратных скобках правой части формулы (4,39) даёт долю диэлектрической постоянной, которая зависит от переходов из зоны в зону, а первый — от переходов внутри одной и той же зоны. Если пренебречь квантовыми переходами, то диэлектрическая постоянная будет иметь такой же вид, как и для свободных электронов:

$$\varepsilon = 1 - \frac{4\pi n^* e^2}{m\omega^2} = 1 - \frac{4\pi n e^2}{m^* \omega^2}, \quad (4,40)$$

если под n^* понимать эффективное число или под m^* — эффективную массу электронов проводимости. Из формулы (4,40) видно, что наиболее непосредственным способом измерения эффективного числа электронов проводимости или эффективной массы в кристаллах является определение диэлектрической постоянной для сравнительно медленных переменных полей, когда можно пренебречь квантовым эффектом переходов в другие зоны. Как будет показано ниже (см. раздел 5), подобное определение эффективных значений n^* или m^* можно провести и в случае системы сколь угодно сильно взаимодействующих электронов.

Эти фундаментальные результаты одноэлектронной квантово-механической теории и особенно возможность введения понятий эффективной массы или числа электронов проводимости, в известном смысле оправдали некоторые представления элементарной классической электронной теории металлов. Теперь для нас ясно, например, почему, несмотря на грубость классической модели, формула (3,1) и следствия из неё имели такой «успех» при сравнении с опытом. Это произошло потому, что электроны в решётке хотя и испытывают сильное взаимодействие с ионами, но в известном смысле «свободны». Квантовая механика, конечно, не только сохранила, но и уточнила все понятия классической электронной теории, внесла в них новое и более глубокое физическое содержание. Сохранив все достижения классической теории, одноэлектронная квантовая модель разрешила и ряд её трудностей — катастрофу с теплоёмкостью, два знака эффекта Холла и т. п.

Приведёнными результатами исчерпываются общие свойства электрона в решётке согласно одноэлектронной модели. Для получения более детальных сведений следует знать более точно ход периодического потенциала, что даст возможность определить зависимость энергии и матрицы плотности от квазиимпульса в различных зонах, т. е. функции $E(\xi, \zeta)$ и $\rho(\xi, \zeta)$. Обычно пользуются двумя типами приближения — методами слабо и сильно связанных электронов. В случае слабой связи исходят из системы полностью свободных электронов как нулевого приближения, и в первом приближении вводят как возмущение слабый периодический потенциал. Используя обычные приёмы теории возмущений для квантовых систем с непрерывным энергетическим спектром, получают расщепление этого спектра на полосы, каждая из которых соответствует своей зоне состояний. У краёв энергетических полос при слабом или, наоборот, почти полном их заполнении можно разложить энергию электрона по степеням квазиимпульса и, пользуясь тем, что на краях полосы $\frac{\partial E(\xi, \zeta)}{\partial \xi} = 0$, представить энергию в виде квадратичной функции квазиимпульсов с эффективной массой как коэффициентом. В другом крайнем случае — сильной связи — в ну-

левом приближении исходят из системы изолированных атомов с дискретным энергетическим спектром, который в первом приближении расщепляется из-за взаимодействия электрона с другими ионами решётки. В этом случае также можно пользоваться приближением эффективной массы. Очевидно, что приближением слабой связи разумно пользоваться для состояний бывших валентных электронов кристалла, а приближением сильной связи — для внутренних электронов*).

Как хорошо известно из литературы, в рамках одноэлектронной теории удалось дать объяснение огромной совокупности статических и кинетических свойств металлов и полупроводников. Однако, это объяснение, строго говоря, следует рассматривать лишь как качественное, ибо количественных результатов нельзя получить из-за пренебрежения сильным эффектом взаимодействия между электронами. Ряд явлений, само существование которых определяется этим взаимодействием, как например, ферромагнетизм, сверхпроводимость, особенности переходных металлов и др., принципиально нельзя объяснить в рамках одноэлектронного приближения. Вместе с тем в литературе, особенно в американской и английской (работы школы Слейтера, Ван-Флека, Мотта, Стонера и др.), очень часто метафизически абсолютизируют выводы грубо приближённой одноэлектронной теории, начинают вводить ненужные «уточнения» чуть ли не числового характера, которые создают лишь видимость строгости теории, по существу не пригодной для количественного объяснения электронных явлений в кристаллах.

Сказанное выше естественно приводит к заключению о насущной необходимости построения многоэлектронной теории кристаллов, которая была бы лишена указанных недостатков одноэлектронной модели и позволила бы дать более адекватное объяснение реальных свойств электронов в кристаллах. Вместе с тем многоэлектронная теория даёт возможность выяснить физическую причину, почему в ряде случаев одноэлектронная теория, несмотря на свою грубость, даёт вполне удовлетворительное объяснение фактического состояния кристаллических тел.

*) Следует указать также, что при учёте конечности реальных кристаллов, наряду с квазинепрерывным энергетическим спектром электрона, появляются дискретные уровни особых состояний движения электрона, локализованных у поверхности кристалла (уровни Тамма⁵⁶). Кроме того, при наличии местных нарушений правильности кристаллической решётки, атомов примесей, дырок и т. п., как впервые показал Ландау⁵⁵, появляются локализованные состояния электрона в искажённой решётке кристалла, электрон как бы «прилипает» к местам нарушений правильной периодичности решётки. Эти состояния играют очень существенную роль в явлениях, протекающих в электронных полупроводниках. А. А. Смирнов⁶¹ развил одноэлектронную теорию металлических сплавов с учётом явления упорядочения в них. А. Н. Орлов⁶² рассмотрел её для трактовки упругих свойств сплавов.

5. ОБЩАЯ МНОГОЭЛЕКТРОННАЯ ТЕОРИЯ КРИСТАЛЛОВ¹²

Согласно оценкам энергия межэлектронного взаимодействия в кристаллах не является малой по сравнению с «кинетической» энергией электронов ($k\theta \sim 10^{-12}$ эрг., θ — температура вырождения электронного газа $\sim 10^4$ °K) или с энергией их взаимодействия с ионами решётки ($\frac{e^2}{a} \sim 10^{-20} : 10^{-8} \sim 10^{-12}$ эрг., где a — постоянная решётки). Поэтому есть основания считать, что, не учитывая этого взаимодействия, мы лишаемся возможности учесть существеннейшие свойства реальных кристаллов. Именно по этой причине, несмотря на большие успехи одноэлектронной теории, проблема учёта электронного взаимодействия является насущной задачей квантовой теории кристаллов.

Электронное взаимодействие пытаются иногда рассматривать как малую поправку к «нулевому» одноэлектронному приближению и учитывают его обычным методом теории возмущений. Такая трактовка задачи о взаимодействии электронов сама по себе не вызывает трудностей. Однако в силу того, что это взаимодействие сравнимо даже с «кинетической» энергией у спада Ферми «нулевой» задачи и, кроме того, последняя обладает непрерывным спектром энергий, остаётся совершенно неясным, что же должно играть роль «малого параметра».

Делались также попытки оправдать отбрасывание электронного взаимодействия ссылкой на то, что для свойств кристаллов существенную роль играют лишь электроны в узкой зоне энергий — у спада Ферми¹³. Малое число этих «активных» электронов позволяет якобы считать их взаимодействие малым попросту из-за большого среднего расстояния между ними. Даже если принять буквально эту точку зрения, то отнюдь не доказано, что электронное взаимодействие в таком «разрежённом» газе не может оказать существенного влияния на физические свойства кристалла. Тем более нет достаточных оснований считать, что при последовательном учёте электронного взаимодействия вообще законно говорить о спаде Ферми в смысле одноэлектронной модели.

Иногда электронное взаимодействие учитывают как причину переходов электронов кристалла из одних стационарных «нулевых» состояний в другие¹⁴. В такой постановке предположение о слабости взаимодействия вводится в ещё более жёсткой форме, а именно: предполагается, что взаимодействие так мало, что оно сказывается лишь на кинетике необратимых процессов, происходящих в кристалле. Поэтому есть опасность получить выводы, которые ни в каком приближении не вытекают из точных уравнений задачи.

Выше уже указывалось на попытки решить многоэлектронную задачу в одноэлектронном приближении, вводя «самосогласованное

поле» (см. раздел 4). Ввиду грубых приближений, которые обычно сопровождают введение самосогласованного поля, нет оснований рассматривать этот метод даже как приближенный учёт электронного взаимодействия.

Идеалом являлось бы построение теории, которая не зависела бы от конкретного вида электронного взаимодействия. Однако построение такой теории связано, повидимому, не только с существенными «техническими» трудностями, но и сама такая общая постановка задачи не имеет смысла, т. е. система взаимодействующих электронов в решётке фактически не обладает такими общими свойствами, которые не зависели бы от вида взаимодействия. Можно всё же установить ряд свойств системы электронов в кристалле, нечувствительных к конкретному виду взаимодействия. А именно, оказывается возможным: 1) выразить на языке общей теории тот факт, что электроны не локализируются в идеальной решётке, и 2) учесть ускоряющее действие внешнего электрического поля.

Наиболее удобным методом решения этих вопросов является метод матрицы плотности, которым мы уже пользовались в разделе 4. Однако в случае системы взаимодействующих электронов оператор энергии наряду с аддитивными членами $\hat{H}_0[\mathbf{q}_i]$ имеет также и бинарные члены $\hat{V}[\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j]$ парного взаимодействия, т. е.

$$\hat{H}[\mathbf{q}_1 \dots \mathbf{q}_n] = \sum_{i=1}^n \hat{H}_0[\mathbf{q}_i] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^n \hat{V}[\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j]. \quad (5,1)$$

Поэтому средняя энергия системы будет равна в данном случае

$$\bar{H} = \text{Sp} \left(\hat{\rho} \hat{H}_0 \right) + \text{Sp} \left(\hat{\sigma} \hat{V} \right), \quad (5,2)$$

где

$$\sigma[\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j] = \frac{n(n-1)}{2} \text{Sp}_{(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j)} \hat{U}[\mathbf{q}_1 \dots \mathbf{q}_i \dots \mathbf{q}_j \dots \mathbf{q}_n] \quad (5,3)$$

— сокращённая матрица плотности для пары электронов. (Индексы в скобках при знаке Sp означают, что по соответствующим переменным не производится интегрирования.) Связь между матрицей плотности одного электрона и всей системы согласно (4,21) имеет вид

$$\hat{\rho}[\mathbf{q}_i] = n \text{Sp}_{(\mathbf{q}_j)} \hat{U}[\mathbf{q}_1 \dots \mathbf{q}_i \dots \mathbf{q}_n]. \quad (5,4)$$

Используя (5,3), (5,4) и вспоминая, что уравнение движения для оператора плотности всей системы $\hat{U}$ имеет вид

$$i\hbar \dot{\hat{U}} = \hat{H} \hat{U} - \hat{U} \hat{H},$$

для уравнения движения оператора $\hat{\rho}$ получаем

$$i\hbar \dot{\hat{\rho}} = \hat{H}_0 \hat{\rho} - \hat{\rho} \hat{H}_0 + \text{Sp}_{\mathbf{q}} (\hat{V} \hat{\sigma} - \hat{\sigma} \hat{V}); \quad (5,5)$$

в отличие от одноэлектронной теории в (5,5) входит наряду с $\hat{\rho}$ также и матрица $\hat{\sigma}$.

Математическим выражением периодичности кристаллической решётки служит равенство

$$\begin{aligned} (\mathbf{q}'_1 + \mathbf{a}_l, \dots, \mathbf{q}'_n + \mathbf{a}_l | \hat{H} | \mathbf{q}''_1 + \mathbf{a}_l, \dots, \mathbf{q}''_n + \mathbf{a}_l) = \\ = (\mathbf{q}'_1 \dots \mathbf{q}'_n | \hat{H} | \mathbf{q}''_1 \dots \mathbf{q}''_n), \end{aligned} \quad (5,6)$$

где $\mathbf{a}_l$ — один из целочисленных векторов решётки. Из этого условия трансляционной инвариантности сразу, как и в разделе 4, следует, что волновые функции системы взаимодействующих электронов в кристалле обладают свойством

$$\psi_m(\mathbf{q}_1 + \mathbf{a}_l, \dots, \mathbf{q}_n + \mathbf{a}_l) = e^{i(\omega \cdot \mathbf{a}_l)} \psi_m(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n). \quad (5,7)$$

На первый взгляд представляется, что таким образом нельзя получить более детальных сведений о свойствах системы электронов.

Однако если перейти к матрице $\hat{\rho}$, то сразу можно сделать ряд существенных выводов. Подстановка (5,7) в (4,21) сразу даёт

$$(\mathbf{q}' + \mathbf{a}_l | \hat{\rho} | \mathbf{q}'' + \mathbf{a}_l) = (\mathbf{q}' | \hat{\rho} | \mathbf{q}''). \quad (5,8)$$

Отсюда непосредственно следует, что собственные функции оператора плотности $\hat{\rho}$ в самой общей теории взаимодействующих электронов в кристалле могут быть представлены в таком же виде, как и собственные функции оператора энергии одноэлектронной теории, т. е. в виде

$$\chi(\xi, \mathbf{q}) = e^{i \frac{\xi \cdot \mathbf{q}}{a}} \varphi(\xi, \mathbf{q}), \quad (5,9)$$

где функция χ периодична в $\mathbf{q}$ с периодом решётки, а возможные значения «квазиимпульса» ξ определяются из обычных условий периодичности. При выводе (5,9) предполагается, что величина ξ может служить однозначной характеристикой каждого собственного состояния оператора $\hat{\rho}$. Тем самым функции χ могут быть сгруппированы по зонам так, что внутри каждой зоны χ однозначно определяется заданием параметра ξ , причём функции χ , соответствующие двум бесконечно близким значениям ξ , бесконечно мало отличаются друг от друга. Каждой зоне можно сопоставить свою

область изменения ξ и свой определённый номер ζ . Поэтому (5,9) можно записать точнее так:

$$\chi(\xi, \zeta; \mathbf{q}) = e^{i \frac{\xi \mathbf{q}}{a}} \varphi(\xi, \zeta; \mathbf{q}). \quad (5,10)$$

Формула (5,10) выражает собой весьма важный факт. Каждому стационарному состоянию системы взаимодействующих электронов в кристалле соответствует вполне определённая совокупность функций (5,10), как это имело место и в разделе 4 для невзаимодействующих электронов одноэлектронной модели. Принципиальное различие заключается в том, что в одноэлектронной модели функции (5,10), будучи собственными функциями оператора $\hat{\rho}$, являются одновременно и собственными функциями оператора энергии каждого отдельного электрона $\hat{H}_0$; поэтому их вид характерен для данного кристалла, тогда как в общей теории взаимодействующих электронов это не имеет места, и потому совокупность функций (5,10), вообще говоря, различна для различных состояний электронного коллектива в кристалле. Тем не менее, несмотря на это различие, доказанное свойство матрицы $\hat{\rho}$ выражает собой существенный физический факт, а именно, что даже при наличии сколь угодно сильного взаимодействия электроны не локализованы в решётке. Этот факт связан именно со свойствами оператора $\hat{\rho}$, а не оператора энергии $\hat{H}$. Действительно, среднее значение аддитивного оператора полного импульса системы равно

$$\bar{P} = \text{Sp}(\hat{\rho} \hat{P}) = \sum_{\xi, \zeta} \rho_0(\xi, \zeta) (\xi, \zeta | \hat{P} | \xi, \zeta). \quad (5,11)$$

Величина $(\xi \zeta | \hat{P} | \xi \zeta)$ — диагональный матричный элемент оператора импульса отдельного электрона в системе функций (5,10), как правило, отлична от нуля. Поскольку в силу принципа Паули имеет место условие $0 \leq \rho_0(\xi, \zeta) \leq 1$, то полный средний импульс системы в общем случае тоже не равен нулю. Он обращается в нуль только в определённых специальных случаях, — когда распределение электронов (задаваемое спектром величины $\rho_0(\xi, \zeta)$) таково, что в сумме (5,11) члены с положительными $(\xi \zeta | \hat{P} | \xi \zeta)$ как раз компенсируют члены с отрицательными $(\xi \zeta | \hat{P} | \xi \zeta)$. Следовательно, в идеальной решётке система взаимодействующих электронов обладает, как правило, отличным от нуля током. Таким образом, взаимодействие между электронами не меняет основного свойства «прозрачности» идеальной решётки для электронов.

Рассмотрим теперь вопрос об ускоряющем действии постоянного электрического поля F , направленного вдоль оси X . Уравнение (4,24) для $\hat{\rho}$ в этом случае согласно (5,5) будет иметь вид

$$i\hbar\dot{\hat{\rho}} = \hat{H}_0\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{H}_0 + \text{Sp}(\hat{q}) (\hat{V}\hat{\sigma} - \hat{\sigma}\hat{V}) + eF(\hat{X}\hat{\rho} - \hat{\rho}\hat{X}). \quad (5,12)$$

Можно показать, по аналогии с разделом 4, что в пренебрежении переходами между различными зонами состояний оператора ρ , а не оператора $\hat{H}$, решение (5,12) имеет вид (4,30) и (4,31), а при временах, малых по сравнению с периодом обращения распределения электронов по зоне, будем иметь приближённое решение (4,32). Иначе говоря, можно показать, что с точностью до членов, линейных относительно t , ускоряющее действие постоянного электрического поля определяется в общей теории той же формулой, что и в одноэлектронной теории. Из (4,32) следует, что под влиянием постоянного поля распределение электронов по зонам, как правило, меняется. Исключение наступает лишь, когда во всех состояниях данной зоны $\nabla_{\xi} \rho_0 = 0$, т. е. когда зона равномерно заполнена.

Одновременно с изменением величины ρ меняется и средний импульс системы электронов т. е. электроны испытывают ускорение. Прирост среднего импульса за время t после включения поля согласно (4,34) равен

$$\Delta\bar{P} = \frac{eFa}{\hbar} t \text{Sp} (\hat{P}\nabla_{\xi} \rho_0). \quad (5,13)$$

Из (5,13) видно, что в тех состояниях системы, при которых часть зон равномерно заполнена, а остальные пусты, электрическое поле не вызывает ускорения электронов. В частности, если к таким состояниям принадлежат энергетически наименьшие состояния кристалла, то он является, очевидно, диэлектриком или полупроводником. В противном случае постоянное поле обуславливает появление нарастающего со временем электрического тока и, следовательно, кристалл будет металлическим.

Повидимому, не существует простого критерия, позволяющего однозначно установить, когда осуществляется один, а когда другой из этих случаев. Можно лишь утверждать, что если энергетически наименьшее состояние кристалла является изолированным, т. е. если не существует бесконечно близкого к нему состояния, то кристалл не проводит, ибо для изолированного состояния каждая зона либо заполнена с максимальной плотностью, либо пуста (в противном случае для этого состояния нашлось бы бесконечно близкое). Однако обратное утверждение, вообще говоря, неверно. Можно указать такие примеры (см. ниже, раздел 7), в которых наименьшее энергетическое состояние соответствует равно-

мерному заполнению зон и вместе с тем энергетический спектр является непрерывным. Вопрос о том, насколько эти примеры реальны и типичны, может быть, повидимому, решён только на основе энергетических соображений. Вряд ли при нынешнем состоянии теории здесь можно сделать высказывания общего порядка.

Интегрируя (5,13) по частям и вычисляя плотность тока, получим

$$\bar{J} = \frac{e^2 a \text{Sp}' \left(\hat{\rho}_0 \nabla_{\xi} \hat{P} \right) t}{m \hbar} F. \quad (5,14)$$

Сравнивая эту формулу с классическим выражением для электропроводности (3,1), мы приходим к определению эффективной массы в состоянии (ξ, ζ) :

$$m^* = m \frac{n \hbar}{a \text{Sp}' \left(\hat{\rho}_0 \nabla_{\xi} \hat{P} \right)} \quad (5,15)$$

или эффективного числа электронов проводимости кристалла:

$$n^* = \frac{a}{\hbar} \text{Sp}' \left(\hat{\rho}_0 \nabla_{\xi} \hat{P} \right). \quad (5,15')$$

(В отличие от выводов раздела 4 состояние (ξ, ζ) не является теперь всегда собственным состоянием энергии кристалла.) Можно показать и в общей теории, что диэлектрическая проницаемость так же просто связана с n^* или m^* , так это было показано в разделе 4 (см. (4,39) и (4,40)).

Из приведённых примеров видно, что общая теория даёт столь же определённые выводы, сколь и одноэлектронная. Только в общей теории эти выводы не связаны с какими бы то ни было специальными предположениями о поведении электронной системы в кристалле (например, о малости энергии взаимодействия электронов или с тем, что это взаимодействие может описываться по методу самосогласованного поля и т. п.). Одноэлектронная модель даёт также лишь порядок величины n^* . Тот факт, что n^* для данного вещества действительно практически постоянно (и не зависит, например, от температуры), в самом общем виде следует из того, что на опыте почти всегда осуществляется такое распределение $\hat{\rho}(\xi, \zeta)$, которое соответствует минимуму полной энергии кристалла (сильное вырождение). Необходимо подчеркнуть, что современное состояние теории не позволяет дать выражение n^* через атомный номер элемента и универсальные постоянные просто в силу чрезвычайной сложности задачи. Однако общее качественное содержание полученных выше выводов является положительным результатом теории.

Для получения детальных результатов необходимы более подробные сведения о характере энергетического спектра электронов в кристаллах. В этом случае, по крайней мере при современном состоянии теории, применение того или иного приближения является неизбежным.

Полученные выводы вместе с тем являются ответом на вопрос, поставленный в конце раздела 4, почему одноэлектронная модель даёт удовлетворительное объяснение ряда явлений с кристаллах. Многоэлектронная теория сохраняет по форме результаты зонной теории, но углубляет и расширяет её содержание.

6. МЕТОД ВТОРИЧНОГО КВАНТОВАНИЯ В ПРИМЕНЕНИИ К ЗАДАЧЕ КРИСТАЛЛА^{15, 16, 17, 18} *)

При построении модельной многоэлектронной теории мы обратимся снова к исходному квантовомеханическому уравнению (1,5) для определения стационарных состояний с оператором энергии $\hat{H}$ в виде (4,1). Решить это уравнение точно, как уже указывалось, практически невозможно из-за математических трудностей. Поэтому приходится пользоваться приближёнными методами его решения. Однако будем выбирать такие методы, которые не уничтожают многоэлектронный характер исследуемой задачи. Прежде всего здесь следует перейти к другому представлению, выбрав вместо обычных пространственных и спиновых координат другие динамические переменные — обобщённые координаты системы $\alpha_1, \dots, \alpha_n$. Пока не будем детализировать характер этих «координат». Будем искать решение (1,5) с оператором энергии (4,1) в виде ряда по полной системе ортонормированных функций $\psi_{\alpha_1 \dots \alpha_n}(q_1 \dots q_n)$, для которых выбранные обобщённые координаты являются квантовыми числами, а q_i совокупность пространственных и спиновой координат i -го электрона. Таким образом, ряд будет иметь вид

$$\Psi_{эл}(q_1 \dots q_n) = \sum_{\alpha_1, \dots, \alpha_n} a(\alpha_1, \dots, \alpha_n) \psi_{\alpha_1 \dots \alpha_n}(q_1 \dots q_n); \quad (6,1)$$

коэффициенты $a(\alpha_1, \dots, \alpha_n)$ дают волновую функцию системы в α -представлении. Стандартными методами получаем вместо (1,5) систему уравнений для амплитуд a :

$$Ea(\alpha_1 \dots \alpha_n) = \sum_{\alpha'_1 \dots \alpha'_n} (\alpha_1, \dots, \alpha_n | \hat{H} | \alpha'_1 \dots \alpha'_n) a(\alpha'_1 \dots \alpha'_n). \quad (6,2)$$

Обычно функцию $\psi_{\alpha_1 \dots \alpha_n}(q_1, \dots, q_n)$ выбирают в виде произведе-

*) Изложение содержания раздела 6 и начала раздела 7 пп. 1—4 в основном ведётся, следуя книге Н. Н. Боголюбова¹⁵.

ния индивидуальных волновых функций $\varphi_\alpha(\mathbf{q})$ отдельных частиц, при этом квантовые числа α означают совокупность отдельных чисел для индивидуальных состояний. Учитывая, что для системы электронов это произведение должно быть антисимметричным по отношению к перестановке каждой пары координат, будем иметь для $\psi_{\alpha_1 \dots \alpha_n}$:

$$\psi_{\alpha_1 \dots \alpha_n}(\mathbf{q}_1 \dots \mathbf{q}_n) = \sum_{(P)} (-1)^P \varphi_{\alpha_1}(\mathbf{q}_1) \dots \varphi_{\alpha_n}(\mathbf{q}_n'), \quad (6,2')$$

где P означает символ перестановки координат пары электронов. Из (6,2') следует, что если хотя бы две функции φ_{α_i} в произведении одинаковы, то (6,2') равно нулю, поэтому среди индексов α_i не может быть ни одной пары одинаковых. Более того, не все функции (6,2) будут линейно независимы, ибо перестановка тех же индексов лишь добавляет множитель ± 1 . Для учёта этого надо при суммировании в (6,1) установить определённый порядок следования индексов, а именно:

$$\Psi_{\alpha_1 \dots \alpha_n}(\mathbf{q}_1 \dots \mathbf{q}_n) = \sum_{\substack{\alpha_1 \dots \alpha_n \\ (\alpha_1 < \alpha_2 < \dots < \alpha_n)}} a(\alpha_1 \dots \alpha_n) \psi_{\alpha_1 \dots \alpha_n}(\mathbf{q}_1 \dots \mathbf{q}_n). \quad (6,3)$$

Чтобы избавиться от некоторых неудобств представления $(\alpha_1 \dots \alpha_n)$, перейдём к представлению вторичного квантования, в котором роль координат системы играют числа заполнения индивидуальных состояний $n_{\alpha_1} \dots n_{\alpha_n}$. В данном случае n_α либо равно нулю, если α не равно ни одному из чисел $\alpha_1 \dots \alpha_n$, либо равно единице, если α совпадает с одним из них. Других значений n_α не может иметь (принцип Паули). Тогда имеем

$$n_{\alpha_i} = 0, 1; \sum_{(\alpha_i)} n_{\alpha_i} = n. \quad (6,4)$$

Каждой возможной системе чисел заполнения соответствует лишь одна функция из системы $\psi_{\alpha_1 \dots \alpha_n}(\mathbf{q}_1 \dots \mathbf{q}_n)$. Вводя новую нумерацию, будем иметь вместо (6,3)

$$\Psi_{\alpha_1 \dots \alpha_n}(\mathbf{q}_1 \dots \mathbf{q}_n) = \sum_{(\dots n_\alpha \dots)} a(\dots n_\alpha \dots) \Psi_{\dots n_\alpha \dots}(\mathbf{q}_1 \dots \mathbf{q}_n), \quad (6,5)$$

где

$$\Psi_{\dots n_\alpha \dots}(\mathbf{q}_1 \dots \mathbf{q}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \psi_{\dots n_\alpha \dots}(\mathbf{q}_1 \dots \mathbf{q}_n) \quad (6,6)$$

— система ортонормированных функций. Кроме того, имеем

$$\sum_{(\dots \alpha_n \dots)} |a(\dots n_\alpha \dots)|^2 = 1, \quad (6,7)$$

поэтому квадрат модуля волновой функции вторичного квантования можно трактовать как вероятность осуществления данной системы чисел заполнения индивидуальных состояний частиц.

