

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ
И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«ПЕРМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

К. Б. Циберкин, Д. И. Кадыров

КООПЕРАТИВНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

*Допущено методическим советом Пермского
государственного национального исследовательского университета
в качестве учебно-методического пособия для студентов, обучающихся
по направлению подготовки магистров «Физика»*



Пермь 2020

УДК 539(075.8)

ББК 22.37я7

Ц56

Циберкин К.Б., Кадыров Д.И.

Ц56 Кооперативные эффекты в твердых телах: учебное пособие / К.Б. Циберкин, Д.И. Кадыров; Перм. гос. нац. исслед. ун-т. – Пермь, 2020. – 116 с.

ISBN 978-5-7944-3541-2

В учебном пособии излагаются основные элементы и различные примеры применения метода вторичного квантования к описанию конденсированных сред и коллективных явлений в них. Рассмотрены механизмы формирования зонной структуры в приближении почти свободных и сильно связанных электронов, свойства акустических колебаний кристаллических решёток и их влияние на макроскопические характеристики тел. Представлена микроскопическая теория сверхтекучести и сверхпроводимости, спин-волновая теория ферромагнетиков и антиферромагнетиков.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлениям подготовки магистров «Физика».

УДК 539(075.8)

ББК 22.37я7

*Печатается по решению редакционно-издательского совета
Пермского государственного национального исследовательского университета*

Рецензенты: лаборатория физики и механики мягкого вещества ПФИЦ
УрО РАН (зав. лабораторией – д. ф.-м. н., профессор
Ю.Л. Райхер);
доцент кафедры Общая физика (ОФ) ПНИПУ, к. ф.-м. н.
В.С. Кирчанов

ISBN 978-5-7944-3541-2

© Циберкин К. Б., Кадыров Д.И., 2020

© Пермский государственный национальный
исследовательский университет, 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. МЕТОД ВТОРИЧНОГО КВАНТОВАНИЯ	5
1.1. Гармонический осциллятор в бозевском представлении	6
1.2. Представление чисел заполнения	11
1.3. Преобразование Боголюбова	18
2. ЭЛЕКТРОНЫ В ТВЁРДЫХ ТЕЛАХ.....	22
2.1. Элементы кристаллографии	22
2.2. Теорема Блоха.....	25
2.3. Модель Кронига–Пенни.....	28
2.4. Приближение сильной связи	32
2.5. Модель Хаббарда.....	38
3. АКУСТИКА КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД	49
3.1. Потенциальная энергия.....	49
3.2. Одномерная цепочка атомов	51
3.3. Квантование колебаний. Фононы	55
3.4. Теплоёмкость твёрдых тел.....	58
3.5. Сверхтекучесть бозе-систем.....	62
3.6. Электрон-фононное взаимодействие.....	68
3.7. Сверхпроводимость	72
4. МАГНЕТИЗМ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД.....	77
4.1. Теорема Бора–ван Лёвен.....	77
4.2. Электрон в магнитном поле.....	80
4.3. Обменное взаимодействие.....	84
4.4. Спиновые волны в ферромагнетиках.....	91
4.5. Спиновые волны в антиферромагнетиках.....	100
4.6. Дипольное взаимодействие	107
5. ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ	112
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	116

ВВЕДЕНИЕ

Развитие современного материаловедения, нанотехнологий, модернизация и разработка систем микроэлектроники неотъемлемо связаны с проблемами физики конденсированного состояния вещества, в том числе такими их важными разделами, как физика коллективных явлений в твёрдых телах. Динамика совокупности взаимодействующих электронов, ионов, магнитных моментов кардинально отличается от свойств идеальных многочастичных систем. Особенности их энергетического спектра определяют специфические зависимости макроскопических характеристик различных веществ при изменении температуры или под действием внешнего поля, приводят к возникновению магнетосопротивления, сверхпроводящих или сверхтекучих свойств, бозе-конденсации, комбинационному рассеянию света и др. Поэтому квалифицированному физическому специалисту требуется владеть представлениями о методах теории многих частиц и ключевых результатах физики конденсированного состояния, полученных на их основе. Предлагаемое пособие ставит целью краткий обзор сведений о коллективных явлениях в конденсированных средах, в том числе – твёрдых телах. Рассматривается поведение носителей заряда в различных условиях, формирование зонной структуры энергетических уровней кристалла, коллективная динамика магнитных моментов и акустических колебаний решётки. Предварительно даётся описание главных принципов метода вторичного квантования и теории многих частиц.