Перейдём теперь к определению операторов динамических величин системы в представлении вторичного квантования. Волновое уравнение системы примет вид

$$\left(\hat{H}_a - E\right) a(\dots n_a \dots) = 0, \quad (6,8)$$

а среднее значение любого оператора может быть определено по формуле

$$\bar{A} = \sum_{(\dots n_a \dots)} a^*(\dots n_a \dots) \hat{A}_a a(\dots n_a \dots); \quad (6,9)$$

здесь оператор энергии $\hat{H}_a$ и оператор $\hat{A}_a$ выражены в представлении вторичного квантования. Для того чтобы это сделать, например для произвольного оператора $\hat{A}$, необходимо уметь вычислять матричные элементы типа

$$\begin{aligned} & \left(\dots n_a \dots \left| \hat{A} \right| \dots n'_a \dots \right) = \\ & = \int \Psi_{\dots n_a \dots}^* (\mathbf{q}_1 \dots \mathbf{q}_n) \hat{A} \Psi_{\dots n'_a \dots} (\mathbf{q}_1 \dots \mathbf{q}_n) d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_n. \end{aligned} \quad (6,10)$$

В общем случае расшифровка формулы (6,10) очень сложна, но если ограничиться случаем аддитивных и бинарных операторов (в силу (4,1) нас такие операторы только и интересуют), то вычисления не представляют затруднений. Для поставленной цели вводят вспомогательные операторные матрицы вторичного квантования

$$\hat{a}_{\alpha_1; \alpha'_1} \cdot \hat{a}_{\alpha_2; \alpha'_2}, \quad (6,11)$$

которые действуют на волновые функции вторичного квантования. Матричные элементы этих операторов в избранном представлении определим так:

$$\begin{aligned} & \left(\dots n_a \dots \left| \hat{a}_{\alpha_1; \alpha'_1} \right| \dots n'_a \dots \right) = \int \varphi_{\alpha_1}^* (\mathbf{q}_1) \varphi_{\alpha'_1} (\mathbf{q}_1) \Psi_{\dots n_a \dots}^* (\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2 \dots \mathbf{q}_n) \times \\ & \times \Psi_{\dots n'_a \dots} (\mathbf{q}'_1 \mathbf{q}_2 \dots \mathbf{q}_n) d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 \dots d\mathbf{q}_n; \end{aligned} \quad (6,12)$$

$$\begin{aligned} & \left(\dots n_a \dots \left| \hat{a}_{\alpha_1; \alpha'_1} \hat{a}_{\alpha_2; \alpha'_2} \right| \dots n'_a \dots \right) = \\ & = \int \varphi_{\alpha_1}^* (\mathbf{q}'_1) \varphi_{\alpha'_1}^* (\mathbf{q}'_2) \varphi_{\alpha_2} (\mathbf{q}_1) \varphi_{\alpha'_2} (\mathbf{q}_2) \Psi_{\dots n_a \dots}^* (\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2 \dots \mathbf{q}_n) \times \\ & \times \Psi_{\dots n'_a \dots} (\mathbf{q}'_1 \mathbf{q}'_2 \mathbf{q}_3 \dots \mathbf{q}_n) d\mathbf{q}'_1 d\mathbf{q}'_2 d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 \dots d\mathbf{q}_n. \end{aligned} \quad (6,13)$$

Рассмотрим сначала аддитивный оператор $\hat{A} = \sum_{r=1}^n \hat{A}_r$; для него будем иметь (используя одногипность слагаемых этого оператора)

$$\begin{aligned} \left(\dots n_\alpha \dots \left| \hat{A} \right| \dots n'_\alpha \dots \right) &= \sum_{r=1}^n \Psi^*_{\dots n_\alpha \dots} \hat{A}_r \Psi_{\dots n'_\alpha \dots} d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_n = \\ &= n \int \Psi^*_{\dots n_\alpha \dots} \hat{A} \Psi_{\dots n'_\alpha \dots} d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_n. \quad (6,14) \end{aligned}$$

Вспоминая выражение для матричного элемента в обычном представлении

$$\left(\alpha_1 \left| \hat{A}_1 \right| \alpha'_1 \right) = \int \varphi^*_{\alpha_1}(\mathbf{q}_1) \hat{A}_1 \varphi_{\alpha'_1}(\mathbf{q}_1) d\mathbf{q}_1,$$

легко показать (см. 15), что (6,14) примет вид

$$\begin{aligned} \left(\dots n_\alpha \dots \left| \hat{A} \right| \dots n'_\alpha \dots \right) &= n \sum_{\alpha_1, \alpha'_1} \left(\alpha_1 \left| \hat{A}_1 \right| \alpha'_1 \right) \int \Psi^*_{\dots n_\alpha \dots}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_n) \times \\ &\times \varphi_{\alpha_1}(\mathbf{q}_1) \varphi^*_{\alpha'_1}(\mathbf{q}'_1) \Psi_{\dots n'_\alpha \dots}(\mathbf{q}'_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_n) d\mathbf{q}'_1 d\mathbf{q}_1 \dots d\mathbf{q}_n \quad (6,15) \end{aligned}$$

или в силу (6,12) можно написать

$$\begin{aligned} \left(\dots n_\alpha \dots \left| \hat{A} \right| \dots n'_\alpha \dots \right) &= \\ &= n \sum_{\alpha_1, \alpha'_1} \left(\alpha_1 \left| \hat{A}_1 \right| \alpha'_1 \right) \left(\dots n_\alpha \dots \left| \hat{a}_{\alpha'_1, \alpha_1} \right| \dots n'_\alpha \dots \right). \end{aligned}$$

Таким образом, в представлении вторичного квантования аддитивная динамическая величина имеет вид

$$\hat{A}_\alpha = \sum_{(\alpha_1, \alpha'_1)} \left(\alpha_1 \left| \hat{A}_1 \right| \alpha'_1 \right) \hat{a}_{\alpha'_1, \alpha_1}. \quad (6,16)$$

Точно так же для бинарного оператора имеем

$$\sum_{r_1, r_2=1}^n \hat{A}_{r_1 r_2} = \frac{n(n-1)}{2} \sum_{(\alpha_1, \alpha_2; \alpha'_1, \alpha'_2)} (\alpha_1 \alpha_2 | \hat{A}_{12} | \alpha'_1 \alpha'_2) \hat{a}_{\alpha'_1 \alpha'_2; \alpha_1 \alpha_2}, \quad (6,17)$$

где

$$\left(\alpha_1 \alpha_2 \left| \hat{A}_{12} \right| \alpha'_1 \alpha'_2 \right) = \int \varphi^*_{\alpha_1}(\mathbf{q}_1) \varphi^*_{\alpha_2}(\mathbf{q}_2) \hat{A}_{12} \varphi_{\alpha'_1}(\mathbf{q}_1) \varphi_{\alpha'_2}(\mathbf{q}_2) d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2$$

— матричные элементы оператора $\hat{A}_{12}$ в обычном представлении.

Можно показать (см. ¹⁵), что операторные матрицы $\hat{a}_{\alpha_1 \alpha'_1}$ тесно связаны с матрицами плотности, введенными выше, а именно, матрицы плотности $\hat{\sigma}$ и $\hat{\rho}$ являются усреднением матриц $\hat{a}_{\alpha_1 \alpha_2, \alpha'_1 \alpha'_2}$ и $\hat{a}_{\alpha_1 \alpha'_1}$ по переменным вторичного квантования.

Легко также установить (см. ¹⁵) связь между бинарной и аддитивной операторной матрицей. Эта связь имеет вид

$$n(n-1)\hat{a}_{\alpha'_1 \alpha'_2, \alpha_1 \alpha_2} = n^2 \hat{a}_{\alpha'_1 \alpha_1} \hat{a}_{\alpha'_2 \alpha_2} - n\delta(\alpha'_1 - \alpha_2) \hat{a}_{\alpha'_2 \alpha_1}. \quad (6,18)$$

Наконец, используя свойство симметрии оператора

$$\hat{a}_{\alpha_1 \alpha_2, \alpha'_1 \alpha'_2} = \hat{a}_{\alpha_2 \alpha_1, \alpha'_2 \alpha'_1}, \quad (6,19)$$

которое непосредственно вытекает из определения (6,13), находим перестановочные соотношения этих операторных матриц:

$$\begin{aligned} n^2 \left[\hat{a}_{\alpha'_2 \alpha_2, \alpha'_1 \alpha_1} \hat{a}_{\alpha'_1 \alpha'_2} - \hat{a}_{\alpha'_1 \alpha_1, \alpha'_2 \alpha_2} \right] = \\ = n \left[\delta(\alpha'_1 - \alpha_2) \hat{a}_{\alpha'_2 \alpha_1} - \delta(\alpha'_2 - \alpha_1) \hat{a}_{\alpha'_1 \alpha_2} \right]. \end{aligned} \quad (6,20)$$

До сих пор не вводилось ограничение, что наша система описывается обязательно антисимметричными функциями. Выясним теперь, как будут выглядеть операторные матрицы в этом частном случае. Для этого в (6,12) подставим функции (6,6), которые имеют вид известного определителя. С целью определения операторных матриц разложим этот определитель по элементам его первого столбца. Это даст:

$$\psi \dots n_{\alpha} \dots (q_1 q_2 \dots q_n) = \sum_{r=1}^n (-1)^{r-1} \varphi_{\alpha_r}(q_1) \Phi_r(q_2 \dots q_n), \quad (6,21)$$

где $\Phi_r(q_2 \dots q_n)$ — соответствующий минор, получающийся при вычеркивании в (6,6) первого столбца и строки с функцией $\varphi(q_1)$. Сумму (6,21), которая даёт разложение (6,6) по функциям $\varphi_g(q)$ с $g = \alpha_1 \dots \alpha_n$ из данного набора этих номеров, можно формально записать как сумму по всем номерам, без ограничений данным набором, если только ввести множитель n_g , ибо $n_g = 1$ для g , попадающих в данный набор, и $n_g = 0$ для $g \neq \alpha_1 \dots \alpha_n$, т. е. не входящих в данный набор. Таким образом, вместо (6,21) получаем

$$\begin{aligned} \sqrt{n!} \Psi \dots n_{\alpha} \dots (q_1 q_2 \dots q_n) = \\ = \sum_{(q)} (-1)^{\alpha < g} n_g \varphi_g(q_1) \Psi \dots n_{\alpha} \dots (q_2 \dots q_n), \end{aligned} \quad (6,22)$$

где использовано, что

$$\Phi_r(\mathbf{q}_2 \dots \mathbf{q}_n) = \psi_{\dots \bar{n}_2 \dots}(\mathbf{q}_2 \dots \mathbf{q}_n) = \sqrt{(n-1)!} \Psi_{\dots \bar{n}_2 \dots}(\mathbf{q}_2 \dots \mathbf{q}_n), \quad (6,23)$$

$$\bar{n}_\alpha = n_\alpha - \delta(\alpha - \alpha_2)$$

и введено обозначение

$$\beta_g n_\alpha = n_\alpha - \delta(\alpha - g). \quad (6,24)$$

Подставляя (6,22) в (6,12), будем иметь

$$n \left(\dots n_\alpha \dots \left[\hat{a}_{\alpha_1 \alpha'_1} \right] \dots n_{\alpha'} \dots \right) =$$

$$= \sum_{g, g'} (-1)^{\sum n_\alpha - \alpha < g} (-1)^{\sum n_{\alpha'} - \alpha' < g'} n_g n_{g'} \int \varphi_{\alpha_1}^*(\mathbf{q}_1) \varphi_{g'}(\mathbf{q}_1) d\mathbf{q}_1 \times$$

$$\times \int \varphi_{\alpha'}(\mathbf{q}_1) \varphi_g^*(\mathbf{q}_1) d\mathbf{q}_1 \int \Psi_{\dots \beta_g n_\alpha \dots}(\mathbf{q}_2 \dots \mathbf{q}_n) \times$$

$$\times \Psi_{\dots \beta_{g'} n_{\alpha'} \dots}(\mathbf{q}_2 \dots \mathbf{q}_n) d\mathbf{q}_2 \dots d\mathbf{q}_n. \quad (6,25)$$

В результате несложных выкладок (см. ¹⁵) находим, что действие оператора $\overset{\wedge}{n a}_{\alpha_1 \alpha'_1}$ на произвольную волновую функцию $a(\dots n_\alpha \dots)$ даёт

$$n \left(\hat{a}_{\alpha_1 \alpha'_1} a \right) =$$

$$= (-1)^{\sum n_\alpha - \alpha < \alpha'_1} \delta(1 - n_{\alpha'_1}) (-1)^{\sum n_{\alpha'} - \alpha' < \alpha'_1} \delta(n_{\alpha_1} - \delta(\alpha' - \alpha'_1)) \times$$

$$\times a(\dots n_\alpha + \delta(\alpha - \alpha_1) - \delta(\alpha - \alpha'_1) \dots). \quad (6,26)$$

Из (6,26) видно, что действие это сводится к следующим операциям: во-первых, заменяем аргументы n_α волновой функции на

$\overset{\sum n_{\alpha'}}{\alpha < \alpha'_1} n_\alpha + \delta(\alpha - \alpha_1)$ и умножаем её на $(-1)^{\alpha < \alpha'_1} \delta(n_{\alpha_1})$, во-вторых, в полученной функции ещё раз заменяем аргументы n_α на $n_\alpha - \delta(\alpha - \alpha'_1)$

и умножаем на $(-1)^{\alpha < \alpha'_1} \delta(1 - n_{\alpha'_1})$. Для упрощения записи в (6,26) введём операторы смещения по формулам

$$(\beta_\alpha F)_{n_\alpha} = \delta(n_\alpha) F(n_\alpha + 1), \quad (6,27)$$

$$(\beta_\alpha^+ F)_{n_\alpha} = \delta(1 - n_\alpha) F(n_\alpha - 1). \quad (6,28)$$

Целесообразно ввести ещё один тип операторов — так называемые амплитуды Ферми:

$$\hat{a}_f = (-1)^{\sum_{g < \alpha} n_g} \hat{\beta}_\alpha = \hat{\beta}_\alpha (-1)^{\sum_{g < \alpha} n_g}, \quad (6,29)$$

$$\hat{a}_f^* = \hat{\beta}_\alpha^* (-1)^{\sum_{g < \alpha} n_g} = (-1)^{\sum_{g < \alpha} n_g} = (-1)^{\sum_{g < \alpha} n_g} \hat{\beta}_\alpha^*. \quad (6,30)$$

Тогда вместо оператора $n a_{\alpha_1, \alpha_1'}$ из (6,26) будем иметь

$$n a_{\alpha_1, \alpha_1'} = \hat{a}_{\alpha_1}^+ \hat{a}_{\alpha_1'}. \quad (6,31)$$

Легко установить на основании равенств (6,27) — (6,31) перестановочные соотношения для Ферми-амплитуд

$$\hat{a}_\alpha^+ \hat{a}_{\alpha'} + \hat{a}_{\alpha'} \hat{a}_\alpha^+ = \delta(\alpha - \alpha') \quad (6,32)$$

и их связь с числами заполнения

$$\hat{a}_\alpha^+ \hat{a}_\alpha = n_\alpha. \quad (6,33)$$

Матричное определение амплитуд Ферми в силу (6,29) и (6,30) имеет вид

$$\begin{aligned} (\dots n_\alpha \dots | \hat{a}_{\alpha_1} | \dots n_{\alpha'} \dots) = \\ = (-1)^{\sum_{g < \alpha_1} n_g} \delta(n_{\alpha_1}) \prod_{(\alpha)} \delta(n_\alpha - n_{\alpha'} + \delta(\alpha - \alpha_1)). \end{aligned} \quad (6,34)$$

Для бинарной операторной матрицы в силу (6,18) и (6,31) имеем

$$n(n-1) \hat{a}_{\alpha_1, \alpha_2'} \hat{a}_{\alpha_1', \alpha_2} = \hat{a}_{\alpha_1}^+ \hat{a}_{\alpha_2}^+ \hat{a}_{\alpha_2'} \hat{a}_{\alpha_1'}. \quad (6,35)$$

Представление вторичного квантования для аддитивного и бинарного операторов будет согласно (6,16), (6,17), (6,31) и (6,35) иметь вид

$$\sum_{r=1}^n \hat{A}_r = \sum_{(\alpha_1, \alpha_1')} (\alpha_1 | \hat{A}_1 | \alpha_1') \hat{a}_{\alpha_1}^+ \hat{a}_{\alpha_1'}, \quad (6,36)$$

$$\sum_{r_1, r_2=1}^n \hat{A}_{r_1 r_2} = \frac{1}{2!} \sum_{(\alpha_1, \alpha_2; \alpha_1', \alpha_2')} (\alpha_1 \alpha_2 | \hat{A}_{12} | \alpha_1' \alpha_2') \hat{a}_{\alpha_1}^+ \hat{a}_{\alpha_2}^+ \hat{a}_{\alpha_2'} \hat{a}_{\alpha_1'}. \quad (6,37)$$

В частности, для оператора энергии системы взаимодействующих электронов (4,1) получаем в представлении вторичного кван-

тования следующее выражение:

$$\hat{H}_a = \sum_{\alpha, \alpha'} \int \varphi_{\alpha}^*(\mathbf{q}_1) \hat{H}_0 \varphi_{\alpha'}(\mathbf{q}_1) d\mathbf{q}_1 \hat{a}_{\alpha}^{\dagger} \hat{a}_{\alpha'} + \\ + \frac{1}{2} \sum_{(\alpha_1 \alpha_2, \alpha'_1 \alpha'_2)} \int \varphi_{\alpha_1}^*(\mathbf{q}_1) \varphi_{\alpha_2}^*(\mathbf{q}_2) \hat{V}_{12} \varphi_{\alpha'_1}(\mathbf{q}_1) \varphi_{\alpha'_2}(\mathbf{q}_2) d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 \hat{a}_{\alpha_1}^{\dagger} \hat{a}_{\alpha_2}^{\dagger} \hat{a}_{\alpha'_2} \hat{a}_{\alpha'_1}. \quad (6,38)$$

Формула (6,38) должна явиться исходным пунктом для построения конкретных многоэлектронных моделей кристалла.

7. ОБМЕННАЯ, ПОЛЯРНАЯ И ЭКСИТОННАЯ МНОГОЭЛЕКТРОННЫЕ МОДЕЛИ КРИСТАЛЛА^{13, 19, 20, 21, 22, 23, 24}

1. Найти точное решение уравнений (6,2) или определить собственные значения оператора энергии (6,38) в представлении вторичного квантования, минуя решение этих уравнений, практически столь же трудно, как и решить точно исходное уравнение (1,5). Поэтому приходится прибегать к помощи приближённых методов. При выборе приближения возникают трудности в связи с тем, что в рассматриваемой задаче зачастую неясно, как выделить малый параметр, который позволил бы развить стандартную схему расчёта по методу малых возмущений. В конечном счёте это затруднение обусловлено тем, что взаимодействие между электронами не мало. Путём специального анализа оператора энергии системы иногда можно выделить в нём малую добавку, которая и допускает применение теории возмущений. (Эта «малая добавка» не совпадает с энергией взаимодействия между электронами.)

Самым жёстким приближением, которое делают во всех многоэлектронных моделях, является то, что в разложении (6,1) пользуются неполной системой ортонормированных функций $\psi_{\alpha_1} \dots \alpha_n \times (\mathbf{q}_1 \dots \mathbf{q}_n)$ и искусственно её обрывают и такое «оборванное» разложение рассматривают как полное. Здесь можно идти двумя путями: либо пользоваться в качестве индивидуальных функций в антисимметризованных произведениях (6,2) атомными функциями и совокупность номеров $\alpha_1 \dots \alpha_n$ сопоставлять с номерами отдельных узлов кристаллической решётки, либо в качестве этих функций выбирать волновые функции электронов в решётке (4,15) одноэлектронной теории. Если сравнить эти два пути с приближёнными методами решения задач в квантовой механике молекул, то первый из них соответствует методу атомных, а второй — методу молекулярных орбит.

Остановимся на методе атомных функций. В этом случае (6,2) имеет вид

$$\psi_f = \psi_{\alpha_1 \dots \alpha_n} = \sum_p (-1)^p P \varphi_{\alpha_1}(\mathbf{r}_1 s_1) \dots \varphi_{\alpha_n}(\mathbf{r}_n s_n), \quad (7,1)$$

где индексы α_i включают в себя номер (вектор) узла решётки f (см. 4,4), орбитальное l и магнитное m , квантовые числа электрона, а также спиновое квантовое число σ , $\mathbf{r}_i$ — пространственные и s_i — спиновая координаты i -го электрона. Обрыв разложения (6,1) будет в данном случае сводиться к тому, что в качестве функций $\varphi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i, s_i)$ берутся волновые функции валентного электрона атома в нормальном состоянии, т. е. для наинизшего энергетического уровня, в то время как при полной системе функций необходимо было бы учитывать и функции всех возбуждённых состояний, включая и непрерывную часть атомного энергетического спектра. В соответствии с критерием применимости обычной теории малых возмущений такое пренебрежение возбуждёнными состояниями в разложении (6,1) может иметь известное оправдание лишь в том случае, если «расщепление» энергетических атомных уровней в кристалле мало по сравнению с расстоянием между наинизшим уровнем энергии в атоме и первым возбуждённым уровнем. В противном случае необходимо наряду с функциями наинизшего состояния включить и функции возбуждённых состояний. Учёт возбуждённых состояний резко усложняет расчёт. Поэтому прежде всего необходимо со всей подробностью исследовать наипростейший случай, в котором учитываются только функции энергетически наинизшего атомного состояния.

В разложении (6,1) по волновым функциям (7,1) нужно учитывать все дозволенные принципом Паули произведения атомных функций. Поэтому в (6,1) входят и такие члены, в которых есть несколько функций $\varphi_{\alpha_i}(\mathbf{r}_i, s_i)$ с одинаковыми (f, l, m) и разными σ_i . Эти члены соответствуют «полярным состояниям», в которых у одного и того же узла решётки могут одновременно находиться несколько электронов. В первом варианте многоэлектронной модели кристалла, предложенной Френкелем²⁵ и затем Гайзенбергом²⁶, которая являлась обобщением метода Гайтлера-Лондона в задаче о молекуле водорода²⁷, учитывались лишь «гомеополярные состояния», т. е. в сумме уравнения (6,1) оставались лишь члены с разными $(f, l, m)_i$. Таким образом, в этом, так называемом «обменном», приближении у каждого узла решётки кристалла, как и в изолированном атоме, всегда имеется по одному валентному электрону*).

Итак, волновая функция системы в избранном «полярном» приближении будет иметь вид

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{r}_1 s_1, \mathbf{r}_2 s_2, \dots, \mathbf{r}_n s_n) = \\ = \sum_{\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n} a(\alpha_1 \dots \alpha_n) \Psi_{\alpha_1 \dots \alpha_n}(\mathbf{r}_1 s_1, \dots, \mathbf{r}_n s_n), \quad (7,2) \end{aligned}$$

*) Спиновое квантовое число σ_i при этом, конечно, может быть или одинаковым, или различным.

волновые функции нового представления определяются из секулярных уравнений

$$\sum_{s_1 \dots s_n} \int \Psi_{\alpha_1 \dots \alpha_n}^*(\mathbf{r}_1 s_1 \dots \mathbf{r}_n s_n) [\hat{H} - E] \Psi(\mathbf{r}_1 s_1 \dots \mathbf{r}_n s_n) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n, \quad (7,3)$$

где по спиновым координатам производится суммирование. Заметим, что волновые функции φ_{α_i} с разными номерами узлов не точно ортогональны, поэтому не точно ортогональны и произведения их. В общем случае имеем

$$\sum_{(s)} \int \varphi_{\alpha_i}(\mathbf{r} s) \varphi_{\alpha_j}(\mathbf{r} s) d\mathbf{r} = \delta_{\alpha_i \alpha_j} + \varepsilon S(\alpha_i \alpha_j), \quad (7,4)$$

где $S(\alpha_i \alpha_j)$ — интеграл неортогональности, а ε — малый безразмерный параметр. Чем больше расстояние между ионами, тем меньше «перекрываются» волновые функции в интеграле (7,4) и, следовательно, тем меньше $\varepsilon S(\alpha_i \alpha_j)$. Неполная ортогональность атомных волновых функций не даёт возможности считать, что интегралы типа:

$$\begin{aligned} & \int \varphi_{\alpha_1}^* \dots \varphi_{\alpha_n}^* \varphi_{\alpha_1'} \dots \varphi_{\alpha_n'} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n, \\ & \int \varphi_{\alpha_1}^* \dots \varphi_{\alpha_n}^* \hat{H} \varphi_{\alpha_1'} \dots \varphi_{\alpha_n'} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n, \end{aligned}$$

которые приходится вычислять при решении секулярных уравнений (7,3), равны нулю всякий раз, когда система функций $\varphi_{\alpha_1} \dots \varphi_{\alpha_n}$ отличается от системы $\varphi_{\alpha_1'} \dots \varphi_{\alpha_n'}$ не меньше, чем на одну, две или

три функции, а это приводит к очень большим усложнениям в вычислениях. Для того чтобы обойти эти усложнения при решении задачи, некоторые интегралы с перекрывающимися функциями оставляют, а другие как малые отбрасывают без надлежащего обоснования. Как показал Н. Н. Боголюбов¹⁵, всегда можно обойти эту трудность и выбрать ортогональные функции θ_{α} , представляющие собой линейные комбинации атомных функций

$$\theta_{\alpha} = \sum_{\beta} U_{\alpha\beta} \varphi_{\beta}, \quad (7,5)$$

причём искомая функция (6,1) будет иметь вид

$$\Psi(\mathbf{r}_1 s_1 \dots \mathbf{r}_n s_n) = \sum_{\alpha_1 \dots \alpha_n} b(\alpha_1 \dots \alpha_n) \theta_{\alpha_1 \dots \alpha_n}(\mathbf{r}_1 s_1 \dots \mathbf{r}_n s_n), \quad (7,6)$$

где

$$\theta_{\alpha_1 \dots \alpha_n}(\mathbf{r}_1 s_1 \dots \mathbf{r}_n s_n) = \sum_P (-1)^P \theta_{\alpha_1}(\mathbf{r}_1 s_1) \dots \theta_{\alpha_n}(\mathbf{r}_n s_n), \quad (7,7)$$

а амплитуды b определяются из секулярных уравнений

$$\sum_{s_1 \dots s_n} \int \theta_{\alpha_1 \dots \alpha_n}^* (\mathbf{r}_1 s_1 \dots \mathbf{r}_n s_n) (\hat{H} - E) \Psi (\mathbf{r}_1 s_1 \dots \mathbf{r}_n s_n) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n. \quad (7,8)$$

Матрица преобразования $\|U_{\alpha\beta}\|$ представляет собой ряд по возрастающим степеням малого параметра ϵ , что даёт возможность развить строгий математический метод последовательных приближений. Подчеркнём, однако, что этот метод касается лишь строгого учёта отклонения от точной ортогональности атомных функций, но он не касается и не улучшает основного приближения, которое заключается в обрыве разложения (6,1) или (7,6).

Перейдём к представлению вторичного квантования. В силу принципа Паули для индексов α_i можно установить в (7,6) определённый порядок (см. раздел 6). При установленном порядке, например, $\alpha_1 < \alpha_2 < \alpha_3 < \dots < \alpha_n$ система номеров $\alpha_1 \dots \alpha_n$ полностью определяется заданием чисел заполнения $n_{\alpha_1} \dots n_{\alpha_n}$, равных в нашем случае единице или нулю. Функции $b(\alpha_1 \dots \alpha_n)$ при этом преобразуются в волновые функции вторичного квантования (см. (6,5)) в $(\dots n_{\alpha} \dots)$, определяемые из уравнения типа (6,8) с оператором энергии в представлении вторичного квантования (6,38), который примет здесь вид

$$\begin{aligned} \hat{H} = U_0 + \sum_{(\alpha, \alpha')} L(\alpha, \alpha') \hat{a}_{\alpha}^+ \hat{a}_{\alpha'} + \\ + \frac{1}{2} \sum_{\alpha_1 \alpha_2, \alpha_1' \alpha_2'} F(\alpha_1 \alpha_2, \alpha_1' \alpha_2') \hat{a}_{\alpha_1}^+ \hat{a}_{\alpha_2}^+ \hat{a}_{\alpha_2'} \hat{a}_{\alpha_1'}; \end{aligned} \quad (7,9)$$

операторные амплитуды $\hat{a}_{\alpha}^+$ и $\hat{a}_{\alpha}$ удовлетворяют перестановочным соотношениям (6,32). Матричные элементы в (7,9) определяются формулами:

$$L(\alpha, \alpha') = \int \theta_{\alpha}^* \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\mathbf{r}} + \sum_{(f)} G(\mathbf{r} - \mathbf{R}_f) \right] \theta_{\alpha'} d\mathbf{r}, \quad (7,10)$$

$$F(\alpha_1 \alpha_2, \alpha_1' \alpha_2') = \iint \theta_{\alpha_1}^* \theta_{\alpha_2}^* V(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2) \theta_{\alpha_1'} \theta_{\alpha_2'} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (7,11)$$

Основной задачей является определение собственных значений оператора энергии (7,9). Кроме того, существенно знать ещё оператор импульса системы, который принадлежит к классу аддитивных операторов и имеет вид

$$P_T = - \sum_{(\alpha, \alpha')} \left(i\hbar \int \theta_{\alpha}^* \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_T} \theta_{\alpha'} d\mathbf{r} \right) \hat{a}_{\alpha}^+ \hat{a}_{\alpha'}. \quad (7,12)$$

Н. Н. Боголюбов^{15, 19} показал, как можно вычислить в любом

приближении матричные элементы (7,10) и (7,11) с помощью атомных одноэлектронных функций. Матрица преобразования $U_{\alpha\beta}$, как уже указывалось, ищется в виде ряда по степеням малого параметра ε . В результате элементарных вычислений получаем:

$$\theta_{\alpha} = \varphi_{\alpha} - \frac{\varepsilon}{2} \sum_{\alpha'} S(\alpha', \alpha) \varphi_{\alpha'} + \\ + \frac{3}{8} \varepsilon^2 \sum_{\alpha'} \left\{ \sum_{\beta} S(\alpha', \beta) S(\beta, \alpha) \right\} \varphi_{\alpha'} + \dots \quad (7,13)$$

или в силу (7,4)

$$\theta_{\alpha} = \varphi_{\alpha} - \frac{1}{2} \sum_{(\alpha' \neq \alpha)} \left(\int \varphi_{\alpha'}^* \varphi_{\alpha} d\mathbf{r} \right) \varphi_{\alpha'} + \\ + \frac{3}{8} \sum_{\alpha'} \left\{ \sum_{(\beta \neq \alpha, \alpha')} \int \varphi_{\alpha'}^* \varphi_{\beta} d\mathbf{r} \int \varphi_{\beta}^* \varphi_{\alpha} d\mathbf{r}' \right\} \varphi_{\alpha'} + \dots \quad (7,14)$$

В частном случае s -функций (7,14) примет вид *)

$$\theta_f(\mathbf{r}) = \varphi_f(\mathbf{r}) - \frac{1}{2} \sum_{(f' \neq f)} \varphi_{f'}(\mathbf{r}) \int \varphi_{f'}(\mathbf{r}') \varphi_f(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' + \\ + \frac{3}{8} \sum_{f'} \varphi_{f'}(\mathbf{r}) \sum_{(f'' \neq f, f')} \int \varphi_{f'}(\mathbf{r}') \varphi_{f''}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \times \\ \times \int \varphi_{f''}(\mathbf{r}'') \varphi_f(\mathbf{r}'') d\mathbf{r}'' + \dots \quad (7,15)$$

Подставляя (7,15) в (7,10) и (7,11), после трудоёмких вычислений получим с точностью до ε^3 следующее выражение:

$$L(f, f') = \left[E_0 + \int (G(\mathbf{r}) - G_f(\mathbf{r})) \varphi_f^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right] \delta_{ff'} + (1 - \delta_{ff'}) \times \\ \times \left\{ \frac{1}{2} \int \left[G(\mathbf{r}) - G_f(\mathbf{r}) - \int \varphi_f^2(\mathbf{r}_1) (G(\mathbf{r}_1) - G_f(\mathbf{r}_1)) d\mathbf{r}_1 \right] \varphi_f(\mathbf{r}) \varphi_{f'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \int \left[G(\mathbf{r}) - G_{f'}(\mathbf{r}) - \int \varphi_{f'}^2(\mathbf{r}_1) (G(\mathbf{r}_1) - G_{f'}(\mathbf{r}_1)) d\mathbf{r}_1 \right] \varphi_{f'}(\mathbf{r}) \varphi_f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right\} + \\ + \frac{1}{8} \sum_{(g \neq f, f')} \int \varphi_g(\mathbf{r}) \varphi_f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \times \int \varphi_g(\mathbf{r}) \varphi_{f'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \times \\ \times \left\{ 3 \int \varphi_f^2(\mathbf{r}) (G(\mathbf{r}) - G_f(\mathbf{r})) d\mathbf{r} + 3 \int \varphi_{f'}^2(\mathbf{r}) (G(\mathbf{r}) - G_{f'}(\mathbf{r})) d\mathbf{r} + \right. \\ \left. + 2 \int \varphi_g^2(\mathbf{r}) (G(\mathbf{r}) - G_g(\mathbf{r})) d\mathbf{r} + \dots \right\} \quad (7,16)$$

*) Атомные функции $\varphi_{\alpha}(\mathbf{r}, s)$ равны произведению декартовой части $\varphi_{f, l, m}(\mathbf{r})$ на спиновую $\delta(s - \sigma)$ (в приближении, в котором пренебрегаем магнитными взаимодействиями). Спинные функции автоматически ортогональны (дельта-функции), поэтому нужно ортогонализировать только функции $\varphi_{f, l, m}(\mathbf{r})$, которые в случае s -состояний сводятся к $\varphi_f(\mathbf{r})$, ибо $l = m = 0$.