Учебное пособие предназначено для студентов магистратуры направления «Физика». Оно может также быть полезным для студентов и аспирантов, обучающихся по другим направлениям подготовки и специализирующихся по теоретической физике и физике конденсированных сред, а также для преподавателей соответствующих дисциплин.

Изложение материала приводится в соответствии с курсами «Квантовая теория», «Теория многих частиц», «Теория магнетизма» и «Физика магнитных явлений», читавшихся ранее и читаемых сейчас кафедрой теоретической физики Пермского государственного университета.

1. МЕТОД ВТОРИЧНОГО КВАНТОВАНИЯ

Традиционная квантовая механика, которая использует язык волновой функции в представлении Шрёдингера или векторов состояний и зависящих от времени операторов в представлении Гейзенберга, в общем случае не позволяет эффективно описывать квантовые системы с переменным числом частиц. Это связано с тем, добавление каждой новой частицы увеличивает число степеней свободы системы, размерность гильбертова пространства, и, соответственно, должна быть изменена размерность описывающих её векторов и матриц.

Другой важной чертой описания на основе волновой функции является крайне высокая сложность решения задач со множеством частиц. «Классические» задачи о движении электрона в потенциальной яме, состояниях гармонического осциллятора или энергетическом спектре атома имеют аналитические решения только для одиночной частицы. Добавление в описание новых частиц может быть выполнено методами теории возмущений, которая хорошо развита, однако имеет существенное ограничение – возмущающая добавка не должна быть слишком большой по сравнению с характерной энергией переходов между разными уровнями энергии (в дискретном случае). Например, в атоме гелия энергия кулоновского взаимодействия электронов друг с другом сопоставима по абсолютной величине с энергией основного состояния независимых электронов в потенциале ядра, и теория возмущений даёт по большей мере качественные результаты. Для многоэлектронных атомов она обеспечивает высокую точность результатов только когда дополнительные электроны занимают состояния с высокими квантовыми числами и слабо связаны с ядром и между собой.

Поэтому рассмотрение систем многих частиц с сильным взаимодействием между ними требует качественно иного подхода. Решение проблемы появилось с развитием квантовой теории поля, в частности – квантовой электродинамики (КЭД). Её ключевой особенностью является квантование полей, посредством которых взаимодействуют частицы, тогда как в нерелятивистской квантовой механике используются подходы классиче-

ской электродинамики, а квантование применяется только к состояниям самих частиц. В КЭД взаимодействие сводится к обмену виртуальными частицами, которые рождаются и уничтожаются в результате влияния электрических зарядов или токов на физический вакуум. Таким образом, построение квантовой теории поля заведомо требует решения задачи с переменным числом частиц. Более того, поле как физическая система обладает бесконечным числом степеней свободы. Соответственно, для описания его в терминах волновых функций пришлось бы использовать матрицы бесконечной размерности. Для эффективного описания систем бозонов Дираком в 1927 г. был разработан *метод вторичного квантования*, обобщённый в 1928 г. на фермионы Вигнером и Иёрданом.

В рамках физики конденсированного состояния требуется описывать системы, включающие термодинамически большое число частиц (порядка числа Авогадро), и, как показал опыт исследователей, методы квантовой теории поля оказываются успешно применимы и в этой ситуации. Поэтому, прежде чем перейти к непосредственному описанию тепловых и электромагнитных свойств различных сред, ниже рассматриваются основы метода вторичного квантования, как наиболее общего фундаментального подхода к квантовой физике конденсированного состояния.

1.1. Гармонический осциллятор в бозевском представлении

Формализм метода вторичного квантования в целом абстрактен, и строгий вывод используемых в нём соотношений требует глубокой проработки с применением теории гильбертовых пространств. Для более простого знакомства с центральной идеей этого метода – *представлением чисел заполнения* – удобно рассмотреть задачу об энергетическом спектре и волновых функциях линейного осциллятора [1].