и ещё более громоздкое выражение для $F(f_1 f_2, f'_1 f'_2)$, которое приведено в ¹⁵. Из (7,16) легко видеть, что имеют место следующие соотношения симметрии:

$$L(f, f') = L(f', f); \quad (7,17)$$

также можно показать, что

$$\begin{aligned} F(f_1 f_2, f'_1 f'_2) &= F(f'_1 f'_2, f_1 f_2) = F(f_1 f'_2, f'_1 f_2) = \\ &= F(f_2 f_1, f'_2 f'_1). \end{aligned} \quad (7,18)$$

Существенно заметить, что выражения $L(ff')$, $F(fg, f'g)$ и $F(gf, gf')$ при $f \neq f'$ суть величины первого порядка малости в ϵ , а $F(f_1 f_2, f'_1 f'_2)$ при $f_1 \neq f'_1$ и $f_2 \neq f'_2$ — величины второго порядка малости.

2. Получим прежде всего результаты одноэлектронной теории. Очевидно, что в данном случае «атомных функций» они получатся в приближении сильной связи (см. раздел 4), когда волновая функция электрона в решётке ищется в виде ряда по атомным функциям. Если отбросить члены взаимодействия в операторе (7,9), то волновое уравнение в представлении вторичного квантования примет вид

$$\left\{ \sum_{(f, f')} L(f, f') \hat{a}_{f\sigma}^+ \hat{a}_{f'\sigma} - (E - U_0) \right\} C_0 = 0. \quad (7,19)$$

В силу тождественности узлов решётки имеет место равенство

$$L(ff') = L(f - f'), \quad (7,20)$$

где

$$L(f) = \int \theta(\mathbf{r} - \mathbf{f}) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_{\mathbf{r}} + G(\mathbf{r}) \right] \theta(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (7,21)$$

Заменяя операторы $\hat{a}_{f\sigma}$ их коэффициентами Фурье

$$\hat{a}_{f\sigma} = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{(k)} e^{i(\mathbf{k}\mathbf{f})} \hat{a}_{k\sigma}; \quad \hat{a}_{k\sigma} = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{(f)} e^{-i(\mathbf{k}\mathbf{f})} \hat{a}_{f\sigma} \quad (7,22)$$

и подставляя их в (7,19), диагоналируем его

$$\sum_{(f, f', \sigma)} L(f, f') \hat{a}_{f\sigma}^+ \hat{a}_{f'\sigma} = \sum_{k, \sigma} \left\{ \sum_{(f)} L(f) e^{-i(\mathbf{k}\mathbf{f})} \right\} \hat{a}_{k\sigma}^+ \hat{a}_{k\sigma},$$

и следовательно, для энергии (с точностью до аддитивной постоянной) получаем

$$E(\mathbf{k}) = \sum_{(f)} L(f) e^{-i(\mathbf{k}\mathbf{f})}, \quad (7,23)$$

где $L(f)$ с точностью до величины второго порядка малости отно-

сительно ϵ равно

$$L(f) = \left\{ E_0 + \int [G(\mathbf{r}) - G_0(\mathbf{r})] \varphi^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right\} \delta(\mathbf{f}) + \\ + [1 - \delta(f)] \int \left[G(\mathbf{r}) - G_0(\mathbf{r}) - \int \varphi^2(\mathbf{r}_1) (G(\mathbf{r}_1) - \right. \\ \left. - G_0(\mathbf{r}_1)) d\mathbf{r}_1 \right] \varphi(\mathbf{r}) \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{f}) d\mathbf{r}. \quad (7,24)$$

Из (7,23) и (7,24) видно, что полученный результат полностью совпадает с результатами хорошо известного приближения сильной связи одноэлектронной модели (см. раздел 4). Здесь ещё раз видна непоследовательность одноэлектронной модели, в которой полностью пренебрегают электронным взаимодействием.

З. Н. Н. Боголюбов и С. В. Тябликов^{15, 19} предложили весьма изящный метод теории возмущений в операторной форме. Оператор энергии системы ищется в виде ряда по степеням малого параметра ϵ (см. (7,4)), а именно:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \epsilon \hat{H}_1 + \epsilon^2 \hat{H}_2. \quad (7,25)$$

Преобразуя выражение (7,9), используя перестановочные соотношения для Ферми-амплитуд и свойства симметрии коэффициентов $L(f, f')$ и $F(f_1 f_2, f'_1 f'_2)$ (7,17) и (7,18), находим:

$$\hat{H}_0 = \sum_{(f)} \left[L(f, f) - \frac{1}{2} F(ff, ff) \right] N_f + \\ + \frac{1}{2} \sum_{(f_1 f_2)} F(f_1 f_2, f_1 f_2) N_{f_1} N_{f_2} + U_0, \quad (7,26)$$

$$\epsilon \hat{H}_1 = \sum_{\substack{ff'' \\ (f \neq f')}} \hat{a}_{f\sigma}^+ \left[L(ff') + \sum_{\substack{(f'') \\ (f \neq f'')}} F(ff'', f'f'') N_{f''} \right] a_{f'\sigma}. \quad (7,27)$$

Формула (6,38) должна явиться исходным пунктом для построения конкретных многоэлектронных моделей кристалла

$$\epsilon^2 \hat{H}_2 = \sum_{\substack{f_1 f_2 f'_1 f'_2; \sigma_1 \sigma_2 \\ f_1 \neq f'_1, f_2 \neq f'_2}} F(f_1 f_2, f'_1 f'_2) \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ \hat{a}_{f_2 \sigma_2}^+ \hat{a}_{f'_1 \sigma_1} \hat{a}_{f'_2 \sigma_2}. \quad (7,28)$$

Уравнение «нулевого» приближения при этом будет

$$(\hat{H}_0 - E) a = 0. \quad (7,29)$$

Из (7,29) следует, что энергетические уровни «нулевого» приближения определяются совокупностью значений $\dots N_f^0 \dots$ чисел запол-

нений $\dots N_f \dots$

$$E_{\dots N_f \dots} = \sum_f \left[L(ff) - \frac{1}{2} F(ff, ff) \right] N_f^0 + \\ + \frac{1}{2} \sum_{f_1 f_2} F(f_1 f_2, f_1 f_2) N_{f_1}^0 N_{f_2}^0. \quad (7,30)$$

Эти совокупности содержат в общем случае числа N_f^0 , равные 0, 1, 2 и удовлетворяющие условию $\sum_{(f)} N_f^0 = n$. Сами же величины N_f

связаны с $n_{f\sigma}$ и Ферми-амплитудами $a_{f\sigma}$ формулами

$$N_f = \sum_{(\sigma)} n_{f\sigma} = \sum_{\sigma} \overset{\wedge}{a_{f\sigma}} \overset{\wedge}{a_{f\sigma}}, \quad (7,31)$$

т. е. N_f означают числа частиц в состояниях Θ_f (если пренебречь неортогональностью атомных функций, когда $\Theta_f = \varphi_f$, то N_f означает полное число электронов «разных» спинов у одного узла решётки). Каждой такой совокупности $\dots N_f^0 \dots$ соответствуют волновые функции нулевого приближения вида $c(\dots n_{f\sigma} \dots) \times$

$\times \prod_{(f)} \sigma(N_f, N_f^0)$, где $c(\dots n_{f\sigma} \dots)$ — произвольные функции чисел $n_{f\sigma}$.

Таким образом, энергетический уровень (7,30) нулевого приближения вырожден, поскольку ему соответствует линейная совокупность приведённых выше функций. Энергетический уровень, для которого все числа $N_f^0 = 1$, будет естественно наинизшим (в нулевом приближении). Решения такого типа естественно назвать «квазигомеополярными» (они не являются точно гомеополярными, так как содержат небольшую «примесь» полярных состояний благодаря использованию функций Θ_α вместо φ_α). Уровни же, в которых наряду с $N_f^0 = 1$ есть числа $N_f^0 = 2$ и равное им число величина $N_f^0 = 0$, будут возбуждёнными. Однако не следует забывать, что такой «дискретный» спектр имеет место только в нулевом приближении. В силу трансляционной инвариантности кристаллической решётки распределение спинов и электронов (двоек и дырок с $N_f = 2$ и $N_f = 0$) не будет локализованным. В результате возмущения (электронного взаимодействия) вырожденные «нулевые» дискретные уровни (энергетические центры тяжести) будут расщепляться. Величина этого расщепления будет определяться интегралами $L(f, f')$ и $F(f_1 f_2, f'_1 f'_2)$. Если наинизший уровень возникших таким образом полос будет принадлежать полосе с $N_f = 1$, то данный кристалл будет полупроводником или диэлектриком, состояния его наинизших энергетических уровней не будут обладать током и ускоряющее действие внешнего электрического поля будет

равно нулю. Если же, наоборот, наинизший уровень будет принадлежать полосе с двойками и дырками, то такой кристалл будет металлом. Подробнее остановимся на этом ниже.

Для учёта влияния членов первого и второго приближений (7,27) и (7,28) необходимо прибегнуть к теории возмущений. Остановимся на операторном методе этой теории, предложенном Боголюбовым и Тябликовым^{15, 19}.

Функции a_0 нулевого приближения образуют линейное пространство $\mathcal{L}$. Введём оператор проекции $\hat{P}$, который проектирует любую произвольную функцию a на линейное пространство $\mathcal{L}$. Следовательно, для произвольной функции a имеем $\hat{H}_0 \hat{P} a = E_0 \hat{P} a$. Любую функцию a можно представить в виде суммы

$$a = \hat{P} a + (1 - \hat{P}) a = a_0 + a_1.$$

Тогда волновое уравнение с оператором энергии (7,25) можно написать так:

$$(E - \hat{H}_0 - \varepsilon \hat{H}_1 - \varepsilon^2 \hat{H}_2) \hat{P} a + (E - \hat{H}_0 - \varepsilon \hat{H}_1 - \varepsilon^2 \hat{H}_0) a_1 = 0. \quad (7,32)$$

Далее умножим (7,32) на оператор $\hat{P}$ слева, принимая во внимание соотношения:

$$\hat{P}^2 = \hat{P}, \quad \hat{P} \hat{H}_0 = \hat{H}_0 \hat{P}, \quad \hat{P} (E - \hat{H}_0) a_1 = (E - \hat{H}_0) \hat{P} (1 - \hat{P}) a = 0;$$

имеем:

$$(E - \hat{H}_0 - \varepsilon \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P} - \varepsilon^2 \hat{P} \hat{H}_2 \hat{P}) \hat{P} a - \varepsilon \hat{P} \hat{H}_1 a_1 - \varepsilon^2 \hat{P} \hat{H}_2 a_1 = 0. \quad (7,33)$$

Вычитая (7,33) из (7,32), получаем

$$(E - \hat{H}_0 - \varepsilon_1 \hat{H}_1 - \varepsilon^2 \hat{H}_2 + \varepsilon \hat{P} \hat{H}_1 + \varepsilon^2 \hat{P} \hat{H}_2) a_1 + \varepsilon (\hat{P} \hat{H}_1 \hat{P} - \hat{H}_1) \hat{P} a + \varepsilon^2 (\hat{P} \hat{H}_2 \hat{P} - \hat{H}_2) \hat{P} a = 0. \quad (7,34)$$

Энергию и добавку к волновой функции ищем в виде рядов по степеням малого параметра ε

$$\left. \begin{aligned} E &= E_0 + \varepsilon \Delta_0 + 0(\varepsilon^3), \\ a_1 &= \varepsilon K + \varepsilon^2 L + 0(\varepsilon^3). \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &O(\xi^2) \\ &O(\xi^3) \end{aligned} \quad (7,35)$$

Пользуясь этим разложением, на основании (7,34) находим:

$$\left. \begin{aligned} (E_0 - \hat{H}_0) K &= (\hat{H}_1 - \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P}) \hat{P} a, \\ (E_0 - \hat{H}_0) L &= (\hat{H}_2 - \hat{P} \hat{H}_2 \hat{P}) \hat{P} a + (\hat{H}_1 - \hat{P} \hat{H}_1 - \Delta_0) K. \end{aligned} \right\} (7,36)$$

Отсюда имеем

$$K = (\hat{H}_0 - E_0)^{-1} (\hat{P} \hat{H}_1 \hat{P} - \hat{H}_1) \hat{P} a, \quad (7,37)$$

$$L = (\hat{H}_0 - E_0)^{-1} (\hat{P} \hat{H}_2 \hat{P} - \hat{H}_2) \hat{P} a + \\ + (\hat{H}_0 - E_0)^{-1} \times (\Delta_0 + \hat{P} \hat{H}_1 - \hat{H}_1) (\hat{H}_0 - E_0)^{-1} (\hat{P} \hat{H}_1 \hat{P} - \hat{H}_1) \hat{P} a. \quad (7,38)$$

В силу (7,35) уравнение задачи (7,33) примет вид

$$(E - E_0 - \varepsilon \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P} - \varepsilon^2 \hat{P} \hat{H}_2 \hat{P}) \hat{P} a - \varepsilon^3 \hat{P} \hat{H}_1 K - \varepsilon^3 \hat{P} \hat{H}_1 L - \\ - \varepsilon^3 \hat{P} \hat{H}_2 K + 0(\varepsilon^4) = 0; \quad (7,39)$$

здесь принято во внимание, что

$$(\hat{H}_0 - E_0) \hat{P} a = (\hat{H}_0 - E_0) a_0 = 0. \quad (7,40)$$

Заметим далее, что

$$\hat{P} K = \hat{P} L = 0,$$

поэтому можно записать:

$$\hat{P} \hat{H}_1 K = \hat{P} (\hat{H}_1 - \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P}) K,$$

$$\hat{P} \hat{H}_1 L = \hat{P} (\hat{H}_1 - \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P}) L,$$

$$\hat{P} \hat{H}_2 K = \hat{P} (\hat{H}_2 - \hat{P} \hat{H}_2 \hat{P}) K.$$

Следовательно, уравнение (7,39) можно представить в виде

$$(E - E_0) \hat{P} a = \hat{P} \{ \varepsilon \hat{H}_1 + \varepsilon^2 \hat{H}_2 - \varepsilon^2 (\hat{H}_1 - \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P}) (\hat{H}_0 - E_0)^{-1} \times \\ \times (\hat{H}_1 - \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P}) - \varepsilon^3 (\hat{H}_2 - \hat{P} \hat{H}_2 \hat{P}) (\hat{H}_0 - E_0)^{-1} (\hat{H}_1 - \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P}) - \\ - \varepsilon^3 (\hat{H}_1 - \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P}) (\hat{H}_0 - E_0)^{-1} \cdot (\hat{H}_2 - \hat{P} \hat{H}_2 \hat{P}) + \\ + \varepsilon^3 (\hat{H}_1 - \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P}) (\hat{H}_0 - E_0)^{-1} (\hat{H}_1 - \hat{P} \hat{H}_1 - \Delta_0) (\hat{H}_0 - E_0)^{-1} \times \\ \times (\hat{H}_1 - \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P}) + 0(\varepsilon^4) \} \hat{P} a,$$

если принять во внимание выражения (7,37) и (7,38). Отсюда получаем для определения волновой функции $a_0 = \hat{P} a$ уравнения

первого, второго и третьего приближений:

$$(E - E_0) a_0 = \varepsilon \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P} a_0, \quad (7,41)$$

$$(E - E_0) a_0 = \hat{P} \left\{ \varepsilon \hat{H}_1 + \varepsilon^2 \hat{H}_2 - \varepsilon^2 \left(\hat{H}_1 - \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P} \right) \left(\hat{H}_0 - E_0 \right)^{-1} \times \right. \\ \left. \times \left(\hat{H}_1 - \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P} \right) \right\} \hat{P} a_0, \quad (7,42)$$

$$(E - E_0) a_0 = \hat{P} \left\{ \varepsilon \hat{H}_1 + \varepsilon^2 \hat{H}_2 - \varepsilon^2 \left(\hat{H}_1 - \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P} \right) \left(\hat{H}_0 - E_0 \right)^{-1} \times \right. \\ \times \left(\hat{H}_1 - \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P} \right) - \varepsilon^3 \left(\hat{H}_2 - \hat{P} \hat{H}_2 \hat{P} \right) \left(\hat{H}_0 - E_0 \right)^{-1} \left(\hat{H}_1 - \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P} \right) - \\ - \varepsilon^3 \left(\hat{H}_1 - \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P} \right) \left(\hat{H}_0 - E_0 \right)^{-1} \left(\hat{H}_2 - \hat{P} \hat{H}_2 \hat{P} \right) + \\ + \varepsilon^3 \left(\hat{H}_1 - \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P} \right) \left(\hat{H}_0 - E_0 \right)^{-1} \left(\hat{H}_1 - \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P} \right) \Delta_0 \left. \right\} \hat{P} a. \quad (7,43)$$

Во всех приближениях волновое уравнение свелось к уравнению, в котором волновая функция принадлежит к пространству $\mathcal{L}$. Поэтому эти уравнения можно рассматривать как «проекции» уравнения (7,32) на пространство $\mathcal{L}$.

Точно так же можно получить формулу последовательных приближений для вычисления среднего значения любой динамической переменной $\hat{A}$. По определению имеем:

$$\hat{A} = \int a^* \hat{A} a d\tau.$$

Подставляя сюда $a_0 + a_1$ с учётом (7,35), находим:

$$\bar{A} = \int a_0^* \hat{A} a_0 d\tau + \varepsilon \int K^* \hat{A} a_0 d\tau + \varepsilon \int a_0^* \hat{A} K d\tau + \varepsilon^2 \int K^* \hat{A} K d\tau + \\ + \varepsilon^2 \int a_0^* \hat{A} L d\tau + \varepsilon^2 \int L^* \hat{A} a_0 d\tau + O(\varepsilon^3).$$

Отсюда, используя (7,37) и (7,38), получаем*):

$$\bar{A} = \left(a_0^*, \hat{A} a_0 \right) - \varepsilon \left(a_0^*, \left(\hat{H}_1 - \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P} \right) \left(\hat{H}_0 - E_0 \right)^{-1} \hat{A} a_0 \right) - \\ - \varepsilon \left(a_0^*, \hat{A} \left(\hat{H}_0 - E_0 \right)^{-1} \left(\hat{H}_1 - \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P} \right) a_0 \right) +$$

*) Здесь и далее использовано сокращённое обозначение

$$\int a^* \hat{A} a d\tau = \left(a^*, \hat{A} a \right).$$

$$\begin{aligned}
 & + \varepsilon^2 \left(a_0^*, \left(\hat{H}_1 - \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P} \right) \left(\hat{H}_0 - E_0 \right)^{-1} \hat{A} \left(\hat{H}_0 - E_0 \right)^{-1} \times \right. \\
 & \times \left(\hat{H}_1 - \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P} \right) a_0 \Big) - \varepsilon^2 \left(a_0^*, \left(\hat{H}_2 - \hat{P} \hat{H}_2 \hat{P} \right) \left(\hat{H}_0 - E_0 \right)^{-1} \hat{A} a_0 \right) - \\
 & - \varepsilon^2 \left(a_0^*, \hat{A} \left(\hat{H}_0 - E_0 \right)^{-1} \left(\hat{H}_2 - \hat{P} \hat{H}_2 \hat{P} \right) \right) + \\
 & + \varepsilon^2 \left(a_0^*, \left(\hat{H}_1 - \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P} \right) \left(\hat{H}_0 - E_0 \right)^{-1} \left(\hat{H}_1 - \hat{H}_1 \hat{P} - \Delta_0 \right) \times \right. \\
 & \times \left(\hat{H}_2 - E_0 \right)^{-1} \hat{A} a_0 \Big) + \varepsilon^2 \left(a_0^*, \hat{A} \left(\hat{H}_0 - E_0 \right)^{-1} \left(\hat{H}_1 - \hat{P} \hat{H}_1 - \Delta_0 \right) \times \right. \\
 & \times \left(\hat{H}_0 - E_0 \right)^{-1} \left(\hat{P} \hat{H}_1 \hat{P} - \hat{H}_1 \right) a_0 \Big) + O(\varepsilon^3). \quad (7.44)
 \end{aligned}$$

Легко видеть, что если во всех членах, начиная с членов порядка ε , заменить $\hat{A}$ на $\hat{P} \hat{A} \hat{P}$, то они тождественно исчезают, поэтому сделаем замену $\hat{A}$ на $\hat{A} - \hat{P} \hat{A} \hat{P}$. Тогда с точностью до членов порядка ε^3 будем иметь

$$A = \left(a_0^*, M \left(\hat{A} \right) a_0 \right), \quad (7.44')$$

где

$$M \left(\hat{A} \right) = \hat{P} \hat{A} \hat{P} + D_+ \left(\hat{A} \right) + D_- \left(\hat{A} \right)$$

и

$$\begin{aligned}
 D_+ \left(\hat{A} \right) = & \hat{P} \left\{ -\varepsilon \left(\hat{H}_1 - \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P} \right) \left(\hat{H}_0 - E_0 \right)^{-1} \left(\hat{A} - \hat{P} \hat{A} \hat{P} \right) - \right. \\
 & - \varepsilon^2 \left(\hat{H}_2 - \hat{P} \hat{H}_2 \hat{P} \right) \left(\hat{H}_0 - E_0 \right)^{-1} \left(\hat{A} - \hat{P} \hat{A} \hat{P} \right) + \\
 & + \varepsilon^2 \left(\hat{H}_1 - \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P} \right) \left(\hat{H}_0 - E_0 \right)^{-1} \left(\hat{H}_1 - \hat{H}_1 \hat{P} - \Delta_0 \right) \left(\hat{H}_0 - E_0 \right)^{-1} \left(\hat{A} - \hat{P} \hat{A} \hat{P} \right) + \\
 & + \frac{\varepsilon^2}{2} \left(\hat{H}_1 - \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P} \right) \left(\hat{H}_0 - E \right)^{-1} \cdot \left(\hat{A} - \hat{P} \hat{A} \hat{P} \right) \times \\
 & \times \left(\hat{H}_0 - E \right)^{-1} \left(\hat{H}_1 - \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P} \right) \Big\} \hat{P}, \quad (7.45)
 \end{aligned}$$

$$D_- \left(\hat{A} \right) = \left\{ D_+ \left(\hat{A} \right) \right\}^+. \quad (7.46)$$

Из этих формул видно, что среднее значение динамической переменной, которое получается с полной волновой функцией a , равно среднему значению «деформированного» оператора $M \left(\hat{A} \right)$, получаемому с помощью нулевой волновой функции a_0 пространства L . Поэтому для вычисления этих средних значений нет необходимости определять полную волновую функцию a . Формула (7.45) сильно

упрощается во втором и первом приближениях, а именно:

$$\text{в первом приближении: } D_+ \left(\hat{A} \right) = 0, \quad (7,47)$$

$$\text{во втором приближении: } D_+ \left(\hat{A} \right) = -\hat{P} \varepsilon \left(\hat{H}_1 - \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P} \right) \times \\ \times \left(\hat{H}_0 - E_0 \right)^{-1} \left(\hat{A} - \hat{P} \hat{A} \hat{P} \right) \hat{P}. \quad (7,48)$$

Из условий нормировки полной функции a , т. е. $(a^* \cdot a) = 1$ на основании (7,35) и (7,37) получаем следующее условие нормировки для волновой функции нулевого приближения:

$$(a_0^*, a_0) + \\ + \varepsilon^2 \left(a_0^*, \hat{P} \left(\hat{H}_1 - \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P} \right) \left(\hat{H}_0 - E_0 \right)^{-2} \left(\hat{H}_1 - \hat{P} \hat{H}_1 \hat{P} \right) \hat{P} a_0 \right) + \\ + 0(\varepsilon^2) = 1. \quad (7,49)$$

4. Изложенный выше вариант теории возмущений можно теперь применить к решению уравнения (7,32), оператор энергии в котором дается выражениями (7,26)—(7,28). В данном случае нулевым приближением будут волновые функции вида

$$a(\dots n_{f\sigma} \dots) = \Psi(\dots n_{f\sigma} \dots) \prod_{(f)} \delta(N_f - 1), \quad (7,50)$$

где $\Psi(\dots n_{f\sigma} \dots)$ — произвольная функция $n_{f\sigma}$. Иначе говоря, элементы линейного пространства нулевых функций характеризуются условием, что все числа заполнения N_f равны единице. Из формул (7,41)—(7,43) и (7,27), (7,28) следует, что прежде всего требуется вычислить выражения

$$\hat{P} \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ \hat{a}_{f' \sigma'}^+ \hat{P}; \quad \hat{P} \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ \hat{a}_{f_2 \sigma_2}^+ \hat{a}_{f' \sigma'}^+ \hat{a}_{f' \sigma'}^+ \hat{P}. \quad (7,51)$$

Для вычисления первого соотношения из (7,51) примем во внимание, что

$$\hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ \hat{a}_{f' \sigma'}^+ N_f - N_f \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ \hat{a}_{f' \sigma'}^+ = \\ = \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ \hat{a}_{f' \sigma'}^+ \sum_{(\sigma)} \hat{a}_{f\sigma}^+ \hat{a}_{f\sigma} - \sum_{(\sigma)} \hat{a}_{f\sigma}^+ \hat{a}_{f\sigma} \hat{a}_{f' \sigma'}^+ = \\ = \sum_{(\sigma)} \left\{ \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ \hat{a}_{f' \sigma'}^+ \hat{a}_{f\sigma}^+ \hat{a}_{f\sigma} - \hat{a}_{f\sigma}^+ \hat{a}_{f\sigma} \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ \hat{a}_{f' \sigma'}^+ \right\}.$$

Из перестановочных соотношений (6,32) имеем

$$\hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ \hat{a}_{f' \sigma'}^+ \hat{a}_{f\sigma}^+ \hat{a}_{f\sigma} - \hat{a}_{f\sigma}^+ \hat{a}_{f\sigma} \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ \hat{a}_{f' \sigma'}^+ = \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ \hat{a}_{f' \sigma'}^+ \hat{a}_{f\sigma}^+ \hat{a}_{f\sigma}^+ + \\ + \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ \hat{a}_{f\sigma}^+ \hat{a}_{f' \sigma'}^+ \hat{a}_{f\sigma} + \hat{a}_{f\sigma}^+ \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ \hat{a}_{f' \sigma'}^+ \hat{a}_{f\sigma} + \hat{a}_{f\sigma}^+ \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ \hat{a}_{f\sigma} \hat{a}_{f' \sigma'}^+ +$$

$$\begin{aligned}
 & + \hat{a}_{f_2}^+ \left(\hat{a}_{f_2}^+ \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ - \delta(f-f_1) \delta(\sigma-\sigma_1) \right) \hat{a}_{f_1' \sigma_1'}^+ - \hat{a}_{f_2}^+ \hat{a}_{f_2}^+ \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ \hat{a}_{f_1' \sigma_1'}^+ = \\
 & = \delta(f-f_1) \delta(\sigma-\sigma_1) \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ \hat{a}_{f_2}^+ - \delta(f-f_1) \delta(\sigma-\sigma_1) \hat{a}_{f_2}^+ \hat{a}_{f_1' \sigma_1'}^+.
 \end{aligned}$$

Следовательно, можно написать:

$$\hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ \hat{a}_{f_1' \sigma_1'}^+ N_f - N_f \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ \hat{a}_{f_1' \sigma_1'}^+ = [\delta(f-f_1) \delta(\sigma-\sigma_1)] \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ \hat{a}_{f_1' \sigma_1'}^+. \quad (7,52)$$

Рассмотрим теперь произвольную функцию a . В силу (7,52) имеем

$$\begin{aligned}
 & \left(a_0^*, \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ \hat{a}_{f_1' \sigma_1'}^+ N_f a_0 \right) - \left(a_0^*, N_f \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ \hat{a}_{f_1' \sigma_1'}^+ a_0 \right) = \\
 & = [\delta(f-f_1) - \delta(f-f_1)] \left(a_0^*, \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ \hat{a}_{f_1' \sigma_1'}^+ a_0 \right) = \\
 & = [\delta(f-f_1) - \delta(f-f_1)] \left(a^*, \hat{P} \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ \hat{a}_{f_1' \sigma_1'}^+ \hat{P} a \right),
 \end{aligned}$$

но

$$N_f a_0 = a_0 \quad \text{и} \quad a_0^* N_f = a_0^*,$$

$$\text{поэтому} \quad [\delta(f-f_1) - \delta(f-f_1)] \left(a^*, \hat{P} \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ \hat{a}_{f_1' \sigma_1'}^+ \hat{P} a \right) = 0.$$

Полагая здесь $f=f_1$, находим, что

$$\left(a^*, \hat{P} \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ \hat{a}_{f_1' \sigma_1'}^+ \hat{P} a \right) = 0, \quad f_1 \neq f_1',$$

и в силу произвольности функции a получаем

$$\hat{P} \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ \hat{a}_{f_1' \sigma_1'}^+ \hat{P} = 0, \quad \text{если} \quad f_1 \neq f_1'. \quad (7,53)$$

В случае $f_1=f_1'$ оператор $\hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ \hat{a}_{f_1' \sigma_1'}^+$ не изменяет числа N_{f_1} , ибо он соответствует одновременному появлению спина σ_1 в состоянии f_1 и уничтожению спина σ_1 в том же состоянии. Поэтому оператор $\hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ \hat{a}_{f_1' \sigma_1'}^+$ коммутирует с оператором проекции $\hat{P}$, так как он переводит каждую квазигомеополярную функцию также в квазигомеополярную. Следовательно, будем иметь:

$$\hat{P} \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ \hat{a}_{f_1' \sigma_1'}^+ \hat{P} = \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ \hat{a}_{f_1' \sigma_1'}^+ \hat{P}. \quad (7,54)$$

Второе из выражений (7,51) вычисляется подобным же образом; в итоге будем иметь:

$$\hat{P} \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ \hat{a}_{f_2 \sigma_2}^+ \hat{a}_{f_1' \sigma_1'}^+ \hat{a}_{f_2' \sigma_2'}^+ \hat{P} = 0 \quad (f_1 f_2) \neq (f_1' f_2'). \quad (7,55)$$

Символическое неравенство $(f_1 f_2) \neq (f'_1 f'_2)$ означает, что пара точек $(f_1 f'_2)$ отлична от пары $(f_1 f_2)$, при этом порядок следования не принимается во внимание. В случае $(f_1 f_2) = (f'_1 f'_2)$ будем иметь:

$$\hat{P} \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ \hat{a}_{f_2 \sigma_2}^+ \hat{a}_{f'_1 \sigma'_1} \hat{a}_{f'_2 \sigma'_2} \hat{P} = \hat{a}_{f'_1 \sigma'_1}^+ \hat{a}_{f'_2 \sigma'_2}^+ \hat{a}_{f_1 \sigma_1} \hat{a}_{f_2 \sigma_2} \hat{P}. \quad (7,56)$$

Для применения теории возмущений осталось ещё раскрыть выражения вида

$$(\hat{H}_0 - E_0)^{-1} \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ \hat{a}_{f_2 \sigma_2}^+ \hat{a}_{f'_1 \sigma'_1} \hat{a}_{f'_2 \sigma'_2} \hat{P} \quad (7,57)$$

при условии

$$(f_1 f_2) \neq (f'_1 f'_2).$$

Оператор $\hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ \hat{a}_{f_2 \sigma_2}^+ \hat{a}_{f'_1 \sigma'_1} \hat{a}_{f'_2 \sigma'_2}$ соответствует исчезновению электронов со спинами σ'_1, σ'_2 в состояниях f'_1, f'_2 и одновременному появлению электронов со спинами σ_1, σ_2 в состояниях f_1, f_2 . В выражении (7,57) упомянутый оператор благодаря множителю $\hat{P}$ всегда применяется в квазигомеопольярной волновой функции, поэтому он создаёт «дырки» в состояниях f'_1, f'_2 и одновременно «двойки» в состояниях f_1, f_2 . Прирост, который получает невозмущённая энергия $\hat{H}_0$ при появлении в квазигомеопольярном состоянии комплекса дырок $f'_1 f'_2$ и двоек $f_1 f_2$, согласно (7,30) равен — при одной паре

$$\Delta(f_1, f'_1) = \frac{1}{2} [C(f_1, f_1) + C(f'_1, f'_1) - C(f_1, f'_1) - C(f'_1, f_1)] \quad (7,58)$$

и при двух парах

$$\Delta(f_1 f_2; f'_1 f'_2) = \Delta(f_1, f'_1) + \Delta(f_2, f'_2) - C(f_1, f'_2) - C(f_2, f'_1), \quad (7,59)$$

где

$$C(f_1 f_2) = F(f_1 f_2; f_1, f_2).$$

Таким образом, имеем

$$\begin{aligned} (H_0 - E_0)^{-1} \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ \hat{a}_{f_2 \sigma_2}^+ \hat{a}_{f'_1 \sigma'_1} \hat{a}_{f'_2 \sigma'_2} \hat{P} = \\ = \frac{1}{\Delta(f_1, f_2; f'_1, f'_2)} \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ \hat{a}_{f_2 \sigma_2}^+ \hat{a}_{f'_1 \sigma'_1} \hat{a}_{f'_2 \sigma'_2} \hat{P} \quad (7,60) \end{aligned}$$

и аналогично

$$\begin{aligned} \hat{P} \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ \hat{a}_{f_2 \sigma_2}^+ \hat{a}_{f_2' \sigma_2'} \hat{a}_{f_1' \sigma_1'} (H_0 - E_0)^{-1} = \\ = \frac{1}{\Delta(f_1, f_2; f_1' f_2')} \hat{P} \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ \hat{a}_{f_2 \sigma_2}^+ \hat{a}_{f_2' \sigma_2'} \hat{a}_{f_1' \sigma_1'} \end{aligned} \quad (7,61)$$

Найденные формулы позволяют перейти к получению явного вида уравнений различных приближений.

Для получения уравнения первого приближения умножим (7,27) справа и слева на оператор $\hat{P}$, тогда, принимая во внимание (7,53), находим

$$\epsilon \hat{P} H_1 \hat{P} = 0. \quad (7,62)$$

Отсюда видно, что уравнения первого приближения (7,41) не отличаются от уравнения нулевого приближения (7,40) и, следовательно, вырождение не снимается. Легко показать на основании (7,44), что среднее значение полного импульса системы в этом приближении также равно нулю.

Уравнение второго приближения (7,42) после использования (7,62), (7,54), (7,27), (7,61) примет вид

$$\begin{aligned} (E - E_0) a_0 = \frac{1}{2} \sum_{\substack{(f_1, f_2, \sigma_1 \sigma_2) \\ f_1 \neq f_2}} F(f_1, f_2; f_2, f_1) \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ \hat{a}_{f_2 \sigma_2}^+ \hat{a}_{f_1 \sigma_1} \hat{a}_{f_2 \sigma_2} a_0 + \\ + \sum_{\substack{(f f_1; f' f'; \sigma_1 \sigma_2) \\ f_1 \neq f'; f_2 \neq f'}} \hat{P} \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ \left[L(f_1 f_1') + \sum_{f''} F(f_1 f''; f_1' f'') N_{f''} \right] \hat{a}_{f' \sigma_1'} \times \\ \times \frac{1}{\Delta(f_2, f_2')} \hat{a}_{f_2 \sigma_2}^+ \left[L(f_2, f_2') + \sum_{f''} F(f_2, f''; f_2', f'') N_{f''} \right] \hat{a}_{f_2' \sigma_2'} \hat{P}. \end{aligned} \quad (7,63)$$

Используем далее следующие равенства:

$$\begin{aligned} N_{f'} \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ \hat{P} &= \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ N_{f'} \hat{P} = \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ \hat{P} \quad (f'' \neq f_1); \\ N_{f_1} \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ \hat{P} &= \sum_{(\sigma)} \hat{a}_{f_1 \sigma}^+ \hat{a}_{f_1 \sigma} \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ \hat{P} = - \sum_{(\sigma)} \hat{a}_{f_1 \sigma}^+ \hat{a}_{f_1 \sigma_1} \hat{a}_{f_1 \sigma} \hat{P} = \\ &= \sum_{(\sigma)} \left[\hat{a}_{f_1 \sigma_2}^+ \hat{a}_{f_1 \sigma} - \delta(\sigma_2 - \sigma) \right] \hat{a}_{f_1 \sigma}^+ \hat{P} = \hat{a}_{f_1 \sigma_2}^+ (N_{f_1} - 1) \hat{P} = 0, \\ \hat{P} \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ N_{f''} &= \hat{P} \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ \quad (f'' \neq f_1); \quad \hat{P} \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ N_{f_1} = 0, \end{aligned}$$

а также

$$\begin{aligned} \hat{P} \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ \hat{a}_{f_1 \sigma_1} \hat{a}_{f_2 \sigma_2}^+ \hat{a}_{f_2 \sigma_2} \hat{P} &= \hat{P} \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ \left[\delta(\sigma_1 - \sigma_2) - \hat{a}_{f_2 \sigma_2}^+ \hat{a}_{f_2 \sigma_2} \right] \hat{a}_{f_1 \sigma_2} \hat{P} = \\ &= \hat{P} \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ \hat{a}_{f_1 \sigma_1} \hat{P} \delta(\sigma_1 - \sigma_2) + \hat{P} \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ \hat{a}_{f_2 \sigma_2}^+ \hat{a}_{f_2 \sigma_2} \hat{a}_{f_1 \sigma_1} \hat{P}. \end{aligned}$$

Таким образом, окончательно уравнение второго приближения (7,42) запишется в следующем виде:

$$(E - E^{(0)}) a_0 = \sum_{\substack{(f_1 f_2) \\ (f_1 \neq f_2)}} I(f_1 f_2) \hat{a}_{f_1 \sigma_1}^+ \hat{a}_{f_2 \sigma_2}^+ \hat{a}_{f_1 \sigma_2} \hat{a}_{f_2 \sigma_1} a_0, \quad (7,64)$$

где введены сокращённые обозначения

$$\begin{aligned} E^{(0)} &= E_0 - \sum_{\substack{(f_1 f_2) \\ (f_1 \neq f_2)}} \left[L(f_1 f_2) + \sum_{f'' (\neq f_2)} F(f_1, f''; f_2, f'') \right] \left[L(f_2 f_1) + \right. \\ &\quad \left. + \sum_{f'' (\neq f_1)} F(f_2 f''; f_1 f'') \right] \frac{1}{\Delta(f_1 f_2)}, \quad (7,65) \\ I(f_1 f_2) &= \frac{1}{2} (f_1 f_2; f_2 f_1) - \frac{1}{\Delta(f_1, f_2)} \left[L(f_1 f_2) + \right. \\ &\quad \left. + \sum_{f'' (\neq f_1)} F(f_1, f''; f_2, f'') \right] \left[L(f_2, f_1) + \sum_{f'' (\neq f_1)} F(f_2, f''; f_1, f'') \right]. \end{aligned}$$

Снова используя (7,44), находим, что среднее значение полного оператора импульса системы и во втором приближении равно нулю.

Можно показать, что уравнения второго приближения метода Боголюбова-Тябликова точно совпадают с результатами обменной многоэлектронной модели Френкеля-Гайзенберга. Естественно, конечно, что метод Боголюбова-Тябликова, учитывающий неточную ортогональность атомных одноэлектронных функций, даёт более точное выражение для интегралов обмена, входящих в выражение для энергии системы.

Для того чтобы это показать, введём вместо операторных амплитуд Ферми операторные амплитуды Бозе $\hat{b}_{f\sigma}$, которые связаны с $\hat{a}_{f,\sigma}$ с помощью знакопеременных функций Вигнера $\eta_{f\sigma}$, а именно,

$$\hat{a}_{f\sigma} = \eta_{f\sigma} \hat{b}_{f\sigma}; \quad \hat{a}_{f\sigma}^+ = \hat{b}_{f\sigma}^+ \eta_{f\sigma}, \quad (7,66)$$

где

$$\eta_{f\sigma} = \prod_{(f', \sigma') < (f, \sigma)} (1 - 2 \eta_{f' \sigma'}). \quad (7,67)$$

Легко видеть, что

$$\hat{b}_{f\sigma}^+ \hat{b}_{f\sigma} = \hat{a}_{f\sigma}^+ \hat{a}_{f\sigma} = n_{f\sigma}. \quad (7,68)$$

Кроме того, в силу квазигомеополярного приближения на амплитуды $\hat{b}_{f\sigma}$ наложено условие

$$\sum \hat{b}_{f\sigma}^+ \hat{b}_{f\sigma} = 1. \quad (7,69)$$

(σ)

В определении функции Вигнера совокупность индексов (f, σ) занумерована в определенном порядке. Будем считать, что $(f', \sigma') < (f, \sigma)$, если $f' < f$. Когда $f' = f$, то $(f, \sigma') < (f, \sigma)$ при $\sigma' < \sigma$. Тогда можно написать

$$\hat{a}_{f, -\frac{1}{2}}^+ \hat{a}_{f, -\frac{1}{2}} = \hat{b}_{f, -\frac{1}{2}}^+ - \frac{1}{2} \eta_{f, -\frac{1}{2}} - \frac{1}{2} \eta_{f, \frac{1}{2}} \hat{b}_{f, \frac{1}{2}} - \frac{1}{2}$$

и

$$\eta_{f, -\frac{1}{2}} \left[1 - 2 n_{f, -\frac{1}{2}} \right] = \eta_{f, \frac{1}{2}};$$

отсюда имеем

$$\begin{aligned} \hat{a}_{f, -\frac{1}{2}}^+ \hat{a}_{f, -\frac{1}{2}} &= \hat{b}_{f, -\frac{1}{2}}^+ \left[1 - 2 \eta_{f, -\frac{1}{2}} \right] \hat{b}_{f, \frac{1}{2}} - \\ &= \left[1 - 2 \left(n_{f, -\frac{1}{2}} - 1 \right) \right] \hat{b}_{f, -\frac{1}{2}}^+ \hat{b}_{f, \frac{1}{2}}. \end{aligned}$$

Из определения операторов $\hat{b}_{f,\sigma}$ и $\hat{b}_{f,\sigma}^+$ следует

$$\hat{b}_{f, -\frac{1}{2}}^+ F \left(n_{f, -\frac{1}{2}} \right) = \sqrt{n_{f, -\frac{1}{2}}} F \left[n_{f, -\frac{1}{2}} - 1 \right],$$

где $F(n_{f\sigma})$ — произвольная функция чисел $n_{f\sigma}$. В силу того, что $n_{f\sigma} = 0, 1$, получаем:

$$\begin{aligned} \left[1 - 2 \left(n_{f, -\frac{1}{2}} \right) \right] \hat{b}_{f, -\frac{1}{2}}^+ F \left(n_{f, -\frac{1}{2}} \right) &= \\ &= \left[1 - 2 \left(n_{f, -\frac{1}{2}} - 1 \right) \right] \sqrt{n_{f, -\frac{1}{2}}} F \left[n_{f, -\frac{1}{2}} - 1 \right] = \\ &= \sqrt{n_{f, -\frac{1}{2}}} F \left[n_{f, -\frac{1}{2}} - 1 \right] \hat{b}_{f, -\frac{1}{2}}^+ F \left(n_{f, -\frac{1}{2}} \right), \end{aligned}$$

и поэтому благодаря произвольности $F(n_{f\sigma})$ находим:

$$\left[1 - 2 \left(n_{f, -\frac{1}{2}} - 1 \right) \right] \hat{b}_{f, -\frac{1}{2}}^+ = \hat{b}_{f, -\frac{1}{2}}^+.$$

В результате будем иметь

$$\hat{a}_{f, -\frac{1}{2}}^+ \hat{a}_{f, \frac{1}{2}} = \hat{b}_{f, -\frac{1}{2}}^+ \hat{b}_{f, \frac{1}{2}} \quad (7,70)$$

и аналогично

$$\hat{a}_{f, \frac{1}{2}}^+ \hat{a}_{f, -\frac{1}{2}} = \hat{b}_{f, \frac{1}{2}}^+ \hat{b}_{f, -\frac{1}{2}}. \quad (7,71)$$

Из (7,64) оператор энергии во втором приближении с точностью до аддитивного члена $E^{(0)}$ и после раскрытия сумм по спиновым координатам будет иметь вид

$$\begin{aligned} \hat{H} = - \sum_{\substack{f_1, f_2 \\ (f_1 \neq f_2)}} I(f_1, f_2) & \left[\hat{a}_{f_1, -\frac{1}{2}}^+ \hat{a}_{f_1, -\frac{1}{2}} \hat{a}_{f_2, -\frac{1}{2}}^+ \hat{a}_{f_2, -\frac{1}{2}} + \right. \\ & + \hat{a}_{f_1, -\frac{1}{2}}^+ \hat{a}_{f_1, \frac{1}{2}} \hat{a}_{f_2, \frac{1}{2}}^+ \hat{a}_{f_2, -\frac{1}{2}} + \hat{a}_{f_1, \frac{1}{2}}^+ \hat{a}_{f_1, -\frac{1}{2}} \hat{a}_{f_2, -\frac{1}{2}}^+ \hat{a}_{f_2, \frac{1}{2}} + \\ & \left. + \hat{a}_{f_1, \frac{1}{2}}^+ \hat{a}_{f_1, \frac{1}{2}} \hat{a}_{f_2, \frac{1}{2}}^+ \hat{a}_{f_2, \frac{1}{2}} \right]. \quad (7,72) \end{aligned}$$

Используя (7,68), (7,70) и (7,71) вместо (7,72), находим:

$$\begin{aligned} \hat{H} = - \sum_{\substack{f_1, f_2 \\ (f_1 \neq f_2)}} I(f_1, f_2) & \left[\hat{b}_{f_1, -\frac{1}{2}}^+ \hat{b}_{f_1, -\frac{1}{2}} \hat{b}_{f_2, -\frac{1}{2}}^+ \hat{b}_{f_2, -\frac{1}{2}} + \right. \\ & + \hat{b}_{f_1, \frac{1}{2}}^+ \hat{b}_{f_1, \frac{1}{2}} \hat{b}_{f_2, \frac{1}{2}}^+ \hat{b}_{f_2, \frac{1}{2}} + \hat{b}_{f_1, -\frac{1}{2}}^+ \hat{b}_{f_1, \frac{1}{2}} \hat{b}_{f_2, \frac{1}{2}}^+ \hat{b}_{f_2, -\frac{1}{2}} + \\ & \left. + \hat{b}_{f_1, \frac{1}{2}}^+ \hat{b}_{f_1, -\frac{1}{2}} \hat{b}_{f_2, -\frac{1}{2}}^+ \hat{b}_{f_2, \frac{1}{2}} \right] \end{aligned}$$

или в силу (7,69) и, вводя новые обозначения,

$$\hat{b}_{f, \frac{1}{2}}^+ = \hat{\varphi}_f^+, \quad \hat{b}_{f, \frac{1}{2}} = \hat{\varphi}_f; \quad \hat{b}_{f, -\frac{1}{2}}^+ = \hat{\psi}_f^+, \quad \hat{b}_{f, -\frac{1}{2}} = \hat{\psi}_f, \quad (7,73)$$

окончательно получаем

$$\begin{aligned} \hat{H} = E^{(0)} - \sum_{\substack{f_1, f_2 \\ (f_1 \neq f_2)}} I(f_1, f_2) + \sum_{\substack{f_1, f_2 \\ (f_1 \neq f_2)}} I(f_1, f_2) & \left(\hat{\varphi}_{f_1}^+ \hat{\varphi}_{f_2}^+ - \right. \\ & \left. - \hat{\varphi}_{f_1}^+ \hat{\varphi}_{f_2}^+ \right) \left(\hat{\psi}_{f_1} \hat{\varphi}_{f_2} - \hat{\varphi}_{f_1} \hat{\psi}_{f_2} \right), \quad (7,74) \end{aligned}$$

что совпадает с оператором энергии обычной обменной модели. Интеграл обмена по (7,65), (7,16) имеет вид

$$\begin{aligned}
 I(f_1, f_2) = & \frac{1}{2} \int \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \varphi_{f_1}(\mathbf{r}_1) \varphi_{f_2}(\mathbf{r}_1) \varphi_{f_1}(\mathbf{r}_2) \varphi_{f_2}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 - \\
 & - \frac{1}{2} \int \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \varphi_{f_1}(\mathbf{r}_1) \varphi_{f_2}(\mathbf{r}_1) [\varphi_{f_2}^2(\mathbf{r}_2) + \\
 & + \varphi_{f_1}^2(\mathbf{r}_2)] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \int \varphi_{f_1}(\mathbf{r}) \varphi_{f_2}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \\
 & + \frac{1}{2} \left[\int \varphi_{f_1}(\mathbf{r}) \varphi_{f_2}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right]^2 \int \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \left[\frac{\varphi_{f_1}^2(\mathbf{r}_1) + \varphi_{f_2}^2(\mathbf{r}_2)}{2} \right] \times \\
 & \times \left[\frac{\varphi_{f_1}^2(\mathbf{r}_1) + \varphi_{f_2}^2(\mathbf{r}_2)}{2} \right] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 - \frac{\Lambda(f_1 f_2) \Lambda(f_2 f_1)}{\Delta(f_1 f_2)}, \quad (7,75)
 \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned}
 \Lambda(f_1 f_2) = & \int \left\{ \tilde{V}(\mathbf{r}) - \tilde{U}_{f_1}(\mathbf{r}) - \int \varphi_{f_1}^2(\mathbf{r}_1) [\tilde{V}(\mathbf{r}_1) - \right. \\
 & \left. - \tilde{U}_{f_1}(\mathbf{r}_1)] d\mathbf{r}_1 \right\} \varphi_{f_1}(\mathbf{r}) \varphi_{f_2}(\mathbf{r}) d\mathbf{r};
 \end{aligned}$$

$$\tilde{V}(\mathbf{r}) = \sum_{(f)} \tilde{U}_f(\mathbf{r}); \quad \tilde{U}_f(\mathbf{r}) = U_f(\mathbf{r}) - \int \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \varphi_f^2(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'.$$

В обычной обменной теории интеграл $I(f_1, f_2)$ имеет несколько иное выражение, а именно:

$$\begin{aligned}
 I(f_1, f_2) = & \frac{1}{2} \int \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \varphi_{f_1}(\mathbf{r}_1) \varphi_{f_2}(\mathbf{r}_1) \varphi_{f_1}(\mathbf{r}_2) \varphi_{f_2}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 - \\
 & - \frac{1}{2} \int [\Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{f}_1) + \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{f}_2)] \varphi_{f_1}(\mathbf{r}_1) \varphi_{f_2}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 \int \varphi_{f_1}(\mathbf{r}) \varphi_{f_2}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \\
 & + \frac{1}{2} \Phi(\mathbf{f}_1, \mathbf{f}_2) \left[\int \varphi_{f_1}(\mathbf{r}) \varphi_{f_2}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right]^2. \quad (7,76)
 \end{aligned}$$

Здесь уместно указать, что при определении величины и знака интеграла обмена необходимо соблюдать большую осторожность. Согласно (7,75) этот интеграл в более точной теории оказывается гораздо сложнее, чем это обычно предполагают, когда делают далеко идущие выводы о зависимости этого интеграла от междоатомных расстояний и т. п. Как уже нами было отмечено ранее²⁸, эти выводы не имеют должного теоретического обоснования.

Можно развить изложенный метод возмущения дальше и вычислить третье приближение как для оператора энергии (7,43), так и для оператора полного импульса (7,45). В этом случае оказывается, что среднее значение полного импульса отлично от нуля в силу примеси полярных состояний, даже несмотря на то, что система находится в квазигомеоплярном состоянии.

Выражение для оператора энергии имеет такой же вид, как и во втором приближении, только интеграл обмена получает поправочный аддитивный член.

5. Для того чтобы исследовать случай, когда наименьшими являются не квазигомеоплярные состояния, а полярные, можно рассмотреть несколько иной вариант многоэлектронной полярной модели²⁰. Будем точно так же, как и раньше, искать волновую функцию системы в виде ряда (7,2). Ограничимся также учётом лишь s -состояний отдельных атомов. Индексы $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots, \alpha_N$ в выражении (7,1) разобьём на четыре группы: числа $f_1, f_2, \dots, f_s$ — номера s -узлов решётки кристалла, около которых находится по два валентных электрона с противоположно ориентированными проекциями спинного момента («двойки»), числа $g_1, g_2, \dots, g_s$ — номера s -узлов, около которых нет вообще валентного электрона («дырки»), $h_1, h_2, \dots, h_t$ — номера t -узлов, около которых находится по одному электрону с правой проекцией спина («простые правые»), и, наконец, $k_1, k_2, \dots, k_u$ — номера u -узлов с одним валентным электроном, проекция спина которого левой ориентации («простые левые»). Число двоек s одновременно является и числом дырок. Для задания распределения электронов достаточно, например, задать три каких-либо из этих рядов чисел, тогда четвёртый будет определён однозначно. Эти три ряда номеров можно выбрать в качестве динамических переменных нашей системы взаимодействующих электронов. Амплитуды a в (7,2) будут функциями этих чисел. Легко показать, что секулярные уравнения (7,3) в этом случае примут вид

$$\begin{aligned} & \left\{ E' - s(A + D) - \left[\sum_{f < f'} E(B_{ff'} - I_{ff'}) + \sum_{g < g'} (B_{gg'} - I_{gg'}) - \right. \right. \\ & \quad \left. \left. - \sum_{f, g} (B_{fg} + J_{fg}) \right] \right\} a(fgh) + \sum_{h, k} l_{hk} [a(T_{hk} | fgh) - a(fgh)] + \\ & \quad + \sum_{f, g} J_{fg} [a(T_{fg} | fgh) - a(fgh)] - \sum_{f, p} \beta''_{fp} a(T_{fp} | fgh) + \\ & \quad + \sum_{g, p} \beta''_{gp} a(T_{gp} | fgh) + \sum_{h, k} \gamma_{hk} [a(S_{h \rightarrow f, k \rightarrow g} | fgh) - \\ & \quad - a(S_{k \rightarrow f, h \rightarrow g} | fgh)] + \sum_{f, g} \delta_{fg} [a(S_{f \rightarrow h, g \rightarrow k} | fgh) - \\ & \quad - a(S_{f \rightarrow k, g \rightarrow h} | fgh)] = 0; \quad (7,77) \end{aligned}$$

здесь величина E' с точностью до аддитивной постоянной совпадает

с энергией системы E

$$E' = E - NE_0 - C - \frac{1}{2} \sum_{q \neq p} B_{qq'} + \frac{1}{2} \sum_{q \neq q'} I_{qq'}. \quad (7,78)$$

E_0 — невозмущённая энергия s -состояния изолированного атома, C — совокупность всех квазиклассических энергий. А энергия электростатического отталкивания двух валентных электронов в двойке

$$A = \int \varphi^2(\mathbf{r}) v(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \varphi^2(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (7,79)$$

$B_{qq'}$ — такая же энергия для электронов двух различных узлов

$$B_{qq'} = \int \varphi_q^2(\mathbf{r}) v(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \varphi_{q'}^2(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (7,80)$$

Для $s=1$ и $s=2$ эта группа интегралов в (7,77) совпадает соответственно с выражениями (7,58) и (7,59) в наших прежних обозначениях и даёт прирост энергии из-за образования дубов и дырок для вырожденных уровней нулевого приближения. Следующие интегралы в (7,77) соответствуют электронным переходам. $I_{qq'}$ — знакомый интеграл обмена (см. формулу (7,75) или (7,76) между «простыми» узлами. β'_{fp} — интеграл переноса электрона от узла f к узлу p , равный

$$\begin{aligned} \beta'_{fp} &= \beta_{fp}^{(0)} + \sum_{f_1 \dots f_{s-1}} \beta'_{fp f_1} - \sum_{g_1 \dots g_s} \beta'_{f_p g_1}; \\ \beta''_{gp} &= \beta_{gp}^{(0)} + \sum_{f_1 \dots f_s} \beta''_{gp f_1} - \sum_{g_1 \dots g_{s-1}} \beta''_{g p g_1}, \end{aligned} \quad (7,81)$$

где

$$\begin{aligned} \beta_{fp}^{(0)} &= \int \varphi_f(\mathbf{r}) \varphi_p(\mathbf{r}) \left[\sum_{q (\neq p)} G(\mathbf{r} - \mathbf{R}_q) + \sum_q v(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|) \varphi_q^2(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right] d\mathbf{r}; \\ \beta_{gp}^{(0)} &= - \int \varphi_g(\mathbf{r}) \varphi_p(\mathbf{r}) \left[\sum_{q (\neq p)} G(\mathbf{r} - \mathbf{R}_q) + \right. \\ &\quad \left. + \sum_{q (\neq p)} v(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|) \varphi_q^2(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' - v(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|) \varphi_p^2(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right] d\mathbf{r} \end{aligned}$$

и

$$\begin{aligned} \beta'_{fpq} &= \int \varphi_f(\mathbf{r}) \varphi_p(\mathbf{r}) v(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|) \varphi_q^2(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' d\mathbf{r}; \\ \beta''_{gpq} &= - \int \varphi_g(\mathbf{r}) \varphi_p(\mathbf{r}) v(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|) \varphi_q^2(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \end{aligned}$$

Отсюда видно, что, строго говоря, нельзя считать, что «кинетические энергии» β'_{fp} и β''_{gp} переноса двойки или дырки зависят лишь от двух координат f , p или g и p (p здесь номер простого узла независимо от знака спина). Однако, если число s мало, то влияние двух последних сумм в (7,81) мало и величины β' и β'' практически равны своим асимптотическим значениям $\beta'^{(0)}$ и $\beta''^{(0)}$. Ниже рассматриваются только эти асимптотические величины интегралов переноса.