Пусть электрон массой m с зарядом e движется в одномерном параболическом потенциале (рис. 1).

$$U(x) = \frac{m\omega^2 x^2}{2}, \quad (1.1)$$

где ω – параметр потенциала, x – координата. Гамильтониан стационарного состояния в поле $U(x)$:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega^2 x^2}{2}, \quad \hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx}, \quad (1.2)$$

где \hat{p} – оператор импульса вдоль координаты x .

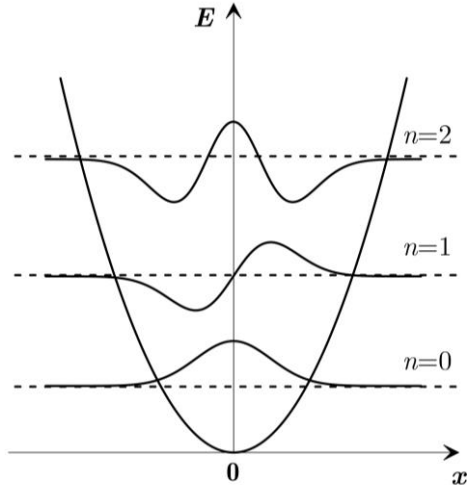


Рис. 1. Потенциал гармонического осциллятора и волновые функции электрона, отвечающие основному ($n = 0$) и двум возбуждённым состояниям ($n = 1, 2$)

Решение уравнения Шрёдингера с этим гамильтонианом имеет эквидистантный спектр и следующие волновые функции:

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (1.3)$$

$$\psi_n(x) = \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left(\frac{m\omega}{\hbar\pi} \right)^{1/4} H_n \left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x \right) e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2}, \quad (1.4)$$

где \hbar – постоянная Планка, H_n – полином Эрмита:

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n}{dx^n} e^{-x^2}.$$

Получим эти решения альтернативным методом. Введём пару эрмитово-сопряжённых операторов:

$$b = \frac{\hat{p} - im\omega x}{\sqrt{2m\hbar\omega}}, \quad b^\dagger = \frac{\hat{p} + im\omega x}{\sqrt{2m\hbar\omega}}. \quad (1.5)$$

В классической механике подобная по структуре замена $\xi = \dot{x} + i\omega x$ применяется при описании свободных и вынужденных колебаний. Используя коммутатор импульса и координаты

$$[\hat{p}, x] = -i\hbar,$$

легко найти, что

$$[b, b^\dagger] = 1. \quad (1.6)$$

Исследуем общие свойства собственных векторов операторов (1.5). Допустим, что у оператора $b^\dagger b$ существует нормированный собственный вектор $|\psi_\lambda\rangle$, принадлежащий некоторому собственному значению λ , т.е. существует решение задачи на собственные значения

$$b^\dagger b |\psi_\lambda\rangle = \lambda |\psi_\lambda\rangle, \quad \langle \psi_\lambda | \psi_\lambda \rangle = 1. \quad (1.7)$$

Умножение уравнения проблемы собственных значений (ПСЗ) слева на $\langle \psi_\lambda |$ даёт

$$\langle \psi_\lambda | b^\dagger b |\psi_\lambda\rangle = \langle b\psi_\lambda | b\psi_\lambda\rangle = \|b\psi_\lambda\|^2 = \lambda \langle \psi_\lambda | \psi_\lambda \rangle = \lambda.$$

Отсюда следует, что λ является вещественным и положительно определённым, поскольку оно равно квадрату нормы вектора.