Интеграл γ_{hk} соответствует рождению двойки и дырки из двух простых узлов правого h и левого k ; он равен

$$\gamma_{hk} = \gamma_{hk}^{(0)} + \sum_{f_1 \dots f_{s+1}} \gamma_{hkf_i} - \sum_{g_1 \dots g_{s+1}} \gamma_{hkg_i}, \quad (7,82)$$

где

$$\gamma_{hk}^{(0)} = \int \varphi_h(\mathbf{r}) \varphi_k(\mathbf{r}) \left[\sum_{q(\neq k)} G(\mathbf{r} - \mathbf{R}_q) + \sum_{q(\neq k)} v(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|) \varphi_q^2(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right] d\mathbf{r}$$

и

$$\gamma_{hkg} = \int \varphi_h(\mathbf{r}) \varphi_k(\mathbf{r}) v(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|) \varphi_q^2(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'.$$

Интеграл δ_{fg} соответствует распаду двойки f и дырки g на два простых узла — правый и левый. Этот интеграл равен

$$\delta_{fg} = \delta_{fg}^{(0)} + \sum_{f_1 \dots f_{s-1}} \delta_{fgf_i} - \sum_{g_1 \dots g_{s-1}} \gamma_{fgg_i}, \quad (7,83)$$

где

$$\delta_{fg}^{(0)} = \int \varphi_f(\mathbf{r}) \varphi_g(\mathbf{r}) \left[\sum_{q(\neq g)} G(\mathbf{r} - \mathbf{R}_q) + \sum_{q(\neq g)} v(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|) \varphi_q^2(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right] d\mathbf{r}$$

и

$$\delta_{fgq} = \int \varphi_f(\mathbf{r}) \varphi_g(\mathbf{r}) v(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|) \varphi_q^2(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'.$$

Символ $T_{qq'}$ означает операцию перестановки координат q и q' в функции $a(fgh)$, символ $S_{h \rightarrow f, k \rightarrow g}$ означает операцию, при которой простой правый узел h превращается в двойку f и одновременно простой левый k — в дырку g и т. д. D — сумма обменных интегралов для одного узла:

$$\sum_{q'} I_{qq'} = D.$$

6. В общем случае решить эти уравнения практически невозможно из-за больших математических трудностей. Однако анализ этих уравнений в некоторых предельных случаях даёт много новых сведений о свойствах системы взаимодействующих электронов в кристалле. Так, например, в случае большой энергии поляризации A , когда отношение энергий B , I , β , γ , δ к интегралу A можно считать малой величиной и искать решение уравнения (7,77) по степеням этих малых величин, то можно строго показать, что состояния системы электронов делятся на два класса. Первый класс состояний оказывается близким к состояниям, описываемым обменной моделью — квазигомеополярные состояния, с которыми мы встречались выше, при рассмотрении метода Боголюбова. В этих состояниях есть, конечно, «примесь» полярных состояний, из-за отличной от нуля вероятности рождения двоек и дырок ($\gamma_{hk} \neq 0$), но соответствующие амплитуды в разложении (7,2) для этой примеси суть малые величины порядка γ/A и т. п. В качестве иллюстрации рассмотрим простейшую модель — линейную цепочку из N атомов, в которой у одного узла имеется электрон с правым спином, а у остальных — с левым. Каждое из невозмущённых неполярных состояний этой модели полностью определяется заданием номера h единственного узла с правым спином. Поэтому соответствующая волновая функция просто равна $a_0(h)$. Из полярных состояний в первом приближении отличными от нуля будут только такие функции $a_1(f, g)$, для которых узлы f и g будут непосредственными соседями, т. е. $f, g = \pm 1$. Это состояние, очевидно, может родиться только из двух неполярных состояний $a_0(f)$ и $a_0(f+1)$. Из общей теории возмущений следует, что связь между этими функциями должна быть линейной. Действительно, из (7,77) найдём приближённо:

$$a_1(f, f+1) = -\frac{\gamma}{A} [a_0(f+1) - a_0(f)], \quad (7,84)$$

$$a_1(f+1, f) = -\frac{\gamma}{A} [a_0(f) - a_0(f+1)]. \quad (7,85)$$

Поскольку $\gamma \ll A$, отсюда видно, что амплитуды полярных состояний $a_1(f, f \pm 1)$ меньше, чем для исходных неполярных состояний. Если теперь перейти к полярным функциям $a_1(f, g)$, для которых $|f - g| > 1$, то они оказываются ещё меньше, чем только что рассмотренные функции для «соседей». Для того чтобы убедиться в этом, запишем уравнение (7,77) для функций $a_1(f, g)$. Это даст

$$\begin{aligned} [E' - A + B(|f - g|)] a_1(f, g) = \\ = \beta' [a_1(f+1, g) + a_1(f-1, g)] + \\ + \beta'' [a_1(f, g+1) + a_1(f, g-1)] \quad (7,86) \\ |f - g| > 1. \end{aligned}$$

Для случая «соседей» уравнения (7,86) примут вид

$$\begin{aligned} [\varepsilon - A + B_1] a_1(f+1, f) = \\ = \beta'_1 a_1(f+2, f) + \beta''_1 a_1(f+1, f-1) + J a_1(f, f+1) + \\ + \gamma [a_0(f+1) - a_0(f)], \quad (7,87) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\varepsilon - A + B_1] a_1(f, f+1) = \\ = \beta'_1 a_1(f-1, f+1) + \beta''_1 a_1(f, f+2) + J a_1(f+1, f) + \\ + \gamma [a_0(f) - a_0(f+1)], \quad (7,88) \end{aligned}$$

где β'_1 и β''_1 — значения интегралов переноса для $|f-g|=1$. Уравнения (7,87) и (7,88) для больших A дают уже известные формулы (7,84) и (7,85). При отыскании решения уравнения (7,86) вспомним (см. раздел 5), что система взаимодействующих электронов в кристалле всегда обладает полным квазиимпульсом в силу трансляционной инвариантности. Поэтому будем искать решение (7,86) в виде

$$a_1(f, g) = e^{i\omega f} b(f-g). \quad (7,89)$$

С другой стороны, из обычной обменной теории²⁹ имеем

$$a_0(f) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\omega f}; \quad (7,90)$$

следовательно, из (7,84) и (7,85) находим:

$$b_1 = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\gamma}{A} (1 - e^{i\omega}), \quad b_{-1} = \frac{1}{\sqrt{N}} \frac{\gamma}{A} (e^{i\omega} - 1). \quad (7,91)$$

Далее, подставляя (7,89) в (7,86), имеем

$$(E' - A + B_k) b_k = (\beta' e^{i\omega} + \beta'') b_{k+1} + (\beta' e^{-i\omega} + \beta'') b_{k-1}. \quad (7,92)$$

Пусть сначала $1 < k < n$; тогда для случая $k=2$ по (7,92) получаем

$$(E' - A + B_2) b_2 = (\beta' e^{i\omega} + \beta'') b_3 + (\beta' e^{-i\omega} + \beta'') b_1. \quad (7,93)$$

Левая часть этого уравнения в первом приближении равна $-A b_2$. Предположим, что b_k убывают с ростом k . Тогда наибольший член в формуле для b_2 должен по (7,93) иметь вид

$$b_2 = -\frac{1}{A} (\beta' e^{-i\omega} + \beta'') b_1.$$

Далее, для $k=3$ имеем

$$[E' - A + B_3] b_3 = (\beta' e^{i\omega} + \beta'') b_4 + (\beta' e^{-i\omega} + \beta'') b_2,$$

откуда в тех же приближениях получаем

$$b_3 = -\frac{1}{A^2} (\beta' e^{-i\omega} + \beta'')^2 b_1.$$

Непосредственная подстановка этого выражения в (7,93) пока - зывает, что учёт члена с b_3 действительно даёт в b_2 поправку

высшего порядка малости. Поэтому предположение об убывании b_k с ростом k является оправданным.

Итак, для всех k , стесненных неравенством $1 < k < n$, получаем

$$b_k = (-1)^{k-1} \left(\frac{\beta' e^{-i\omega} + \beta''}{A} \right)^k b_1, \quad (7,94)$$

а для $-1 > k > -n$ находим

$$b_k = (-1)^{|k|-1} \left(\frac{\beta' e^{i\omega} + \beta''}{A} \right)^{|k|} b_{-1}. \quad (7,95)$$

Для того чтобы учесть конечность кристалла, вводим условия периодичности $b_{k \pm N} = b_k$, в частности $b_n = b_{-n}$ ($n = 1/2 N$) и поэтому

$$b_n = b_{-n} = -\frac{1}{A} [(\beta' e^{i\omega} + \beta'') b_{-n+1} + (\beta' e^{-i\omega} + \beta'') b_{n-1}]. \quad (7,96)$$

Формулы (7,89), (7,91), (7,94), (7,95) и (7,96) дают в совокупности полное решение задачи.

Чтобы найти поправки к энергии кристалла, обусловленные примесью полярных состояний, рассмотрим уравнение для функций $a_0(h)$. Из (7,77) находим:

$$\begin{aligned} \varepsilon a_0(h) + I [a_0(h+1) + a_0(h-1) 2 a_0(h)] = \\ = \delta [a_1(h, h+1) + a_1(h, h-1) - a_1(h+1, h) - \\ - a_1(h-1, h)]. \quad (7,97) \end{aligned}$$

Подстановка (7,84) и (7,85) в (7,97) показывает, что в первом приближении влияние процессов уничтожения двойки и дырки на состояния $a_0(h)$ можно описать, вводя «эффективный интеграл обмена»

$$I' = I - 2 \frac{\gamma_\delta}{A}; \quad (7,98)$$

коэффициенты $a_0(h)'$ в этом приближении не меняются, энергия же получает прирост

$$\Delta E = -4 \frac{\gamma_\delta}{A} (1 - \cos \omega). \quad (7,99)$$

Легко видеть, что можно довести вычисления до любой степени приближения. Полученный результат полностью совпадает со вторым приближением в теории Боголюбова (см. выражение для интеграла обмена (7,75)).

Физический смысл полученного результата следующий: среди состояний, соответствующих наличию одного электрона с правым спином $\hbar$, имеется N таких, которые близки к состояниям обычной обменной модели, игнорирующей полярные состояния. Хотя в рассматриваемой уточненной модели и в этих состояниях учитывается вероятность существования двоек и дырок, но в принятом предположении о большой энергии A эта вероятность мала и быстро

убывает по мере увеличения расстояния между двойкой и дыркой. (Ясно, что если бы все функции $a_1(f, g)$ были величинами порядка $\frac{\gamma}{A}$, то влияние их всё же преобладало бы, так как число этих функций равно $N(N-1)$, тогда как число функций $a_0(h)$ равно N .)

Если «степень полярности» данного состояния можно характеризовать средним числом двоек (или дырок) $\bar{s}$ в этом состоянии, то для рассмотренного класса квазигомеопольярных состояний имеем

$$\bar{s} \sim \frac{\gamma}{A} \ll 1. \quad (7,100)$$

Известное исключение представляет случай $a_0(h) = \text{const}$, соответствующий наименьшему энергетическому уровню ферромагнитного кристалла-полупроводника; в этом случае состояния чисто неполярные, для которых $\bar{s} = 0$.

Нетрудно показать, что этот общий вывод справедлив не только для рассмотренного частного случая, но и для любого числа правых спинов, а также и для случая трёхмерной решётки.

Для того чтобы доказать, что рассмотренный класс состояний электронов в кристалле действительно можно назвать квазигомеопольярным, следует выяснить вопрос о среднем значении оператора полного импульса системы, а также вычислить ускоряющий эффект внешнего электрического поля.

Полный средний ток $\bar{P}_i$, переносимый всей системой электронов во всём кристалле, даётся выражением

$$\bar{P}_i = -\frac{eh}{2\pi i} \sum_{j=1}^N \int \left[\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial (r_i)_j} - \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial (r_i)_j} \right] d\tau. \quad (7,101)$$

Подставляя в (7,101) полную волновую функцию

$$\Psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) = \sum_{fgh} a(fgh) \Psi_{fgh}(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N), \quad (7,102)$$

находим вместо (7,101)

$$\begin{aligned} \bar{P}_i = & -\frac{eh}{2\pi i} \sum_{j=1}^N \sum_{fgh < f'g'h'} [a^*(fgh) a(f'g'h') - \\ & - a^*(f'g'h') a(fgh)] \cdot \int \left[\Psi_{fgh}^* \frac{\partial \Psi_{f'g'h'}}{\partial (r_i)_j} - \right. \\ & \left. - \Psi_{f'g'h'} \frac{\partial \Psi_{fgh}^*}{\partial (r_i)_j} \right] d\tau. \quad (7,103) \end{aligned}$$

Легко показать^{20a}, что в нулевом приближении, когда $a_1(fg) = 0$ и волновая функция системы равна $a_0(h)$, средний ток точно

равен нулю, так же, как было указано выше при рассмотрении метода Боголюбова. Далее, если учесть полярные состояния, но в первом приближении (7,84) и (7,85), то средний ток тоже будет равен нулю. Отличный от нуля ток получим лишь в высших приближениях (см. выше, стр. 345).

7. Рассмотрим ускоряющее действие внешнего электрического поля. Рассмотрение этого вопроса затрудняется в нашей модели тем, что волновые функции принятого представления не образуют полной системы и не являются строго ортогональными. (Впрочем, последнее обстоятельство может быть учтено по методу, указанному Боголюбовым, — см. выше, стр. 329) Поэтому применение обычных квантовомеханических приёмов учёта влияния внешнего электрического поля требует здесь специального обоснования. Наиболее последовательным является следующий метод рассмотрения. Оператор потенциальной энергии внешнего постоянного электрического поля F , направленного вдоль оси x , равен

$$\hat{W} = eF \sum_{j=1}^N x_j. \quad (7,104)$$

Если пренебречь эффектами типа возбуждения атома постоянным полем, то полное волновое уравнение

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = (\hat{H} + \hat{W}) \psi$$

надо написать в новом представлении, считая «координатами» системы номера узлов f, g, h . Оператор (7,104) обладает прежде всего недиагональными элементами, отвечающими различным возможным типам электронных переходов. Эти элементы просто добавляются к соответствующим элементам оператора энергии. Наибольший из этих элементов соответствует простому переходу электрона из одного атома в соседний. В пренебрежении ортогональностью функций этот элемент будет равен

$$eF \int \varphi_f(\mathbf{r}) x \varphi_{f+1}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

В сделанных предположениях это выражение не зависит от номера узла f и по порядку величины меньше, чем eFd , где d — постоянная решётки. При слабых полях eFd заведомо меньше всех остальных энергий в уравнении (7,77). Таким образом, учёт недиагональных элементов оператора $\hat{W}$ сводится лишь к введению относительно очень небольших добавок к энергиям типа β и γ (причём некоторые из этих добавок входят со знаком $+$, а другие со знаком $-$). Ясно поэтому, что мы не потеряем ничего существенного, если вообще не будем рассматривать этих элементов. Диагональные же элементы оператора $\hat{W}$ отличны от нуля только в

полярных состояниях и, как легко можно показать^{20a}, равны

$$eFd \sum_{j=1}^s (f_j - g_j), \quad (7,105)$$

где суммирование идёт по номерам всех двоек и дырок в данном состоянии. Появление этих выражений и представляет собой в математической форме наиболее существенный результат включения электрического поля.

Для иллюстрации метода рассмотрим более простую задачу о влиянии внешнего поля на движение одного «сильно связанного» электрона по одноэлектронной модели (см. раздел 4). Волновое уравнение в этом случае примет вид

$$i\hbar \dot{a}(f, t) = \beta [a(f+1, t) + a(f-1, t)] + eFd \cdot fa(f, t),$$

где β — энергия перехода электрона от узла к узлу. Точное решение этого уравнения равно

$$a(f, t) = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\left(\omega - \frac{eFd}{\hbar} t\right)f} e^{-\frac{i}{\hbar} 2\beta \int_0^t \cos\left(\omega - \frac{eFd}{\hbar} t'\right) dt'}.$$

Смысл этого решения можно кратко выразить, сказав, что под влиянием поля квазиимпульс ω изменяется на $\omega - \frac{eFd}{\hbar} t$. Но это уже известно из точной теории (см. разделы 4 и 5), поэтому можно констатировать, что принятое приближение имеет разумные основания.

Выясним влияние возмущения (7,105) на рассматриваемые квазигеополярные состояния. Нетрудно убедиться, что в сделанных предположениях рассматриваемая система будет обладать стационарными состояниями и в присутствии электрического поля, причём эти состояния практически ничем не будут отличаться от тех, которые имели место до включения поля.

Существенно, что в нулевом приближении матричные элементы оператора (7,104) совершенно точно равны нулю^{20a}. В первом приближении влияние поля скажется только в том, что в диагональных членах уравнений типа (7,87) и (7,88) нужно добавить выражение $-eFd$, ничтожно малое по сравнению со всеми остальными энергиями. Ясно, что возмущение (7,105) дало бы нечто существенное только в тех уравнениях, которые соответствуют очень большим разностям $(f - g)$. Но эти члены не играют никакой роли, потому что для $(f - g) \sim \frac{A}{eFd}$ это приведёт лишь к более быстрому убыванию функций $a_1(fg)$ с ростом $(f - g)$, а такие функции, как было показано выше, практически и без того равны нулю.

Полученным результатам можно дать следующее наглядное объяснение. Выше было найдено, что волновые функции высших приближений для состояний с $s \neq 0$ имеют вид, аналогичный (7,89), а именно, $\sim e^{i\omega f} b(f - g)$. Появление множителя $e^{i\omega f}$, где ω — полный квазимпульс системы «двойка—дырка», указывает на то, что эта система может как целое распространяться по кристаллической решётке (трансляционная инвариантность). Однако эта устойчивая система электрически нейтральна, поэтому постоянное электрическое поле не может оказывать на неё никакого ускоряющего действия, хотя слабое электрическое поле и приводит к небольшому увеличению вероятности перехода электрона в соседний узел.

В сделанных предположениях (большая энергия A) эти вероятности и сами столь малы, что эффект электрического поля по существу ничего не изменяет. Наглядно можно сказать, что «срез» потенциального барьера, который вызывается постоянным полем, сказывается только на расстояниях, очень больших по сравнению с постоянной решётки a , для которых вероятности переходов практически равны нулю.

Таким образом, мы приходим к выводу, что в состояниях разобранного квазигомеопольного типа, с точностью до очень малых величин, никакого тока под влиянием внешнего электрического поля не возникает. Но при достаточно большом A к ним безусловно будут принадлежать энергетически наинизшие состояния. Следовательно, в разобранных предположениях наша модель представляет собой диэлектрик или полупроводник. Наиболее существенным следствием этого вывода является то, что принципиально возможно существование полупроводников (или диэлектриков) с непрерывным энергетическим спектром (см. выше, раздел 5).

Существование такого рода тел принципиально не исключено и в одноэлектронной теории (раздел 4). Действительно, представим себе, что наинизшее энергетическое состояние «газа» невзаимодействующих электронов в этой модели соответствует равномерному размещению электронов по энергетической полосе, по одному электрону на каждый уровень с данным квазимпульсом. Такое состояние не является энергетически изолированным, тем не менее в силу известных правил отбора (см. разделы 4 и 5) никакого ускоряющего действия со стороны электрического поля здесь не может быть. Эту аналогию можно провести и несколько дальше. Если взять, для примера, только ту часть полной многоэлектронной волновой функции, которая соответствует чисто неполярным состояниям, и построить из неё матрицу плотности (см. разделы 4 и 5) для одного электрона, сокращённую по спиновым координатам — $(xyz | \hat{\rho} | x'y'z')$, то эта матрица будет в точности совпадать с матрицей плотности одноэлектронной модели для случая равномерного заполнения зон.

Различие заключается лишь в том, что, в то время как в одно-электронной модели указанное состояние может оказаться энергетически наинизшим лишь в совершенно исключительном случае, в многоэлектронной модели дело обстоит, как ясно из предыдущего, существенно иначе.

8. Таким образом, для того чтобы рассмотреть явления, связанные с проводимостью, необходимо отказаться от рассмотрения квазигомеополярных состояний и перейти к рассмотрению состояний полярных. Для упрощения расчёта предположим сначала, что эффекты рождения и уничтожения двоек и дырок оказывают не очень существенное влияние на вид стационарных состояний системы, так что в известном приближении полное число этих возбуждений системы можно просто считать постоянной. Как видно хотя бы из предыдущего примера, в предположении, что A много больше всех остальных энергий, такое допущение является вполне законным. Но, с другой стороны, как вытекает из общих свойств энергетического спектра системы и как будет показано ниже, полярные состояния могут оказаться энергетически наинизшими только в том случае, когда энергии типа β будут больше A или по крайней мере порядка A . Таким образом, строго говоря, последующие рассуждения относятся не к наинизшему состоянию металла, а к возбуждённым состояниям полупроводника или диэлектрика.

Помимо отбрасывания эффектов уничтожения двоек и дырок введём следующие радикальные упрощения — откажемся от рассмотрения всех обменных эффектов, т. е. будем считать координатами системы исключительно номера двоек и дырок, f и g . Для первой ориентировки такое упрощение вполне разумно. Однако даже и в этих предположениях задача не может быть решена точно. Во-первых, здесь, в противоположность квазигомеополярному случаю, переход от одномерной модели к трёхмерной связан с существенными трудностями. Далее, большие осложнения вносят в задачу наличие электростатического взаимодействия между двойкой и дыркой, возможность обмена их местами, а также то обстоятельство, что «энергия переноса» β' и β'' зависит от взаимного расположения этих индивидуумов.

От этих трудностей целесообразно пока отвлечься и вернуться к ним позже.

Простейшая модель такова: в линейной цепочке ионов движутся два возбуждения — двойка и дырка. Они не могут попасть в один и тот же узел и поэтому как бы непроницаемы друг для друга. Исключительно к этому сводится их взаимодействие. Волновое уравнение для такой системы может быть получено из уравнений (7,86) — (7,88) после соответствующего изменения их сообразно введённым упрощениям. Поскольку рассматриваются только чисто полярные состояния с $s=1$, то можно для краткости записи отбросить в диагональных членах энергию A , играющую роль адди-

тивной постоянной. В итоге находим:

$$\begin{aligned} E'a(f, g) &= \beta' [a(f+1, g) + a(f-1, g)] + \\ &+ \beta'' [a(f, g+1) + a(f, g-1)]; \quad |f-g| > 1; \\ E'a(f+1, f) &= \beta'a(f+2, f) + \beta''a(f+1, f-1). \end{aligned} \quad (7,106)$$

При решении этой системы удобно исходить из следующего. Уравнения (7,106) не устанавливают никакой связи между теми функциями $a(f, g)$, для которых $f > g$, и теми, для которых $g > f$. Ясно, что в сделанных нами предположениях такая связь может быть установлена условиями периодичности. Введём обозначения

$$\left. \begin{aligned} a(f, g) &= a^{(1)}(f, g) \quad (f > g), \\ a(f, g) &= a^{(2)}(f, g) \quad (f < g). \end{aligned} \right\} \quad (7,107)$$

Тогда условия периодичности запишутся так:

$$\begin{aligned} a^{(1)}(f+N, g) &= a^{(2)}(f, g); \\ a^{(2)}(f, g+N) &= a^{(1)}(f, g). \end{aligned} \quad (7,108)$$

Решения (7, 106) имеют вид

$$a^{(1)}(f, g) = P_1 [e^{i(\xi f + \eta g)} - e^{i(\eta f + \xi g)}] e^{i\varphi \frac{f-g}{2}}, \quad (7,109)$$

$$a^{(2)}(f, g) = P_2 [e^{i(\xi f + \eta g)} - e^{i(\eta f + \xi g)}] e^{i\varphi \frac{f-g+N}{2}}. \quad (7,110)$$

Фаза φ определяется из условия

$$e^{i\varphi} = \frac{\beta' e^{i(\xi + \eta)} + \beta''}{\beta' + \beta'' e^{-i(\xi + \eta)}},$$

а амплитуды P_1 и P_2 — из (7,108). Легко видеть, что число различных решений равно $N(N-1)$, что и требовалось определить. Энергия системы равна

$$\begin{aligned} E' - A &= 2 \left[\beta' \cos \left(\xi + \frac{\varphi}{2} \right) + \beta'' \cos \left(\eta - \frac{\varphi}{2} \right) \right] = \\ &= 2 \left[\beta' \cos \left(\eta + \frac{\varphi}{2} \right) + \beta'' \cos \left(\xi - \frac{\varphi}{2} \right) \right] = \\ &= 2 \cos \frac{\xi - \eta}{2} [\beta'^2 + \beta''^2 + 2\beta'\beta'' \cos(\xi + \eta)]^{\frac{1}{2}}. \end{aligned} \quad (7,111)$$

Полученное решение можно наглядно объяснить тем, что в цепочке устанавливается стационарное состояние, представляющее собой результат столкновения двойки с дыркой. Они непроницаемы друг для друга, поэтому при столкновении они обмениваются квазимульсами и разлетаются. Ширина соответствующей энергетической полосы (7,111) определяется величиной интегралов β' и β'' . В этом случае полярных состояний двойка и дырка являются как бы независимыми частицами со своими значениями квазимульсов, тогда как в случае квазигомеоплярных состояний (см. (7, 89)) существовал комплекс двойки и дырки, который двигался как единая система.

Полученные решения без труда обобщаются в тех же приближениях на случай больших значений числа s . В частности, формула для энергии, если положить, что $\beta' = \beta''$, будет иметь вид

$$E' = sA + 2\beta \left[\sum_{i=1}^s \cos \xi_i + \sum_{i=1}^s \cos \eta_i \right]. \quad (7,112)$$

Пока $s < \frac{N}{2}$, ширина полосы растёт по мере роста s . Но когда s делается сравнимым с $\frac{N}{2}$, то начинают играть роль ограничения, наложенные на выбор возможных значений $\xi_1, \xi_2, \dots$ и $\eta_1, \eta_2, \dots$ ²⁰⁵. Это приводит к тому, что, начиная с некоторого s , полоса энергий вновь суживается (в наших приближениях при $s = \frac{N}{2}$ спектр должен превратиться в изолированный уровень энергии). Однако, если учесть явление обмена между двойками и дырками, то и при $s = \frac{N}{2}$ спектр будет иметь вид полосы, ширина которой определяется интегралом обмена.

Полученная картина энергетического спектра делает понятным с точки зрения многоэлектронной полярной модели существование металлов. Когда энергии переноса β' и β'' сравнимы с A , то эффект расширения энергетической полосы с ростом s может «перекрыть» эффект роста энергетического центра тяжести. Поэтому энергетический минимум может оказаться принадлежащим состоянию с конечным s .

Можно освободиться от ряда сделанных выше упрощающих предположений при рассмотрении полярных состояний. Если учесть электростатическое взаимодействие между двойкой и дыркой и между двумя двойками или между двумя дырками, то можно найти такие стационарные состояния, когда двойка и дырка представляют собой единый комплекс. Очевидно, что в этих состояниях, так же как и в квазигомеополярных состояниях, отсутствует ток. Будут иметь место также состояния «слившихся» двоек или дырок, как одной из разновидностей полярных состояний. В несколько иной связи аналогичные состояния (так называемые дублонны) рассматривали Волькенштейн и Бонч-Бруевич³⁰.

9. Можно также рассматривать возбуждённые состояния, когда одна из функций в произведении $\psi_{fgh}(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N)$ относится не к s -состоянию, а к возбуждённому состоянию. Такие «экситонные» состояния были впервые рассмотрены Френкелем³¹.

Наиболее жёстким приближением является, однако, предположение о большой величине энергии A . Удалось пока решить точно

только частный случай для одного правого спина, не делая никаких предположений о величине энергии A . Существенно, что и в общем случае можно выделить два класса состояний, которые лишь в пределе больших A переходят в рассмотренные выше квазигомеополярные и возбуждённые полярные. При этом отнюдь нельзя считать, что состояния, близкие к (7, 89), будут обязательно энергетически наименьшими. Это и можно рассматривать как принципиальное доказательство объяснения металлического состояния в полярной многоэлектронной модели.

10. Переходя к вопросу о среднем токе в полярных состояниях, можно легко показать, что в рассматриваемом случае (7,103) принимает вид

$$\bar{P}_r = -\frac{e\hbar R}{mi} \sum_{f,g} \{a^*(f, g)[a(f+1, g) - a(f-1, g) - a(f, g+1) + a(f, g-1)] - a(f, g)[a^*(f+1, g) - a^*(f-1, g) - a^*(f, g+1) + a^*(f, g-1)]\}, \quad (7,113)$$

где

$$R = \int \psi_f(\mathbf{r}) \frac{\partial \psi_{f+1}(\mathbf{r})}{\partial(\mathbf{r}_r)} d\mathbf{r}.$$

Подставляя в (7,113) решения типа (7,109), находим, что ток равен

$$\bar{P}_r = \frac{2e\hbar}{m} R (\sin \xi - \sin \eta). \quad (7,114)$$

Естественно, что в энергетически наименьшем состоянии средний ток равен нулю, ибо $\xi = 0$ и $\eta = 0$, но бесконечно близкие состояния возбуждения будут уже с током. Такое же выражение для тока недавно получил Тисса в своей теории сверхпроводимости по многоэлектронной модели³². Изложенная здесь полярная модель включает и состояния, постулированные Тиссой. Это — те состояния, в которых двойки и дырки распределены в кристалле упорядоченно, и такие упорядоченные «решётки» двоек и дырок в силу трансляционной инвариантности распространяются «свободно» по кристаллу. С повышением температуры система переходит в более возбуждённые состояния, которым соответствует меньший «порядок» в этих электронных «решётках».

Возвращаясь к задаче об определении ускоряющего действия внешнего электрического поля на квазигомеополярные состояния, можно сделать следующие замечания. Если выразить электропроводность классической формулой (3,1), то для эффективной массы получаем огромные значения $10^{-6} - 10^{-1}$ г или для эффективного числа электронов проводимости соответственно очень малые величины. Поэтому для чистых полупроводников или диэлектриков при не очень высоких температурах электропроводность лежит в преде-

лах от 10^{-15} до 10^{-20} $\text{ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. В сильных полях ($\geq 10^{-5}$ CGSE) наступает нарушение закона Ома за счёт усиления туннельного эффекта через потенциальный барьер, «срезанный» внешним полем. Электропроводность будет в этом случае подчиняться закону

$$\sigma = \sigma_0 e^{a_1 F}, \quad (7,115)$$

где a_1 — постоянная величина. Эта формула согласуется качественно с опытом, как это, например, следует из известной работы А. В. и А. Ф. Иоффе³³.

11. Изложенные выше попытки решения уравнений (7,77) полярной модели ещё весьма далеки от их широкого использования для конкретных расчётов различных свойств кристаллических тел. Гораздо более мощным для этой цели является метод вторичного квантования. Оказывается, удобнее идти здесь не общим методом Боголюбова, а ввести несколько другие операторы вторичного квантования^{20а}, выбранные специально для учёта полярных состояний. Если в качестве основы представления попрежнему пользоваться системой атомных S -функций, то удобно ввести такие координаты:

$$\begin{aligned} P_q & \begin{cases} = 1, \text{ когда узел } q \text{ двойка,} \\ = 0 \text{ во всех остальных случаях;} \end{cases} \\ Q_q & \begin{cases} = 1, \text{ когда узел } q \text{ дырка,} \\ = 0 \text{ во всех остальных случаях;} \end{cases} \\ R_q & \begin{cases} = 1, \text{ когда узел } q \text{ простой правый,} \\ = 0 \text{ во всех остальных случаях;} \end{cases} \\ S_q & \begin{cases} = 1, \text{ когда узел } q \text{ простой левый,} \\ = 0 \text{ во всех остальных случаях.} \end{cases} \end{aligned}$$

В рассматриваемой модели эти величины удовлетворяют условиям

$$P_q + Q_q + R_q + S_q = 1 \text{ (для всех } q),$$

кроме того,

$$\sum_q P_q = \sum_q Q_q = s, \quad \sum_q (R_q - S_q) = 2m.$$

Далее, введём операторы смещения

$$\Gamma_q^+ \Gamma_q^-, \quad \gamma_q^+ \gamma_q^-, \quad \Delta_q^+ \Delta_q^-, \quad \delta_q^+ \delta_q^-,$$

которые определяются условиями

$$\Gamma_q^+ f(P_q \dots) = f(P_q + 1, \dots); \quad \Gamma_q^- f(P_q \dots) = f(P_q - 1, \dots);$$

и т. д.

Наконец, введём амплитуды Бозе вторичного квантования:

$$\begin{aligned} \Phi_q &= \sqrt{P_q} \Gamma^-, & \Phi_q^+ &= \Gamma_q^+ \sqrt{P_q}, & \Psi_q &= \sqrt{Q_q} \gamma_q^-, & \Psi_q^+ &= \gamma_q^+ \sqrt{Q_q}, \\ \varphi_q &= \sqrt{R_q} \Delta_q^-, & \varphi_q^+ &= \Delta_q^+ \sqrt{R_q}, & \phi_q &= \sqrt{S_q} \delta_q^-, & \phi_q^+ &= \delta_q^+ \sqrt{S_q}. \end{aligned}$$

Легко видеть, что

$$\Phi_q \Phi_q^+ = P_q, \quad \Psi_q \Psi_q^+ = Q_q, \quad \varphi_q \varphi_q^+ = R_q, \quad \phi_q \phi_q^+ = S_q, \quad (7,116)$$

$$\left. \begin{aligned} \Phi_q \Phi_q^+ + \Psi_q \Psi_q^+ + \varphi_q \varphi_q^+ + \phi_q \phi_q^+ &= 1, \\ \sum_q \Phi_q \Phi_q^+ &= \sum_q \Psi_q \Psi_q^+ = S, \\ \sum_q (\varphi_q \varphi_q^+ - \phi_q \phi_q^+) &= 2m. \end{aligned} \right\} \quad (7,117)$$

Эти операторы удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$\Phi_q^+ \Phi_{q'} - \Phi_{q'} \Phi_q^+ = \delta_{qq'}, \quad \Phi_q \Psi_{q'} - \Psi_{q'} \Phi_q = 0 \text{ и т. д.} \quad (7,117')$$

Операторы простых φ_q и ϕ_q точно совпадают с вышеприведёнными амплитудами Бозе (7,66), когда число двоек и дырок равно нулю.

В результате стандартных преобразований из уравнения (7, 77) получаем оператор энергии в представлении вторичного квантования:

$$\begin{aligned} H &= s(A + D) + \frac{1}{2} \sum_{q \neq q'} (\Phi_q \Phi_q^+ - \Psi_q \Psi_q^+) (\Phi_{q'} \Phi_{q'}^+ - \Psi_{q'} \Psi_{q'}^+) B_{qq'} - \\ &- \frac{1}{2} \sum_{q \neq q'} (\Phi_q \Phi_q^+ - \Psi_q \Psi_q^+) (\Phi_{q'} \Phi_{q'}^+ - \Psi_{q'} \Psi_{q'}^+) I_{qq'} + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{q \neq q'} (\varphi_q \varphi_{q'} - \psi_q \psi_{q'}) (\varphi_q^+ \varphi_{q'}^+ - \psi_q^+ \psi_{q'}^+) I_{qq'} + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{q \neq q'} (\Phi_q \Psi_{q'} - \Psi_q \Phi_{q'}) (\Phi_q^+ \Psi_{q'}^+ - \Psi_q^+ \Phi_{q'}^+) I_{qq'} + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{q \neq q'} (\varphi_q \varphi_{q'}^+ + \psi_q \psi_{q'}^+) \Phi_q \Phi_q^+ \beta_{qq'} - \\ &- \frac{1}{2} \sum_{q \neq q'} (\varphi_q \varphi_{q'}^+ + \psi_q \psi_{q'}^+) \Psi_q \Psi_q^+ \beta_{qq'}'' + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{q \neq q'} (\varphi_q \psi_{q'} - \psi_q \varphi_{q'}) (\Phi_q^+ \Psi_{q'}^+ - \Psi_q^+ \Phi_{q'}^+) \gamma_{qq'} + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{q \neq q'} (\varphi_q^+ \psi_{q'}^+ - \psi_q^+ \varphi_{q'}^+) (\Phi_q \Psi_{q'} - \Psi_q \Phi_{q'}) \delta_{qq'}. \quad (7,118) \end{aligned}$$

Можно получить более общее выражение этого оператора и при учёте экситонов²³: Выделение малых возбуждений, например, малых отклонений от магнитного насыщения или слабой поляризации, или, наоборот, малых отклонений от почти полной поляризации даёт возможностьinearизовать оператор (7,118) и сразу найти его собственные значения, не решая волнового уравнения.

Если положить $\Phi_q = \Psi_q = 0$, то оператор (7,118) сразу переходит в оператор обычной обменной модели. Можно показать, что оператор (7,118) инвариантен по отношению к преобразованиям координат. Точно так же, как и в методе Боголюбова, можно выразить через операторы (7,116) любую другую динамическую величину рассматриваемой электронной системы. В частности, оператор слагающей полного импульса системы имеет вид

$$P_T = \frac{i\hbar}{2} \sum_{q \neq q'} [(\varphi_q \varphi_{q'}^+ + \psi_q \psi_{q'}^+) (\Phi_q \Phi_q^+ + \Psi_q \Psi_q^+) - \\ - (\varphi_q \varphi_{q'}^+ + \psi_q \psi_{q'}^+) (\Phi_q \Phi_{q'}^+ + \Psi_q \Psi_{q'}^+) + \\ + (\varphi_q \psi_{q'} - \psi_q \varphi_{q'}) (\Phi_q^+ \Psi_{q'}^+ + \Psi_q^+ \Phi_{q'}^+) - \\ - (\varphi_q^+ \psi_{q'}^+ - \psi_q^+ \varphi_{q'}^+) (\Phi_q \Psi_{q'} + \Psi_q \Phi_{q'}) R_{qq'}, \quad (7,119)$$

где

$$R_{qq'} = \int \varphi_q(\mathbf{r}) \frac{\partial \varphi_{q'}(\mathbf{r})}{\partial(\mathbf{r}_T)} d\mathbf{r}.$$

Величина $\hat{P}$ обращается в нуль при $\varphi_q = \psi_q = 0$ и при $\Phi_q = \Psi_q = 0$. Однако первое условие существенно связано с тем, что при выводе этой формулы функции $\varphi_q(\mathbf{r})$ и $\varphi_{q'}(\mathbf{r})$ (при $q \neq q'$) считались строго ортогональными, второе же условие остаётся и при точном рассмотрении и выражает собой тот факт, что в неполярных состояниях полный ток, переносимый системой электронов, равен нулю.

Оператор энергии (7,118) позволяет написать уравнения движения для любого оператора, который может быть выражен как функция операторов (7,116). В силу некоммутативности этих операторов полученные уравнения столь сложны, что их практически невозможно решить. Поэтому пользуются обычно квазиклассическим приближением^{20а, 15, 31}. В формуле (7,118) пренебрегают некоммутативностью величин Φ_q , Ψ_q , φ_q , ψ_q и рассматривают уравнения движения для них как нелинейные уравнения, аналогичные уравнениям метода самосогласованного поля типа Фока. Такое упрощение, естественно, лишает нас возможности получить точные сведения о числе и распределении энергетических уровней в спектре энергии системы. Однако границы энергетического спектра могут быть при этом определены правильно. Количественно квазиклассическое приближение может быть оправдано лучше,

если пренебречь процессами рождения и уничтожения двоек и дырок и считать число s постоянной движения. Если же в выражении (7,118) принять во внимание и члены с «перепутанными» s , то применение квазиклассического метода будет ещё менее обоснованным. Однако и в этом случае можно получить сведения качественного характера о границах и взаимном расположении энергетических полос.

12. В качестве примера рассмотрим случай $s = n$, т. е. случай максимальной «поляриности». Если пренебречь интегралами обмена, то из основного уравнения задачи (7,77) получаем обычное классическое выражение для энергии электростатического взаимодействия

$$E' = nA + \sum_{f \neq f'} B_{ff'} + \sum_{g \neq g'} B_{gg'} - \sum_{f, g} B_{fg}. \quad (7,120)$$

В зависимости от соотношения между абсолютными значениями величин A и B формула (7,120) даёт для E' либо положительные, либо отрицательные значения. Отсюда видно, что в некоторых случаях на основании простых электростатических соображений можно ожидать, что максимальная поляриность состояний будет энергетически наиболее выгодной. Для упрощения ограничимся учётом только тех интегралов $B_{qq'}$, которые относятся к соседним узлам решётки (это не очень точно, так как энергия $B_{qq'}$ сравнительно слабо убывает с ростом расстояния между узлами q и q' , но для качественного рассмотрения это приближение допустимо, тем более что полный электрический заряд любого макроскопически бесконечно малого объёма кристалла всегда равен нулю). Тогда энергию (7,120) можно выразить как функцию одного параметра — числа соседних двоек α . В частности, для линейной цепочки имеем

$$E' = nA + 2(\alpha - n)B, \quad (7,121)$$

где $B = B_{q, q \pm 1}$. Очевидно, что минимальное и максимальное значения (7,121) соответственно равны:

$$E'_{\min} = n(A - 2B), \quad E'_{\max} = n(A + 2B). \quad (7,122)$$

Можно различать два случая: $A < 2B$ — в этом случае полоса состояний с $s = n$ перекрывает неполярную полосу с $s = 0$; $A > 2B$ — в этом случае энергетический минимум полосы с $s = n$ лежит выше минимума полосы с $s = 0$. Приведённые неравенства имеют поразительно простой физический смысл. Из (7,122) видно, что минимальный уровень полосы с $s = n$ соответствует случаю наиболее неравномерного распределения электронного заряда по решётке. Сравнивая это распределение со случаем $s = 0$, видим, что хотя в случае $s = n$ у каждого занятого узла находится по два электрона, но каждый электрон лишён соседей в двух

ближайших узлах. Ясно, что при $A < 2B$ первое распределение будет энергетически более выгодным, нежели второе. Приведённое выше вычисление показывает, что этот результат остаётся в полной силе и в квантовой механике, независимо от значений, которые могут иметь интегралы I и β . Таким образом, с точки зрения принятого приближения можно отчётливо провести деление металлов на два класса. К первому классу принадлежат те из металлов, у которых $A < zB$, где z — число ближайших соседей в кристаллической решётке. К второму классу, по всей вероятности, принадлежат металлы с «вытянутыми» орбитами наружных электронов. Нужно ожидать, что для них окажется справедливой теория, полагающая число электронов проводимости равным числу узлов (из которых половина отрицательных электронов — двойки и половина положительных зарядов — дырки). Это может иметь место для щелочных металлов. Ко второму классу относятся металлы с $A > zB$. Для них нельзя брать в одной линейной комбинации все состояния от $s=0$ до $s=n$, и потому число электронов проводимости будет составлять лишь некоторую долю числа узлов решётки. В рассматриваемом случае ^{20a} можно также учесть и влияние членов с интегралами обмена, однако это не изменит качественно приведённых выше общих выводов.

13. Получим теперь общие формулы для случая любого зафиксированного s . Можно показать ^{20a}, что решения квазиклассических уравнений имеют вид

$$\left. \begin{aligned} \Phi_q &= \sqrt{\frac{s}{2n}} e^{i\left(\nu_1 q a + \frac{\lambda_1 t}{\hbar}\right)}; \\ \Psi_q &= \sqrt{\frac{s}{2n}} e^{i\left(\nu_2 q a + \frac{\lambda_2 t}{\hbar}\right)}; \\ \varphi_q &= \sqrt{\frac{n-s+m}{2n}} e^{i\left(\omega_1 q a + \frac{\lambda_3 t}{\hbar}\right)}; \\ \psi_q &= \sqrt{\frac{n-s-m}{2n}} e^{i\left(\omega_2 q a + \frac{\lambda_4 t}{\hbar}\right)}. \end{aligned} \right\} \quad (7,123)$$

Подставляя (7,123) в (7,118) и ограничиваясь соседями для интегралов I и $\beta' = -\beta'' = \beta$, получаем:

$$\begin{aligned} H = sA + 4s\beta \sin \frac{\nu a}{2} & \left[\frac{n-s}{n} \sin \frac{\nu_1 + \nu_2 - (\omega_1 + \omega_2)}{2} a \cos \frac{\omega a}{2} + \right. \\ & + \frac{m}{n} \cos \frac{\nu_1 - \nu_2 - (\omega_1 + \omega_2)}{2} a \sin \frac{\omega a}{2} \Big] + \frac{n^2 - m^2}{n} I - \left[\frac{s^2}{n} \cos \nu a + \right. \\ & \left. + \frac{(n-s)^2 - m^2}{n} \cos \omega a \right] I, \quad (7,124) \end{aligned}$$

где $\omega = \omega_1 - \omega_2$, $\nu = \nu_1 - \nu_2$. Члены, содержащие интегралы элек-

тростатического взаимодействия $B_{qq'}$, точно обратились в нуль. Это связано с тем, что двойки и дырки, распространяясь по кристаллу в виде плоских волн (7,123), принимают самые разнообразные взаимные расположения. Среднее значение электростатической энергии взаимодействия при всех этих расположениях равно энергии sA . Для оценки влияния менее равномерных распределений двоек и дырок следует воспользоваться «точечным» типом решений, когда операторы $\Phi_q, \Psi_q, \varphi_q, \psi_q$ могут принимать значения нуль или единица в соответствии с условием (7,117). Тогда энергия системы (7,118) примет вид

$$H = s(A + 2I) + B(\alpha - \beta) - I(\alpha - \gamma), \quad (7,125)$$

где величины α, β и γ имеют следующий смысл: α равно числу тех двоек, за которыми следуют двойки плюс число тех дырок, за которыми следуют дырки; β равно числу двоек, за которыми следуют дырки плюс число тех дырок, за которыми следуют двойки; γ равно числу тех простых правых, за которыми следуют простые левые плюс число тех простых левых, за которыми следуют простые правые.

Формулы (7,124) и (7,125) дают приблизительное представление о виде энергетического спектра системы. Разумеется, такое разделение спектра на две ветви является искусственным следствием применённых приближений. Но одно обстоятельство уловлено этими формулами правильно: в то время как при больших β двойки и дырки стремятся равномерно «размазаться» по всему металлу, в результате чего суммарная энергия электростатического взаимодействия между ними в среднем равна нулю, при больших B энергетически выгоднее наличие последовательных сгущений и разрежений заряда, которые также распространяются по всему кристаллу в силу трансляционной инвариантности.

14. Формулы (7,124) и (7,125) позволяют выявить некоторые типичные случаи расположения энергетических минимумов спектра системы.

а) Минимум энергии осуществляется при $s = 0$.

Предположим, что $I > 0$ (случай ферромагнетика). Тогда случай а) соответствует значению минимальной энергии

$$H_{\text{мин}} = 0.$$

Этот уровень лежит при $\omega = 0$; он одинаков для всех значений результирующего момента m от $-n$ до $+n$.

б) Минимум энергии осуществляется при $0 < s < n$.

Это можно получить, например, при

$$\omega = 0, \quad \nu = -\frac{\pi}{a}, \quad \nu_1 + \nu_2 - (\omega_1 + \omega_2) = \frac{\pi}{a},$$

если удовлетворяется условие

$$A + 2I - 4\beta < 0.$$

Действительно, тогда значению s , равному

$$s_0 = \frac{n(A + 2I - 4\beta)}{8\beta},$$

будет соответствовать энергия

$$H_{\min} = \frac{n(A + 2I - 4\beta)^2}{16\beta}, \quad (7,126)$$

которая меньше нуля и может фактически оказаться наименьшей. Здесь предполагалось, что $\beta > 0$; при $\beta < 0$ наименьший уровень соответствовал бы значению $\gamma = +\frac{\pi}{a}$. Этот энергетический уровень одинаков для всех m от $-(n - s_0)$ до $+(n - s_0)$.

в) Минимум энергии осуществляется при $s = n$.

Из формулы (7,126) видно, что этот случай возможен, если энергия

$$H_{\min} = n[A - 2(B - I)]$$

меньше нуля и меньше других возможных минимумов.

Кроме указанных трёх случаев не исключены и другие; однако они менее типичны и не дают ничего принципиально нового. При рассмотрении формулы (7,124) может показаться, что случай б) является характерным только для ферромагнетиков, поскольку уровень (7,126), как уже указывалось, одинаков для широкой области значений m . Далее, отсюда как будто вытекает, что в полярной модели существует больше возможностей для появления ферромагнетизма, чем в неполярной. Это, однако, неправильно, ибо при выводе формулы (7,126) отбрасывались последние члены (7,118) с перепутанными s , которые в общем случае не малы по сравнению с членами, содержащими, например, интегралы β' и β'' . Из (7,116) видно непосредственно, что именно при $\omega = 0$, когда $\varphi_q = \psi_q = \text{const}$, такое отбрасывание вполне законно, и потому формула для наименьшего энергетического уровня ферромагнетика действительно имеет вид (7,126). Однако из того же выражения (7,118) видно, что как раз для неферромагнетиков, т. е. при значениях ω , близких к π , члены с интегралами γ и δ становятся существенными и расширяют энергетическую полосу и тем самым понижают энергетический минимум неферромагнитных состояний.

15. После этих общих соображений о характере энергетического спектра обратимся к методам точного решения квантово-механической задачи, не прибегая к квазиклассическому приближению. Наиболее действенным методом здесь является метод малых возмущений или квазичастиц. Для иллюстрации рассмотрим несколько примеров.

Остановимся прежде всего на качественном определении метода квазичастиц. В общем случае оператор энергии не является суммой однопотенциальных вкладов в силу взаимодействия между частицами. Однако при слабых возбуждениях взаимодействующей

системы оператор её энергии может быть представлен в виде аддитивной суммы однотипных операторов этих возбуждений. Каждому элементарному возбуждению можно сопоставить определённый дискретный образ, который и называют квазичастицей. Исходя из общей связи между эффективной массой и энергией, можно определить эффективную массу квазичастицы и рассматривать исходную систему сильно взаимодействующих частиц как идеальный газ квазичастиц, со всеми преимуществами такого рассмотрения. Возможность введения квазичастиц есть одно из проявлений атомизма в системах многих микрочастиц.

Исторически одним из первых примеров применения метода квазичастиц была задача о колебаниях кристаллов, а также квантование электромагнитного поля. В первом случае квазичастицами являются фононы — упругие, или тепловые кванты, а во втором — фотоны, или световые кванты.

Для применения обычной газокINETической трактовки к идеальным газам квазичастиц требуется выяснить тип статистики, которой они должны подчиняться. Это возможно сделать, если известны спиновые характеристики элементарных возбуждений или тип перестановочных соотношений для операторов вторичного квантования. Могут быть два типа газов квазичастиц — подчиняющихся симметричной (Бозе) или антисимметричной (Ферми) статистике.

В этой возможности введения «газов» квазичастиц и заключается своеобразное «оправдание» выводов одноэлектронной теории, которые «непонятным» образом вполне удовлетворительно совпадали с опытными данными. Фактически в этих случаях «электрон» одноэлектронной модели по своим свойствам очень близок к квазичастицам многоэлектронной системы.

Рассмотрим прежде всего ферромагнитный кристалл в состояниях, близких к магнитному насыщению («влево»), и при условии, что он имеет мало электронов проводимости (мало «двоек» и «дырок») ²⁴. При этих допущениях в силу (7,117) можно положить

$$\Phi_q \Phi_q^+, \Psi_q \Psi_q^+, \varphi_q \varphi_q^+ \ll \Phi_q \Psi_q^+ \approx 1.$$

Тогда, если воспользоваться (7,117') и (7,118), то упрощённый оператор энергии примет вид

$$\begin{aligned} \hat{H} = sA + \sum_{q < q'} I_{qq'} (\varphi_q \Phi_q^+ - \varphi_q' \varphi_q'^+) + \\ + \sum_{q < q'} \beta_{qq'}' \Phi_q \Phi_q^+ - \sum_{q < q'} \beta_{qq'}'' \Psi_q \Psi_q^+. \end{aligned} \quad (7,127)$$

К этому оператору можно ещё добавить член, учитывающий влияние возбуждённых электронов, предположив при этом, что число «левых» экситонов (т. е. узлов с возбуждёнными электронами с левым спином) больше, чем число «правых» экситонов. Этот

добавочный член имеет вид

$$\Delta E (s'_r + s'_l) + \sum_{q < q'} I_{qq'}^* (\varphi_q^* \varphi_q^{*+} - \varphi_q^* \varphi_q^{*+}), \quad (7,128)$$

где φ_q^* , φ_q^{*+} — операторы вторичного квантования для правых экситонов, а $I_{qq'}^*$ — интеграл обмена между электронами узлов с возбуждениями и узлами без возбуждений («простыми»), ΔE — энергия возбуждения узла с экситоном (правым или левым), s'_r — число правых, s'_l — число левых экситонов. Волновой характер элементарных возбуждений проявляется ещё ярче, если вместо операторов Φ_q , Ψ_q , φ_q , φ_q^* ввести их амплитуды Фурье Φ_μ , Ψ_μ , φ_μ , φ_μ^* :

$$\left. \begin{aligned} \Phi_\mu &= N^{-\frac{1}{2}} \sum_{q=1}^N e^{i(k_\mu^{(1)} R_q)} \Phi_q; \\ \Psi_\mu &= N^{-\frac{1}{2}} \sum_{q=1}^N e^{i(k_\mu^{(2)} R_q)} \Psi_q; \\ \varphi_\mu &= N^{-\frac{1}{2}} \sum_{q=1}^N e^{i(k_\mu^{(3)} R_q)} \varphi_q; \\ \varphi_\mu^* &= N^{-\frac{1}{2}} \sum_{q=1}^N e^{i(k_\mu^{(4)} R_q)} \varphi_q^*, \end{aligned} \right\} \quad (7,129)$$

где N — число узлов решётки, R_q — радиус-вектор между произвольным началом координат и узлом q в единицах постоянной решётки, а $k_\mu^{(1)}$, $k_\mu^{(2)}$, $k_\mu^{(3)}$ и $k_\mu^{(4)}$ — квазиимпульсы, соответственно, двоек, дырок, простых правых и «правых» экситонов. Условия периодичности требуют, чтобы величины этих векторов удовлетворяли соотношениям типа

$$k_{\mu x}^{(1)} = \frac{2\pi\lambda_x^{(1)}}{G_x}; \quad k_{\mu y}^{(1)} = \frac{2\pi\lambda_y^{(1)}}{G_y}; \quad k_{\mu z}^{(1)} = \frac{2\pi\lambda_z^{(1)}}{G_z} \text{ и т. д.}, \quad (7,130)$$

где $\lambda_x^{(1)}$, $\lambda_y^{(1)}$, $\lambda_z^{(1)}$, ... — целые числа, лежащие в пределах $-\frac{1}{2}G_x$ и $\frac{1}{2}G_x - 1$, $-\frac{1}{2}G_y$ и $\frac{1}{2}G_y - 1$, $-\frac{1}{2}G_z$ и $\frac{1}{2}G_z - 1$, а G_x , G_y , G_z — размеры кристалла вдоль осей x , y , z в единицах постоянной решётки. Перестановочные соотношения в новых операторах имеют вид

$$\Phi_\mu \Phi_\mu^+ - \Phi_\mu^+ \Phi_\mu = \delta_{\mu\mu'} \text{ и т. д.} \quad (7,131)$$

Используя (7,131) и выражения для новых операторов (7,129), вместо (7,118) получаем оператор энергии, приведённый к диаго-

нальному виду,

$$\hat{H} = \Delta E (s'_r + s'_l) + sA + \sum_{\mu} A_{\mu} \Psi_{\mu} \Psi_{\mu}^+ + \sum_{\mu} B_{\mu} \Phi_{\mu} \Phi_{\mu}^+ + \\ + \sum_{\mu} C_{\mu} \Psi_{\mu}^* \Psi_{\mu}^+ + \sum_{\mu} D_{\mu} \Phi_{\mu}^* \Phi_{\mu}^+, \quad (7,132)$$

где введены сокращённые обозначения энергий квазичастиц:

$$\left. \begin{aligned} A_{\mu} &= \sum_h I_h(R_h) [1 - e^{i(k_{\mu}^{(3)} R_h)}]; \\ B_{\mu} &= \sum_h \beta_h(R_h) e^{i(k_{\mu}^{(1)} R_h)}; \\ C_{\mu} &= - \sum_h \beta_h^*(R_h) e^{i(k_{\mu}^{(2)} R_h)}; \\ D_{\mu} &= \sum_h I_h^* [1 - e^{i(k_{\mu}^{(4)} R_h)}]; \\ R_h &= R_q - R_{q'}. \end{aligned} \right\} \quad (7,133)$$

Из определения операторов $\Phi_{\mu} \Phi_{\mu}^+$, $\Psi_{\mu} \Psi_{\mu}^+$, $\Psi_{\mu}^* \Phi_{\mu}^+$, $\Phi_{\mu}^* \Psi_{\mu}^+$ следует, что их собственные значения суть целые числа: $n_{\mu}^{(1)}$, $n_{\mu}^{(2)}$, $n_{\mu}^{(3)}$, $n_{\mu}^{(4)} = 0, 1, 2, \dots$. Следовательно, собственные значения оператора энергии (7,132) для смеси «газов» двоек, дырок, простых правых и правых экситонов равны аддитивной сумме парциальных энергий (7,133) четырёх названных типов квазичастиц. Этот случай относится скорее не к ферромагнитным металлам, а к ферромагнитным полупроводникам. Используя выражение для энергии и симметричную статистику, можно вычислить температурную зависимость самопроизвольной намагниченности M_s при низких температурах. Используя обычный метод расчёта (см., например, ²⁹), найдём:

$$M_s = N \mu_B \left\{ 1 - \left(\frac{T}{\theta_1} \right)^{\frac{3}{2}} + e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \times \right. \\ \left. \times \left[1 - \left(\frac{T}{\theta_2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] - e^{-\frac{A + 4\beta}{kT}} \left(\frac{T}{\theta_3} \right)^{\frac{3}{2}} \right\}, \quad (7,134)$$

если

$$\beta' = \beta'' = \beta \text{ и } \theta_1 \cong \frac{I}{k}, \quad \theta_2 \cong \frac{I^*}{k}, \quad \theta_3 \cong \frac{|\beta|}{k}. \quad \mu_B - \text{магнетон Бора.}$$

Если экситоны в полупроводнике и полярные состояния имеют очень высокую энергию возбуждения $\left(\frac{\Delta E}{kT} \rightarrow \infty, \frac{A}{kT} \rightarrow \infty \right)$, то

они практически не вносят своей доли в самопроизвольную намагниченность полупроводника, и формула (7,134) в этом случае совпадает с хорошо известным выражением M_s обменной модели¹⁹. Если же самопроизвольная намагниченность обусловлена только возбужденными состояниями (интеграл обмена для ферромагнетиков — простых правых отрицателен), то температурная зависимость $M_s(T)$ будет совсем иной, а именно:

$$M_s(T) = N\mu_B e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \left[1 - \left(\frac{T}{\theta_2} \right)^{\frac{3}{2}} \right], \quad (7,135)$$

т. е. при $T \rightarrow 0^\circ$ экситонная намагниченность стремится к нулю, и, следовательно, ферромагнитные полупроводники такого типа будут иметь вторую низкотемпературную точку Кюри при 0°K . Пока ещё нет достаточных опытных данных, чтобы можно было проверить это предсказание теории²³.

Помимо расчета статических свойств полученный выше результат может служить исходным моментом и для расчета кинетических процессов, например электропроводности. В этом случае можно применить обычную схему кинетического уравнения, в которое в качестве неизвестных функций входят функции распределения чисел квазичастиц. Такой метод трактовки кинетических процессов в кристаллах был с успехом применен Ахиезером²⁵, а также Ахиезером и Померанчуком²⁶ для расчета времени релаксации между решёткой и спиновой системой и внутри спиновой системы как для случая парамагнетиков, так и для ферромагнетиков, используя обменную модель без учёта полярных состояний.

16. В качестве примера приведём расчёт температурной зависимости электропроводности металла по многоэлектронной модели в том случае, когда роль электронов проводимости играют квазичастицы — двойки и дырки, которых мало по сравнению с числом узлов решётки («плохие металлы»)²⁷. В этом случае

$\frac{s}{N} \ll 1$, но всё же наинизший энергетический уровень в кристалле принадлежит той полосе энергетического спектра, для которой $s \neq 0$, хотя и $s \ll N$. В силу условия $s \ll N$ (7,117) приближённо можно записать так:

$$\varphi_q \varphi_q^+ + \psi_q \psi_q^+ \approx 1 \quad \text{и} \quad \sum_{q=1}^N (\varphi_q \varphi_q^+ + \psi_q \psi_q^+) \approx N.$$

Кроме того, будем считать, что кристалл не ферромагнитен, поэтому в наинизшем энергетическом состоянии $m=0$. Это условие вместе с (7,117) позволяет с достаточным приближением считать, что

$$\varphi_q \sim \psi_q \sim \varphi_q^+ \sim \psi_q^+ \sim \text{const} \sim \frac{1}{\sqrt{2}}.$$

Используя эти приближения, а также опуская члены с произведением четырёх операторов Φ_q и Ψ_q и заменяя число s в первом слагаемом (7,118), по (7,117) находим выражение для энергии слабо поляризованного металла:

$$\hat{H} = \frac{1}{2} A \sum_{q=1}^N (\Phi_q \Phi_q^+ + \Psi_q \Psi_q^+) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{q=1 \\ (\neq \alpha)}}^N I_{\alpha 1} \sum_{q'=1}^N (\Phi_{q'} \Phi_{q'}^+ + \Psi_{q'} \Psi_{q'}^+) + \\ + \sum_{(q \neq q')} [(\Phi_{q'} \Phi_q^+ + \Phi_q \Phi_{q'}^+) \beta'_{qq'} - (\Psi_{q'} \Psi_q^+ + \Psi_q \Psi_{q'}^+) \beta''_{qq'}]. \quad (7,136)$$

Интегралы обмена и переноса, входящие в (7,136), являются функциями расстояния между узлами решётки. Обозначая через $R_{qq'}^0$ расстояние между равновесными положениями узлов q и q' , можно написать

$$R_{qq'} = R_{qq'}^0 + \Delta R_{qq'}; \quad \Delta R_{qq'} = \Delta R_q - \Delta R_{q'}, \quad (7,137)$$

где ΔR_q — смещение q -го узла, вызванное тепловым движением. Считая смещение малым, можно разложить интегралы $I_{qq'}$ и $\beta'_{qq'}$, $\beta''_{qq'}$ по степеням этого смещения, что даёт возможность выделить в операторе энергии (7,136) возмущение, обуславливающее взаимодействие двоек и дырок с функциями теплового движения решётки. Далее расчёт идёт обычным путём. Вместо операторов Φ_q и Ψ_q вводим их амплитуды Фурье (см. (7,123)), тем самым линейаризуем нулевой член оператора (7,136) и находим энергии элементарных возбуждений. Затем определяем оператор возмущения. Для этого смещение $\Delta R_{qq'}$ разлагаем, как обычно, по плоским волнам. Находим матричные элементы оператора энергии возмущения и составляем по стандартным правилам кинетическое уравнение задачи. Решить это уравнение из-за математических сложностей очень трудно, но можно определить температурную зависимость возмущения функции распределения двоек и дырок, что в конце концов даёт возможность найти температурную зависимость электросопротивления. В результате всех указанных вычислений³⁷ находим, что при температурах вблизи 0°K , или, точнее, при $T \ll \frac{\theta^2}{\theta'}$ или $T \ll \frac{\theta^2}{\theta''}$,

$$\rho \sim T, \quad (7,138)$$

а при $T \gg \frac{\theta^2}{\theta'}$ или $T \gg \frac{\theta^2}{\theta''}$, но, конечно, при $T \ll \theta, \theta', \theta''$ имеем

$$\rho \sim T^2, \quad (7,139)$$

где θ — обычная дебаевская характеристическая температура, а $\theta' = \frac{\beta'}{k}$, $\theta'' = \frac{\beta''}{k}$ — соответственно критические температуры двоек и дырок. Указанные области температур имеют простой физический смысл. Действительно, для средней энергии двоек или дырок

имеем (с точностью до аддитивной постоянной)

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} (A + D) \cong \beta' (ak')^2 \sim kT;$$

$$\overline{ak'} \sim \left(\frac{T}{\theta'} \right)^{\frac{1}{2}} \text{ и } \overline{ak''} \sim \left(\frac{T}{\theta''} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Для средней энергии фононов также имеем $\bar{\varepsilon}_f = \hbar \bar{\omega}_f = \hbar u_f \bar{f}$; $\bar{f} \sim \frac{T}{a\theta}$ или $a\bar{f} \sim \frac{T}{\theta}$. Следовательно, при $T \gg \frac{\theta^2}{\theta'}$ осуществляется случай $\bar{f} \gg \bar{k}'$, а при $T \ll \frac{\theta^2}{\theta'}$ — случай $\bar{f} \ll \bar{k}'$. Граница между этими областями $\frac{\theta^2}{\theta'}$ или $\frac{\theta^2}{\theta''}$ лежит в интервале температур от 1 до 10° K . В самом деле, $\beta', \beta'' \sim 10^{-12} - 10^{-13}$ эргов, $\theta \sim 10^2$, и поэтому в силу того, что $\theta' = \frac{\beta'}{k}$; $\theta'' = \frac{\beta''}{k}$, имеем $\theta' \sim \theta'' \sim 10^3 - 10^4$ и $\theta^2/\theta' \sim \theta^2/\theta'' \sim 1^\circ - 10^\circ \text{ K}$.

Опыт подтверждает полученный результат. Фактически в большом числе «плохих» металлов вроде графита, платины, гафния, циркония, цезия, вольфрама и др. температурный ход электросопротивления отнюдь не следует результату, предсказываемому одноэлектронной теорией ($\sim T^5$), а даёт очень хорошее качественное согласие с результатами, полученными выше. Требуются, однако, более тщательные низкотемпературные исследования и в первую очередь исследование температурной зависимости электронной части теплоёмкости, чтобы окончательно дать заключение о типе статистики, которой подчиняются электронные элементарные возбуждения в этих и других металлах.

Можно показать, что в случае сильно полярных кристаллов, когда $s \sim n$, элементарные возбуждения (которые в данном случае являются малыми отклонениями от полной полярности) также подчиняются статистике Бозе, и температурная зависимость электросопротивления получается также линейной или квадратичной.

17. Рассмотренные варианты многоэлектронной полярной модели не являются единственными. Можно в качестве системы одноэлектронных функций для антисимметризованных произведений (6,2') выбрать не атомные функции, как это делалось до сих пор, а одночастичные функции одноэлектронной теории (4,15). Наиболее подробно этот способ выбора функций (6,2') был развит в работе Гейликмана²¹ (см. также^{38, 39, 40}). Если ограничиться учётом лишь одной зоны и считать, что число электронов равно числу узлов решётки, то уровни в полосе, каждый из которых характеризуется определённым значением квазиимпульса, $\mathbf{k}_i$ ($i=1, 2, \dots, N$), распадаются на четыре группы: 1) уровни, занятые одним электроном с «правым» спином, 2) уровни, занятые одним электроном с «левым»

спинном, 3) уровни, занятые двумя электронами с разноимёнными спинами, и 4) уровни, не занятые электронами.

Обозначим номера первой группы через $h_1 h_2 \dots h_t$ (t — число таких уровней), номера второй группы — через $k_1 k_2 \dots k_u$ (u — число их), номера третьей группы — через $f_1 f_2 \dots f_s$ (s — число их) и номера четвёртой группы — через $g_1 g_2 \dots g_s$ (s — число их). Волновая функция (6,2) будет иметь вид

$$\begin{aligned} \psi_{f_1 \dots f_s; g_1 \dots g_s; h_1 \dots h_t}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{(N!)^{1/2}} \sum_p \eta_p P \psi_{k_{f_1}}(\mathbf{r}_{f_1}) \psi_{k_{f_1}}(\mathbf{r}_{g_1}) \dots \\ \dots \psi_{k_{f_s}}(\mathbf{r}_{f_s}) \psi_{k_{f_s}}(\mathbf{r}_{g_s}) \psi_{k_{h_1}}(\mathbf{r}_{h_1}) \dots \psi_{k_{h_t}}(\mathbf{r}_{h_t}) \psi_{k_{h_1}}(\mathbf{r}_{k_1}) \dots \\ \dots \psi_{k_{k_u}}(\mathbf{r}_{k_u}) C_R(\sigma_{f_1}) C_L(\sigma_{g_1}) \dots C_R(\sigma_{f_s}) \dots C_L(\sigma_{g_s}) C_R(\sigma_{h_1}) \dots \\ \dots C_R(\sigma_{h_t}) C_L(\sigma_{k_1}) \dots C_L(\sigma_{k_u}). \quad (7,140) \end{aligned}$$

Подставляя эти функции в (6,1) и затем в волновое уравнение (1,5), найдём систему уравнений типа (6,2). Матричные элементы в полученной системе уравнений будут в данном случае не функциями номеров узлов, как это имело место в (7,77), а функциями квазиимпульсов. В частности, диагональный матричный элемент будет равен

$$\begin{aligned} (fgh | \hat{H} | fgh) = 2 \sum_f E(\mathbf{k}_f) + \sum_h E(\mathbf{k}_h) + \sum_k E(\mathbf{k}_k) + \\ + 4 \sum_{f < f'} B(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_{f'}) + 2 \sum_{p, f} B(\mathbf{k}_p, \mathbf{k}_f) + \sum_{p < p'} B(\mathbf{k}_p, \mathbf{k}_{p'}) + \\ + \sum_f B(\mathbf{k}_f) - 2 \sum_{f < f'} I(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_{f'}) - \sum_{p, f} I(\mathbf{k}_p, \mathbf{k}_f) - \\ - \sum_{p < p'} I(\mathbf{k}_p, \mathbf{k}_{p'}), \quad (7,141) \end{aligned}$$

где $E(\mathbf{k})$ — энергия электрона, определяемая по уравнению (4,2) одноэлектронной теории, $B(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ и $B(\mathbf{k})$ — соответственно энергии электростатического взаимодействия двух электронов разных уровней и одного уровня

$$B(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \int |\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 |\psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}')|^2 v(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d\mathbf{r} d\mathbf{r}',$$

$$B(\mathbf{k}) = \int |\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 |\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}')|^2 v(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d\mathbf{r} d\mathbf{r}',$$

а $I(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ — интеграл обмена:

$$I(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \int \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}'}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}') \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}') v(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d\mathbf{r} d\mathbf{r}'.$$

Из-за ортогональности спиновых функций недиагональные матричные элементы в (6,2) исчезают, если суммарный спиновый момент в различных состояниях различен. Поэтому уравнения распадается на системы с одинаковым спиновым числом m . Набор индексов $f'g'h'$ может отличаться от набора fgh в недиагональных матричных элементах $(fgh|\hat{H}|f'g'h')$ при постоянном m за счёт простых или двойных перестановок. Тройные перестановки дадут всегда нуль из-за ортогональности волновых функций (4,15). Из простых перестановок отличные от нуля элементы даёт лишь перестановка между двумя одиночными разноимёнными спинами. Её схематически можно представить так:

$$\psi_{k_h}(\mathbf{r}) C_R(\sigma_h) \psi_{k_k}(\mathbf{r}') C_L(\sigma_k) \rightarrow \psi_{k_k}(\mathbf{r}) C_R(\sigma_k) \psi_{k_h}(\mathbf{r}') C_L(\sigma_h).$$

Соответствующий этой перестановке матричный элемент равен обменному интегралу с отрицательным знаком. При всех других простых перестановках (двойного уровня с пустым, двойного с правым или левым одиночным, пустого с одиночными, распад двойного на два простых и образование двойного из двух простых) для функций (4,15) матричные элементы равны нулю. Действительно, например, при перестановке двойного уровня с левым одиночным матричный элемент имеет вид

$$\int \psi_{k_f}(\mathbf{r}) \psi_{k_k}^*(\mathbf{r}) |\psi_{k_s}(\mathbf{r}')|^2 v(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d\mathbf{r} d\mathbf{r}';$$

используя (4,15), находим:

$$\int e^{i(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_k) \cdot \mathbf{r}} u(\mathbf{k}_f, \mathbf{r}) u^*(\mathbf{k}_k, \mathbf{r}) |u(\mathbf{k}_s, \mathbf{r}')|^2 v(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) d\mathbf{r} d\mathbf{r}'.$$

Вводим относительные координаты $\mathbf{r} - \mathbf{r}' = \rho$ и будем отсчитывать $\mathbf{r}$ от узлов решётки $\mathbf{a}_i$, т. е. $\mathbf{r} = \mathbf{a}_i + \mathbf{R}$. Это даёт:

$$\sum_{a_i} e^{i(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_k) \cdot \mathbf{a}_i} \int e^{i(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_k) \cdot \mathbf{R}} u(\mathbf{k}_f; \mathbf{R}) u(\mathbf{k}_k; \mathbf{R}) |u(\mathbf{k}_s; \mathbf{R} - \rho)|^2 \times \\ \times v(|\rho|) d\rho d\mathbf{R}.$$

В силу того, что $(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_k) \neq 0$, этот интеграл равен нулю. Однако при двойных перестановках (одновременный обмен местами двух одиночных уровней с дыркой и одним пустым уровнем, распад и образование двух двойных, одновременная перестановка двух одиночных с двумя двойными и двумя пустыми) матричные элементы будут отличны от нуля, если разность квазиимпульсов нового и исходного состояний для двух электронов одинакова по абсолютной величине (закон сохранения квазиимпульса):

$$\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}'_1 = \pm (\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}'_2).$$

Гейлиман²¹ рассмотрел случай ферромагнетика при низких температурах, когда полное число левых спинов $u+s=l$ мало (т. е. $l \ll N$). Если для функций (4,15) принять приближение сильной связи, а именно,

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{i=0}^N e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{a}_i)} \varphi_0(\mathbf{r} - \mathbf{a}_i), \quad (7,142)$$

то уравнение (6,2) (см. также (7,141)) примет вид

$$\begin{aligned} E' a(\mathbf{k}_{f_1} \dots \mathbf{k}_{f_s}, \mathbf{k}_{g_1} \dots \mathbf{k}_{g_s}, \mathbf{k}_{h_1} \dots \mathbf{k}_{h_t}) = \\ = (fgh | \hat{H} | fgh) a(\mathbf{k}_{f_1} \dots \mathbf{k}_{f_s}, \mathbf{k}_{g_1} \dots \mathbf{k}_{g_s}, \mathbf{k}_{h_1} \dots \mathbf{k}_{h_t}) - \\ - \sum_{\mathbf{k}_h, \mathbf{k}_k} I(\mathbf{k}_h, \mathbf{k}_k) a(\mathbf{k}_{f_1} \dots \mathbf{k}_{f_s}, \mathbf{k}_{g_1} \dots \mathbf{k}_{g_s}, \mathbf{k}_{h_1} \dots \mathbf{k}_{h_t} + \\ + \sum_{\substack{\mathbf{k}_f < \mathbf{k}_{f_1}; \mathbf{k}_h, \mathbf{k}_{h_1}}} I(\mathbf{k}_{f_1}, \mathbf{k}_h) \delta[\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_h \pm (\mathbf{k}_{f_1} - \mathbf{k}_{h_1})] \times \\ \times a(\mathbf{k}_{f_1} \dots \mathbf{k}_h \dots \mathbf{k}_{h_1} \dots \mathbf{k}_{f_s}; \mathbf{k}_{g_1} \dots \mathbf{k}_{g_s}; \mathbf{k}_{h_1} \dots \mathbf{k}_f \dots \mathbf{k}_{f_1} \dots \mathbf{k}_{h_t}) + \\ + \sum_{\substack{\mathbf{k}_g < \mathbf{k}_{g_1}; \mathbf{k}_h, \mathbf{k}_{h_1}}} I(\mathbf{k}_{g_1}, \mathbf{k}_h) \delta[\mathbf{k}_g - \mathbf{k}_h \pm (\mathbf{k}_{g_1} - \mathbf{k}_{h_1})] \times \\ \times a(\mathbf{k}_{f_1} \dots \mathbf{k}_{f_s}; \mathbf{k}_{g_1} \dots \mathbf{k}_h \dots \mathbf{k}_{h_1} \dots \mathbf{k}_{g_s}; \mathbf{k}_{h_1} \dots \mathbf{k}_g \dots \mathbf{k}_{g_1} \dots \mathbf{k}_{h_t}) - \\ - \sum_{\substack{\mathbf{k}_f < \mathbf{k}_g; \mathbf{k}_h \neq \mathbf{k}_{h_1}}} I(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_g) \delta[\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_h \pm (\mathbf{k}_g - \mathbf{k}_{h_1})] \times \\ \times a(\mathbf{k}_{f_1} \dots \mathbf{k}_h \dots \mathbf{k}_{f_s}; \mathbf{k}_{g_1} \dots \mathbf{k}_{h_1} \dots \mathbf{k}_{g_s}; \mathbf{k}_{h_1} \dots \mathbf{k}_f \dots \mathbf{k}_g \dots \mathbf{k}_{h_t}). \quad (7,143) \end{aligned}$$

Так же, как и в полярной модели, можно перевести уравнения (7,143) на язык вторичного квантования с помощью операторов типа (7,116). Проводя аналогичные вычисления, получим

$$\begin{aligned} \hat{H}_a = (fgh | \hat{H} | fgh) - \sum_{\mathbf{k}_1 \neq \mathbf{k}_2} I(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2) \varphi_{\mathbf{k}_1} \varphi_{\mathbf{k}_2}^+ \psi_{\mathbf{k}_1} \psi_{\mathbf{k}_2}^+ + \\ + \sum_{\substack{\mathbf{k}_1 < \mathbf{k}_2 \\ \mathbf{k}'_1, \mathbf{k}'_2}} I(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}'_1) \Phi_{\mathbf{k}_1} \Phi_{\mathbf{k}'_1}^+ \Phi_{\mathbf{k}_2} \Phi_{\mathbf{k}'_2}^+ \varphi_{\mathbf{k}_1} \varphi_{\mathbf{k}'_1}^+ \varphi_{\mathbf{k}_2} \varphi_{\mathbf{k}'_2}^+ \times \\ \times \delta[\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}'_1 \pm (\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}'_2)] + \\ + \sum_{\substack{\mathbf{k}_1 < \mathbf{k}_2 \\ \mathbf{k}'_1, \mathbf{k}'_2}} I(\mathbf{k}'_1, \mathbf{k}_1) \Psi_{\mathbf{k}_1} \Psi_{\mathbf{k}'_1}^+ \Psi_{\mathbf{k}_2} \Psi_{\mathbf{k}'_2}^+ \varphi_{\mathbf{k}_1} \varphi_{\mathbf{k}'_1}^+ \varphi_{\mathbf{k}_2} \varphi_{\mathbf{k}'_2}^+ \times \\ \times \delta[\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}'_1 \pm (\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}'_2)] - \sum_{\substack{\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2 \\ \mathbf{k}_1 \neq \mathbf{k}_2}} I(\mathbf{k}_1, \mathbf{k}'_1) \Phi_{\mathbf{k}_1} \Phi_{\mathbf{k}'_1}^+ \Psi_{\mathbf{k}_2} \Psi_{\mathbf{k}'_2}^+ \varphi_{\mathbf{k}_1} \varphi_{\mathbf{k}'_1}^+ \times \\ \times \varphi_{\mathbf{k}_2} \varphi_{\mathbf{k}'_2}^+ \delta[\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}'_1 \pm (\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}'_2)]. \quad (7,144) \end{aligned}$$

Так как число правых одиночных уровней велико, то можно положить

$$\varphi_k \varphi_{k'} \sim 1;$$

кроме того, используя δ -функции, вместо (7,144) будем иметь

$$\begin{aligned} \hat{H}_a = (fgh|\hat{H}|fgh) - \sum_{k_1 \neq k_2} I(k_1, k_2) \psi_{k_1} \psi_{k_2} + \\ + \sum_{\substack{k_1 < k_2 \\ k}} I(k) \Phi_{k_1} \Phi_{k_1-k}^+ \Phi_{k_2} \Phi_{k_2+k}^+ + \sum_{\substack{k_1 < k_2 \\ k}} I(k) \Psi_{k_1} \Psi_{k_1-k}^+ \Psi_{k_2} \Psi_{k_2+k}^+ - \\ - \sum_{\substack{k_1, k_2 \\ k}} I(k) \Phi_{k_1} \Phi_{k_1-k}^+ \Psi_{k_2} \Psi_{k_2-k}^+ \quad (7,145) \end{aligned}$$

$$(k = k_1 - k'_1 = k'_2 - k_2).$$

Заменяя операторы Φ_k , Φ_k^+ , Ψ_k , Ψ_k^+ их амплитудами Фурье по (7,129), а также пренебрегая, следуя Гейликману, членом с $\psi_{k_1} \psi_{k_2}^+$, вместо (7,145) найдём, если ещё использовать выражение для интегралов обмена в приближении сильной связи

$$I(k) = \frac{1}{N} \sum_n e^{ikn} I(n),$$

где n — целочисленные векторы решётки:

$$\begin{aligned} H_a = (fgh|\hat{H}|fgh) + \frac{1}{2} \sum_{n, m} A(n-m) \Phi_n \Phi_n^+ \Phi_m \Phi_m^+ + \\ + \frac{1}{2} \sum_{n, m} A(n-m) \Psi_n \Psi_n^+ \Psi_m \Psi_m^+ - \\ - \sum_{n, m} A(n-m) \Phi_n \Phi_n^+ \Psi_m \Psi_m^+. \quad (7,146) \end{aligned}$$

Таким образом, энергетический спектр ферромагнетиков состоит из двух ветвей: входящие в диагональный элемент трансляционные энергии двойных и пустых уровней являются энергиями проводимости — квазичастиц электронов, подчиняющихся антисимметрической квантовой статистике, а члены с обменными интегралами и операторами Φ_q , Ψ_q представляют собой взаимодействие между двойками и дырками — квазичастицами, подчиняющимися симметричной квантовой статистике. Действительно, имеем из (7,141):

$$\begin{aligned} (fgh|H|fgh) = 2 \sum_f E(k_f) + \sum_h E(k_h) + \sum_k E(k_k) + \\ + \sum_f E(k_f) - \sum_g E(k_g) \end{aligned}$$

Тябликов и Бонч-Бруевич²² рассмотрели аналогичную задачу с элементарными возбуждениями фермиевского типа по общей схеме Боголюбова. При этом они считали плотность электронов малой по сравнению с числом узлов решётки в единице объёма, а все интегралы типа (7,18) — малыми первого порядка. Диагонализация оператора энергии (7,9) производится с помощью унитарного преобразования специального вида. Эффективная масса фермиевских квазичастиц оказывается зависящей от плотности электронного газа в решётке. В расчёте Гейликмана эффективные массы двоек и дырок совпадают с эффективными массами этих квазичастиц по одноэлектронной модели.

Приведённые примеры показывают достаточно подробно общее содержание существующих многоэлектронных моделей кристаллов. Из сравнения с разделом 4 видно, что учёт электронного взаимодействия не является тривиальным, он даёт возможность гораздо полнее охватить сложные явления, протекающие в кристаллических решётках твёрдых тел.

Развитие общих методов на основе вторичного квантования и введение метода элементарных возбуждений — квазичастиц — открывают широкие возможности для построения уже количественных расчётов различных статических и кинетических явлений в металлах и полупроводниках.

8. СЛУЧАЙ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ — МОДЕЛЬ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ВНЕШНИХ И ВНУТРЕННИХ ЭЛЕКТРОНОВ⁴¹

Большое число металлов и полупроводников относится к группе так называемых переходных элементов, т. е. элементов, изолированные атомы которых имеют внутренние недостроенные электронные слои. При конденсации атомов в кристалл особая структура их электронной оболочки проявляется в своеобразном характере электронного энергетического спектра решётки кристалла, что и лежит в основе всех «аномалий» физико-химических свойств металлов переходных групп по сравнению с аналогичными свойствами простых металлов.

Обычно в работах по квантовой теории переходных металлов⁴² пользовались одноэлектронной моделью. Автором была предпринята попытка⁴¹ построения модели, в которой хотя бы частично было учтено электронное взаимодействие. В этой модели предполагается, что в кристалле, так же как и в изолированном атоме, можно различать «внешние» (валентные) электроны и «внутренние» d -электроны. Такое разделение, конечно, не имеет буквального значения, ибо все электроны в металле, несомненно, сильно взаимодействуют между собой. Поэтому данную модель можно рассматривать как первое более или менее последовательное приближение. В нулевом приближении внешние и внутренние электроны будем считать невзаимодействующими, а взаимодействие — рассматривать как малое возмущение.

Есть все основания полагать, что ферромагнетизм обусловлен обменным взаимодействием внутренних электронов. Поэтому обменное взаимодействие между ними и внешними электронами должно оказывать нетривиальное влияние на поведение последних. Ясно, что наличие обменного взаимодействия между внешними и внутренними электронами не вносит принципиальных изменений в обычные представления одноэлектронной модели. В частности, например, в отсутствии тепловых колебаний решётки электроны попрежнему будут проходить через неё без сопротивления и т. п., ибо эти основные свойства вытекают, как мы видели, из самых общих предположений (см. разделы 4 и 5). Однако обменные силы указанного типа могут влиять на энергетический спектр электронов в кристалле.

В принятой модели внутренние электроны описываются по многоэлектронной обменной модели, а внешние — по одноэлектронной. Взаимодействие между этими двумя группами электронов рассматривается как малое возмущение. В соответствии с формулами (6,1) и (6,2') полную волновую функцию нашей системы можно записать в виде

$$\begin{aligned} \Psi_{s+d}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \sigma, \sigma_1, \dots, \sigma_N) = \\ = [(N+1)!]^{-\frac{1}{2}} N^{-\frac{1}{2}} \sum_{h_1, \dots, h_r} \left\{ a(h_1 \dots h_r) \times \right. \\ \times \left[\sum_Q \eta_Q Q e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u(\mathbf{k}; \mathbf{r}) \varphi_1(\mathbf{r}_1) \dots \right. \\ \left. \dots \varphi_N(\mathbf{r}_N) C_R(\sigma_{h_1}) \dots C_R(\sigma_{h_r}) C_L(\sigma_{k_1}) \dots C_L(\sigma_{k_n}) \right] \Big\}, \quad (8,1) \end{aligned}$$

где $h_1 h_2 \dots h_r$ — номера r узлов решётки с правыми спинами внутренних электронов, $\varphi_j(\mathbf{r})$ — пространственная, C_R или C_L — спиновые волновые функции d -электрона узла j , $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u(\mathbf{k}\mathbf{r})$ — волновая функция внешнего электрона по одноэлектронной модели (см. (4,15)), Q — любая из $(N+1)!$ перестановок всех электронов системы.

Средняя энергия взаимодействия между электронами равна в нашем приближении

$$\bar{E}_{s+d} = \int \Psi_{s+d}^* \left[\sum_{j=1}^N v(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}|) \right] \Psi_{s+d} d\tau. \quad (8,2)$$

Подставляя (8,1) в (8,2), находим

$$\begin{aligned} \bar{E}_{s+d} = N^{-1} \sum_{h_1, \dots, h_r} |a(h_1 \dots h_r)|^2 \int e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} u^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \varphi_1^*(\mathbf{r}_1) \dots C_L(\sigma_{k_n}) \times \\ \times \left[\sum_{j=1}^N v(|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}|) \right] \sum_Q \eta_Q Q e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \varphi_1(\mathbf{r}_1) \dots C_L(\sigma_{k_n}) d\tau, \quad (8,3) \end{aligned}$$

ибо в силу предположения о точной ортогональности между атомными функциями φ_i все члены в (8,3) содержащие множители типа $a^*(h_1 \dots h_r) a(h'_1 \dots h'_r)$, где $h_i \neq h'_i$ ($i = 1, 2, \dots, r$), автоматически выпадают. В силу этой же ортогональности в (8,3) не аннулируется лишь сравнительно небольшое число членов, а именно, — только те, для которых перестановка Q является тождественной или простой транспозицией координат внешнего электрона с координатами одного из внутренних. Тождественная перестановка (см. раздел 7) даёт просто энергию квазиклассического взаимодействия между внешними и внутренними электронами. Второй тип перестановки даёт искомую обменную энергию. Выберем для определённости правую ориентацию для спина внешнего электрона, тогда в силу ортогональности спиновых функций в выражении для обменной энергии будут отличными от нуля только те члены, которые соответствуют перестановке координат s -электрона и какого-либо из d -электронов с правым спином. Это даёт

$$\begin{aligned} \bar{E}_{s+d} = & -N^{-1} \sum_{h_1 \dots h_r} |a(h_1 \dots h_r)|^2 \sum_{j=1}^r \int_0^N e^{ik(r'-r)} u^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \varphi_{h_j}^*(\mathbf{r}') \times \\ & \times v(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) u(\mathbf{k}, \mathbf{r}') \varphi_{h_j}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (8,4) \end{aligned}$$

По основному свойству периодичности функции $u(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ (8,4) не зависит от номера узла, поэтому можно написать, что

$$\int_0^N e^{ik(r'-r)} u^*(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \varphi_j^*(\mathbf{r}) v(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) u(\mathbf{k}, \mathbf{r}') \varphi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' = I(\mathbf{k}), \quad (8,5)$$

где $I(\mathbf{k})$ есть функция только квазимпульса $\mathbf{k}$. Подставляя (8,5) в (8,4), видим, что неизвестные амплитуды $a(h_1 \dots h_r)$ входят лишь в комбинации $\sum_{h_1 \dots h_r} |a(h_1 \dots h_r)|^2$, которая по условию нормировки

функции (8,1) всегда равна единице. В итоге находим, что $E_{s+d} = -\frac{r}{N} I(\mathbf{k})$. Проведя аналогичные вычисления для случая, когда спин s -электрона направлен влево, получим: $E_{s+d} = -\frac{N-r}{N} I(\mathbf{k})$ или в общей записи

$$\bar{E}_{s+d} = -\frac{1}{2} (1 \pm \mu\sigma) I(\mathbf{k}), \quad (8,6)$$

где μ — средний магнитный момент внутренних электронов на узел, σ ($\sigma = \pm 1$) — магнитный момент s -электрона. Из (8,6) видно, что обменная энергия определяется величиной намагничённости внутренних электронов. Член с $\mu\sigma$ в (8,6) наглядно можно понимать как

эффективное «квазимагнитное» поле, которое «подмагничивает» внешние электроны со стороны внутренних, обладающих самопроизвольной намагниченностью. Величина этого «поля» определяется электрическим электронным взаимодействием; она сравнима с обычным обменным взаимодействием между внутренними электронами и зависит от состояния внешнего электрона. Если воспользоваться для одноэлектронной функции приближением сильной связи (7,142), то обменный интеграл (8,5) в приближении ближайших соседей и для простой кубической решётки будет равен

$$I(\mathbf{k}) = I_0 + 2I(\cos k_1 + \cos k_2 + \cos k_3), \quad (8,7)$$

где

$$I_0 = \int \psi_j^*(\mathbf{r}) \chi_j^*(\mathbf{r}') v(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \psi_j(\mathbf{r}') \chi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (8,8)$$

— интеграл обмена между d - и s -электронами у одного узла ($\chi_j(\mathbf{r})$ — атомная функция s -электрона), а

$$I = \int \psi_j^*(\mathbf{r}) \chi_{j\pm 1}^*(\mathbf{r}') v(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \psi_j(\mathbf{r}') \chi_{j\pm 1}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (8,9)$$

— аналогичный интеграл для двух соседних атомов. Энергия валентного электрона по обычной теории в этом же приближении равна

$$E_0 = b_0 + 2b(\cos k_1 + \cos k_2 + \cos k_3). \quad (8,10)$$

Из сравнения (8,9) и (8,10) видно, что действие обменных сил сводится к появлению в интегралах b_0 и b членов, зависящих от μz .

В приближении эффективной массы (когда можно положить $\cos k_i = 1 - \frac{1}{2} k_i^2 + \dots$) полная энергия s -электрона, с учётом его энергии обмена с d -электроном, будет иметь вид

$$E = E_0 + \bar{E}_{s+d} = \alpha - \alpha' \mu z + (\beta + \beta' \mu z)(k_1^2 + k_2^2 + k_3^2), \quad (8,11)$$

где

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= b_0 + 6b - \frac{1}{2}(I_0 + 6I), & \alpha' &= \frac{1}{2}(I_0 + 6I), \\ \beta &= -b + \frac{1}{2}I, & \beta' &= \frac{1}{2}I. \end{aligned} \right\} \quad (8,12)$$

Появление членов с μz приводит к тому, что в «газе» внешних электронов ферромагнетика вблизи точки Кюри, где сильно меняется величина намагниченности μ , происходит заметное перераспределение внешних электронов по скоростям, а также изменение их эффективной массы, которая согласно определению (4,37) и в силу (8,11) равна:

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2(\beta + \beta' \mu z) a^2}. \quad (8,13)$$

Для оценки полученных результатов рассмотрим свободную энергию всей системы s - и d -электронов. В данном приближении её

можно рассматривать в виде суммы

$$F = F_0(\mu, T) + F_1, \quad (8,14)$$

где $F_0(\mu, T)$ — свободная энергия d -электронов при заданных μ и T , вычисленная без учёта обменного взаимодействия (8,6), F_1 — свободная энергия «газа» s -электронов, при вычислении которой каждому из s -электронов надо приписывать энергию (8,11). Если учесть сильное вырождение этого газа, то вместо свободной энергии F_1 можно взять просто энергию.

Обозначим число s -электронов в единице объёма с правым спином через n_+ , а число таких же электронов с левым спином — через n_- . Тогда имеем

$$n_+ + n_- = n, \quad n_+ - n_- = n\mu', \quad (8,15)$$

где n — полное число s -электронов в единице объёма, а μ' — их средняя намагниченность на узел. Энергия газа по обычным формулам равна

$$\frac{3}{5} (n_+ \zeta_+ + n_- \zeta_-), \quad (8,16)$$

где $\zeta_+ \neq \zeta_-$ — соответственно граничные энергии (химические потенциалы) s -электронов с правым и левым спином. Легко показать, что они равны

$$\zeta_+ = \frac{\hbar^2}{2m_+^*} \left(\frac{3n_+}{4\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \quad \text{и} \quad \zeta_- = \frac{\hbar^2}{2m_-^*} \left(\frac{3n_-}{4\pi} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (8,17)$$

Здесь m_+^* и m_-^* — эффективные массы s -электронов соответственно с правым и левым спинами. В первом случае $\mu\sigma = +\mu$, а во втором $\mu\sigma = -\mu$. Используя формулы (8,11), (8,13) — (8,17), нетрудно найти, что

$$F(\mu, \mu', T) = F_0(\mu, T) + n \left[-\alpha' \mu \mu' + \lambda (\beta + \beta' \mu) (1 + \mu')^{\frac{5}{3}} + \right. \\ \left. + \lambda (\beta - \beta' \mu) (1 - \mu')^{\frac{5}{3}} \right], \quad (8,18)$$

где введено сокращённое обозначение

$$\lambda = \frac{(3\pi^2)^{\frac{5}{3}}}{10\pi^2} \sim 3. \quad (8,19)$$

Исходя из требований минимума свободной энергии (8,18)

$$\frac{\partial F}{\partial \mu} = \frac{\partial F}{\partial \mu'} = 0; \quad \frac{\partial^2 F}{\partial \mu^2} > 0, \quad \frac{\partial^2 F}{\partial \mu'^2} > 0, \quad (8,20)$$

можно принципиально найти величины намагниченностей μ и μ' , т. е. определить состояние «газа» s -электронов.

Так как общий вид функции $F_0(\mu, T)$ неизвестен, то выписать (8,18) в общем случае невозможно. Исходя из соображений симметрии, можно лишь сказать, что μ' будет иметь вид ряда по

нечётным степеням намагниченности d -электронов: μ , т. е.

$$\mu' = k_1\mu + k_3\mu^3 + \dots, \quad (8,21)$$

причём порядок величины коэффициентов k_{2n+1} определяется отношениями $\frac{\alpha'}{\beta}$ и $\frac{\beta'}{\beta}$, т. е. будет лежать где-то между 0,1 и 1,0. В принятых приближениях вычисление этих коэффициентов не требует знания свободной энергии F_0 d -электронов.

Изложенная теория позволяет объяснить ряд «аномалий» ферромагнитных металлов переходных групп. В частности, из неё вытекает естественное объяснение дробности атомных магнитных моментов ферромагнитных металлов. Действительно, те значения атомных моментов, которые являются решениями (8,20) и, следовательно, соответствуют минимуму (8,18) даже при 0°K , отнюдь не обязаны быть целыми числами. Эта дробность при 0°K и при высоких температурах (определяемая через постоянную Кюри в выражении для парамагнитной восприимчивости) будет проявляться, вообще говоря, различным образом.

Можно также найти для температур, близких к точке Кюри (где: $\theta - T \ll \theta$), намагниченность s -электронов, пропорциональную намагниченности d -электронов. Действительно, из (8,20) для малых намагниченностей ($\mu \ll 1$ и $\mu' \ll 1$), если отбросить члены с μ'^2 и высших степеней, получаем

$$\mu' = k_1\mu = \left(\frac{9}{20\lambda} \frac{\alpha'}{\beta} - \frac{3}{2} \frac{\beta'}{\beta} \right) \mu. \quad (8,22)$$

Коэффициент в правой части (8,22) перед μ не зависит от температуры, и поэтому суммарная намагниченность вблизи точки Кюри имеет температурную зависимость $(\mu + \mu') \sim \sqrt{\theta - T}$, которая может быть определена чисто термодинамическим путём²⁹.

Зависимость эффективной массы и химического потенциала s -электронов от температуры вблизи точки Кюри должна сказаться на аномальном ходе кривой зависимости электрического сопротивления от температуры. В самом деле, при высоких температурах ($T > \theta_D$, где θ_D — дебаевская температура металла) можно всегда ввести время релаксации τ и выразить удельную электропроводность по обобщённой классической формуле (3,1):

$$\sigma = \frac{n_+ e^2}{m_+^*} \tau(\zeta_+) + \frac{n_- e^2}{m_-^*} \tau(\zeta_-). \quad (8,23)$$

Выражение для времени релаксации, как известно, во-первых, обратно пропорционально температуре (из-за обычного взаимодействия электронов с фотонами тепловых колебаний решётки) и, во-вторых, обратно пропорционально плотности состояний s -электронов вблизи «спада» Ферми. Именно с точностью до универсальных множителей и множителей, не зависящих от m^* и намагниченно-

стей μ , μ' , справедливы следующие выражения:

$$\tau(\zeta_+) = \frac{A}{T} (k_0^+)^2 \left(\frac{dE_+}{d\kappa} \right)_0; \quad \tau(\zeta_-) = \frac{A}{T} (k_0^-)^2 \left(\frac{dE_-}{d\kappa} \right)_0, \quad (8,24)$$

где индекс «0» означает, что данную величину следует брать для спада Ферми. Подставляя (8,24), (8,13) и (8,15) в (8,23), получим

$$\sigma = \frac{A}{T} [1 + \gamma(\mu + \mu')^2], \quad (8,25)$$

с точностью до членов не выше второй степени в μ и μ' ; здесь введено сокращённое обозначение

$$\gamma = \frac{\left(\frac{9\alpha'}{10\lambda} \right)^2 + \frac{3}{5\lambda} \alpha' \beta' - 11\beta'^2}{[2\beta(1 + \kappa_1)]^2}. \quad (8,26)$$

Наконец, переходя от электропроводности к сопротивлению, получим

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = -\gamma(\mu + \mu')^2; \quad (8,27)$$

здесь через $\Delta\rho$ обозначена разность между фактически наблюдаемым ниже точки Кюри сопротивлением и тем его значением, которое получается при экстраполяции кривой электросопротивления выше точки Кюри — ρ_0 . Эксперимент⁴³ приводит к такой же зависимости $\Delta\rho$ от самопроизвольной намагниченности ферромагнетика $(\mu + \mu')$, какая следует из (8,27). Величина γ по измерениям оказывается порядка 0,5. Из оценки формулы (8,26) следует, что эта величина имеет порядок 1. Знак этой величины остаётся при этом неопределённым. Теоретическая ценность этого расчёта, не связанного с далеко идущими модельными представлениями, заключается главным образом в том, что он позволяет отделить те свойства ферромагнетиков, объяснение которых представляет реальную задачу теоретической физики, от случайных «свойств», появление которых связано с грубыми приближениями (например, в одноэлектронной теории).

Аномалия электропроводности была исследована также и при низких температурах⁴⁴. Причиной её являются столкновения между внешними электронами проводимости и ферромагнетонами (спиновыми волнами) системы внутренних электронов. Температурная зависимость этой «аномальной» части электросопротивления следует закону $\sim T^3$. Точно так же теплопроводность ферромагнетиков при высоких⁴⁵ и низких температурах испытывает ферромагнитные аномалии. При высоких температурах эти аномалии аналогичны (8,27), а при низких наряду с «фононной» частью, изменяющейся $\sim T^{-2}$, появляется ещё «ферромагнитный» добавочный член, который изменяется с температурой по закону $\sim T^{-1}$. Можно на основании этой же $s-d$ -обменной модели показать, что термоэлектрические свойства ферромагнитных металлов обладают соответствующими аномалиями⁴⁶. Поглощение звука в ферромагнитных металлах также

имеет дополнительный член, изменяющийся с температурой по закону $\sim T^{-3}$, в то время как «фононная» часть изменяется $\sim T^{-5}$ ⁴⁶.

Кроме того, $s-d$ -обменная модель была применена для объяснения ферромагнитных аномалий в оптических ⁴⁷, магнетооптических ⁴⁸, фотоэлектрических ⁴⁹ и гальваномагнитных ⁵⁰ явлениях. Во всех этих случаях было показано, что на электроны проводимости ферромагнитного металла основное влияние оказывает не внешнее магнитное поле, а некоторое эффективное внутреннее поле, величина которого пропорциональна результирующей намагниченности образца. Величины, определяющие все перечисленные выше эффекты, оказываются функциями самопроизвольной намагниченности, и поэтому при температурах, близких к точке Кюри, они должны испытывать заметные изменения (максимумы их температурного коэффициента), что и наблюдается на опыте.

Задача о системе $N+1$ s и d -электронов может быть рассмотрена более точно для случая, когда внутренние электроны близки к магнитному насыщению. Система электронов тогда может обладать, в зависимости от относительной величины энергии $s-d$ -обмена, двумя типами квантовых состояний: при слабой связи рассеяние волн внешних электронов на спиновых волнах системы внутренних электронов происходит также слабо, а при сильной связи и это рассеяние происходит интенсивно. Поэтому в первом случае внешние электроны и ферромагнитоны практически образуют два независимых друг от друга идеальных газа. Во втором случае такое представление уже нельзя вводить. В обоих этих состояниях система обладает отличным от нуля током, и в присутствии внешнего электрического поля имеет место ускоряющий эффект. Таким образом, высказывание Бете ⁵¹ о том, что обменное взаимодействие может служить само по себе причиной электрического сопротивления, неправильно. При 0°K система не имеет сопротивления, последнее возникает лишь при рассеянии электронов на ферромагнитонах с повышением температуры, т. е. на элементарных возбуждениях внутренних электронов.

Слабым местом $s-d$ -обменной модели является то, что в ней не учитывается взаимодействие между самими внешними электронами. Учёт этого взаимодействия позволит ещё полнее изучить физическую природу электронных явлений в переходных металлах и их сплавах.

9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенные в настоящем обзоре некоторые общие вопросы современной квантовой теории кристаллов показывают, что эта область атомной физики ещё далека от своего завершения даже в рамках существующей теории микроявлений.

Основным недостатком рассмотренной теории является то, что в ней фактически изучается только часть кристалла, а именно, его

электронная часть, сама же ионная кристаллическая решётка учитывается как внешний пассивный источник периодического потенциального поля. Активное участие решётки в жизни кристалла учитывается лишь в кинетических явлениях как малое возмущение, несколько искажающее равновесные функции распределения электронов или элементарных возбуждений в системе электронов.

Такое «забвение» активной роли ионной решётки в атомной теории твёрдого тела является потенциальным источником всяких метафизических и в конечном счёте идеалистических извращений. Абсолютизируя некоторые частные выводы теории, полученные при полном пренебрежении активным участием ионов в движении твёрдого тела, можно получить такие «выводы», которым решительно ничего не соответствует в реальной действительности. Особенно показательны в этом смысле сложные построения зонной теории металлов в работах школы Слетера, Стонера и других иностранных физиков.

Адиабатическое приближение лишает нас сейчас возможности рассмотреть с точки зрения последовательной микроскопической теории такие важные для понимания природы твёрдого тела явления, как диффузия, пластическая деформация и т. п. Из поля зрения теории кристаллов исключается огромный и практически очень важный класс явлений, теория которых находится до сих пор в неудовлетворительном состоянии. Не следует также думать, что более глубокий учёт движения решётки не нужен и для считающихся обычно «чисто электронными» явлений в кристаллах. В качестве примера можно привести явление сверхпроводимости. До последнего времени существовало ложное убеждение, что это — чисто электронное явление и что решётка здесь действительно играет только пассивную роль источника периодического потенциального поля. Однако открытие изотопического эффекта в сверхпроводниках, т. е. зависимости температуры превращения из сверхпроводящего состояния в несверхпроводящее от изотопического состава металла, заставило пересмотреть наши прежние представления о «чисто электронном» характере этого явления и включить в качестве активного его участника наряду с системой взаимодействующих электронов и самую ионную решётку металла³².

За последнее время советскими физиками проявлена инициатива в развитии атомной теории кристаллов с учётом активной роли кристаллической решётки. Можно указать на обширные исследования А. А. Власова³ по теории многих тел, в которых автор делает попытку решить проблему образования кристаллических систем. Хотя метод, предложенный А. А. Власовым, является весьма дискуссионным и вызывает много возражений, но общая постановка задачи многих тел с учётом всей специфики взаимодействующих систем, в которых отдельные частицы теряют в значительной мере свою «свободную» индивидуальность, является правильной.

Большой интерес для развития последовательной микроскопической теории твёрдого тела представляют работы Н. Н. Боголюбова и С. В. Тябликова^{3, 52, 53}, которые с точки зрения строгости математической трактовки и физической общности метода являются наиболее совершенными и определяют ведущее место советской физики в этой области.

Весьма перспективными являются работы по теории полупроводников С. И. Пекара⁵⁴, который учёл активное влияние решётки в электронных процессах, рассматривая поляризацию кристалла, вызываемую электронами при их движении. Теория поляронов, по Пекару, намечает определённый путь для более полной трактовки проблемы кристалла, развивающей общую теорию движения электронов в деформированной кристаллической решётке, основы которой были заложены ещё работами других советских авторов: Ландау⁵⁵, Тамма⁵⁶, Блохинцева⁵⁷ и других.

Э. И. Адирович⁵⁸ при рассмотрении вопросов люминесценции кристаллов сделал удачную попытку учесть динамическое действие решётки и дал объяснение природы безизлучательных электронных переходов. На этом примере также ясно видно, что, казалось бы, «чисто электронный» эффект в действительности обусловлен активным воздействием решётки. Важным шагом в развитии квантовой теории молекулярных кристаллов являются работы А. С. Давыдова⁵⁹.

Несмотря на эти многообещающие попытки решить задачу о кристалле в целом, пока ещё нет оснований считать, что мы достигли больших успехов в этом направлении. Перед советскими физиками, работающими в этой области, стоит очень много трудных, но благодарных задач.

Из приведённого выше обзора видно, что и в чисто электронной теории кристаллов даже в адиабатическом приближении ещё очень много неясных и нерешённых вопросов.

Метод элементарных возбуждений (квазичастиц) открывает перед нами довольно широкие перспективы для дальнейшего развития многоэлектронной теории кристаллов.

Очень важную проблему исследования различных типов энергетических спектров (бозевского и фермиевского типа) элементарных возбуждений в кристаллах впервые поставили Ландау и Лифшиц. Она получила наиболее полное развитие в их фундаментальном курсе Статистической физики⁶⁰. Конкретизация этих общих положений для различных явлений в кристаллах представляет одну из основных задач многоэлектронной теории твёрдых тел. Весьма желательно развить одноэлектронную теорию металлических сплавов, разработанную в трудах А. А. Смирнова⁶¹ и А. Н. Орлова⁶² с учётом электронного взаимодействия.

При использовании метода квазичастиц вовсе не обязательно всякий раз проделывать весь сложный путь расчёта, подобного тем, которые изложены в разделе 7. Можно, используя определённые

физические представления о свойствах изучаемой системы микрочастиц, сразу исходить из определённого вида диагонализированного оператора энергии, который соответствует каким-то элементарным возбуждениям системы. Но при этом, конечно, необходимо с чрезвычайной тщательностью провести анализ физического обоснования выбранного вида оператора энергии многоэлектронной системы. Приведённые в обзоре строгие выводы могут служить ориентирами для такого выбора диагонализированных операторов. В таком направлении и намечаются пути развития многоэлектронной теории кристаллов в работах советских физиков.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Ленин, К вопросу о диалектике. Философские тетради, (1934).
2. А. А. Власов, Теория многих частиц, Гостехиздат, М. — Л. (1950).
3. С. В. Тябликов, ЖЭТФ 18, 368 (1949).
4. Ф. Зейтц, Современная теория твёрдого тела, Гостехиздат, М. — Л. (1949).
5. Л. Ландау и Е. Лифшиц, Квантовая механика, ч. I, § 22, Гостехиздат, М. — Л. (1948).
6. Я. И. Френкель, Zeits. f. Physik 29, 214 (1924).
7. A. Sommerfeld, Zeits. f. Physik 47, 1 (1928).
8. Я. И. Френкель, Доклад на физическом конгрессе в Комо (1927).
9. С. И. Пекар, ЖЭТФ 18, 525 (1948).
10. В. А. Фок, Юбилейный сборник, посвящённый тридцатилетию Великой Октябрьской социалистической революции, Изд. АН СССР (1947).
11. Л. Бриллюэн, Квантовая статистика, гл. VIII, ОНТИ, Харьков (1934).
12. С. В. Вонсовский, Изв. АН СССР, серия физич. 12, 337 (1948).
13. Л. Э. Гуревич, ДАН СССР 20, 355 (1938).
14. Л. Д. Ландау и И. Я. Померанчук, ЖЭТФ 7, 379 (1937).
15. Н. Н. Боголюбов, Лекції з квантової статистики, Киев (1949) (укр. яз.).
16. В. А. Фок, Zeits. f. Physik 75, 622 (1932).
17. P. Jordan u. E. Wigner, Zeits. f. Physik 47, 631 (1928).
18. W. Heisenberg, Ann. der Physik 10, 888 (1931).
19. Н. Н. Боголюбов и С. В. Тябликов, ЖЭТФ 19, 251, 256 (1949).
20. С. В. Вонсовский, Сов. физ. (а) 7, 292 (1935); (б) 10, 348 (1936); С. В. Вонсовский, Труды Ин-та физики металлов УФАИ 12, 9 (1949).
21. Б. Т. Гейликман, ЖЭТФ 13, 168, 399 (1943).
22. В. Л. Бонч-Бруевич и С. В. Тябликов, ДАН СССР 76, 817 (1951).
23. С. В. Вонсовский и Е. Н. Агафонова, Сборник, посвящённый семидесятилетию академика А. Ф. Иоффе, Изд. АН СССР, стр. 92 (1950).
24. С. В. Вонсовский, Сборник памяти С. И. Вавилова, Изд. АН СССР, стр. 363 (1952).
25. Я. И. Френкель, Zeits. f. Physik 49, 31 (1928).
26. W. Heisenberg, Zeits. f. Physik 49, 619 (1928).
27. W. Heitler, F. London, Zeits. f. Physik 44, 455 (1927).

28. С. В. Вонсовский, Изв. АН СССР, серия физич. 11, 477 (1947).
 29. С. В. Вонсовский и Я. С. Шур, Ферромагнетизм, Гостехиздат, М. — Л. (1948).
 30. Ф. Ф. Волькенштейн и В. Л. Бонч-Бруевич, ЖЭТФ 20, 624 (1950).
 31. Я. И. Френкель, Сов. физ. 9, 158 (1936).
 32. L. Tisza, Phys. Rev. 80, 717 (1950); 84, 163 (1951).
 33. А. В. Иоффе и А. Ф. Иоффе, ЖЭТФ 9, 1428 (1939).
 34. F. Bloch, Zeits. f. Physik 74, 292 (1932).
 35. А. И. Ахиезер, Физич. журн. 10, 217 (1946).
 36. И. Я. Померанчук и А. И. Ахиезер, ЖЭТФ 14, 342 (1944).
 37. С. В. Вонсовский, К. Б. Власов и А. В. Соколов, ЖЭТФ 21, 1185 (1951).
 38. J. Slater, W. Shockly, Phys. Rev. 50, 705 (1936).
 39. J. Slater, Phys. Rev. 52, 198 (1937).
 40. G. Wannier, Phys. Rev. 52, 191 (1937).
 41. С. В. Вонсовский, ЖЭТФ 16, 981 (1946).
 42. См., например, N. F. Mott and H. Jones, Theory of Properties of Metals and Alloys, Oxford (1936).
 43. W. Gerlach, Ann. der Physik 8, 649 (1931).
 44. С. В. Вонсовский, ЖЭТФ 18, 190 (1948).
 45. А. И. Резанов, ДАН 82, 885 (1952).
 46. А. И. Резанов, Сборник, посвященный 70-летию акад. А. Ф. Иоффе, Изд. АН СССР, стр. 474 (1950).
 47. С. В. Вонсовский и А. В. Соколов, ЖЭТФ 19, 615 (1949).
 48. С. В. Вонсовский и А. В. Соколов, ЖЭТФ 19, 703 (1949).
 49. С. В. Вонсовский и А. В. Соколов, ДАН 76, 197 (1950).
 50. С. В. Вонсовский и К. П. Родионов, ДАН 75, 643 (1950).
 51. Г. Бете и А. Зоммерфельд, Электронная теория металлов, ОНТИ, М. — Л. (1938).
 52. Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике, Гостехиздат, М. — Л. (1946).
 53. С. В. Тябликов, ЖЭТФ 21, 16 (1951); 21, 377 (1951); ЖТФ 22, 325 (1952); ЖЭТФ 22, 513 (1952).
 54. С. И. Пекар, Исследования по электронной теории кристаллов Гостехиздат, М. — Л. (1951).
 55. Л. Д. Ландау, Сов. физ. 3, 664 (1933).
 56. И. Е. Тамм, Сов. физ. 1, 733 (1932).
 57. Д. И. Блохинцев, ЖЭТФ 6, 1053 (1936).
 58. Э. И. Адирович, Некоторые вопросы теории люминесценции кристаллов, Гостехиздат, М. — Л. (1951).
 59. А. С. Давыдов, ЖЭТФ 18, 18, 210 (1948); 19, 181, 930 (1949); 20, 760 (1950).
 60. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, Гостехиздат, М. — Л. (1951).
 61. А. А. Смирнов, ЖЭТФ 17, 730 (1947); 17, 830 (1947).
 62. А. Н. Орлов, ЖЭТФ 21, 1081, 1090 (1951).
-