Действуя на уравнение ПСЗ оператором b , получим:

$$bb^\dagger b |\psi_\lambda\rangle = \lambda |b\psi_\lambda\rangle. \quad (1.8)$$

Перегруппировка операторов с учётом (1.6) показывает, что вектор $|b\psi_\lambda\rangle$ отвечает собственному значению $\lambda-1$:

$$\begin{aligned} bb^\dagger b |\psi_\lambda\rangle &= (b^\dagger b + 1)b |\psi_\lambda\rangle = (b^\dagger b + 1)|b\psi_\lambda\rangle = \lambda |b\psi_\lambda\rangle, \\ b^\dagger b |b\psi_\lambda\rangle &= (\lambda - 1)|b\psi_\lambda\rangle. \end{aligned} \quad (1.9)$$

Действуя оператором b на состояние n раз с учётом нормировки получим вектор

$$|\psi_{\lambda-n}\rangle = \frac{b^n}{\sqrt{\lambda(\lambda-1)\dots(\lambda-n+1)}}|\psi_\lambda\rangle. \quad (1.10)$$

Во-первых, отсюда видно, что при однократном действии b на вектор с $\lambda = 0$ должен получаться нулевой вектор (иначе нарушается нормировка из-за нуля в знаменателе):

$$b|\psi_0\rangle = 0. \quad (1.11)$$

Это свойство, в свою очередь, ограничивает собственные значения λ целыми числами. Только при соблюдении такого условия последовательность собственных векторов, начиная со значения $n = \lambda$, оборвётся благодаря (1.11).

Аналогично для b^\dagger :

$$b^\dagger b|b^\dagger\psi_\lambda\rangle = (\lambda+1)|b^\dagger\psi_\lambda\rangle, \quad (1.12)$$

$$|\psi_{\lambda+n}\rangle = \frac{(b^\dagger)^n}{\sqrt{(\lambda+1)(\lambda+2)\dots(\lambda+n)}}|\psi_\lambda\rangle. \quad (1.13)$$

Итак, получается, что собственные значения $b^\dagger b$ являются неотрицательными целыми числами:

$$b^\dagger b|\psi_\lambda\rangle = n|\psi_\lambda\rangle, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (1.14)$$

Выразив из (1.5) операторы импульса и координаты и подставляя их в гамильтониан, получим представление в терминах b, b^\dagger :

$$\hat{H} = \frac{\hbar\omega}{2}(bb^\dagger + b^\dagger b). \quad (1.15)$$

В нормализованной форме, когда все операторы b^\dagger поставлены перед операторами b , гамильтониан (1.15) становится следующим:

$$\hat{H} = \hbar\omega\left(b^\dagger b + \frac{1}{2}\right). \quad (1.16)$$

С учётом (1.14), его собственные значения равны (1.3).

Теперь могут быть построены и собственные функции. Соотношение (1.11) может быть переписано в виде дифференциального уравнения

$$\left(\frac{d}{dx} + \frac{m\omega}{\hbar} x \right) \psi_0(x) = 0, \quad (1.17)$$

решением которого является функция Гаусса:

$$\psi_0(x) = C_0 e^{-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2}, \quad (1.18)$$

постоянная C_0 находится из условия нормировки (1.7). Действуя далее оператором b^\dagger на полученную волновую функцию, можно найти и все последующие состояния, которые совпадут с (1.4).

Полученный результат и действие операторов (1.5) можно интерпретировать следующим образом. В основном состоянии с $n = 0$ система имеет энергию $\hbar\omega/2$. Применяя оператор b^\dagger , мы вносим в систему дополнительную энергию и увеличиваем n на единицу. Это изменение удобно рассматривать как внесение в систему некоторой частицы (элементарного возбуждения, *кванта частицы*) с энергией, равной $\hbar\omega$. Увеличение номера состояния на 2, 3 и т.д. можно трактовать как внесение 2, 3 новых частиц, а уменьшение номера, которое производится действием оператора b – как удаление из системы частиц. Соответственно принято называть b *оператором уничтожения*, а b^\dagger – *оператором рождения* элементарного возбуждения. Вместо волновых функций $\psi(x)$ удобно применять новые векторы состояний $|n\rangle$, характеризующиеся количеством частиц в системе. Такое представление называется *представлением чисел заполнения* (ПЧЗ). Именно этот подход будет использоваться в учебном пособии в дальнейшем.

Описанное преобразование гамильтониана гармонического осциллятора построено на основе метода решений линейных дифференциальных уравнений второго порядка переходом в комплексную область. Оно отвечает только этой частной задаче. В следующем разделе рассмотрено, как формальный переход от описания в терминах волновых функций к ПЧЗ осуществляется в общем случае.

1.2. Представление чисел заполнения

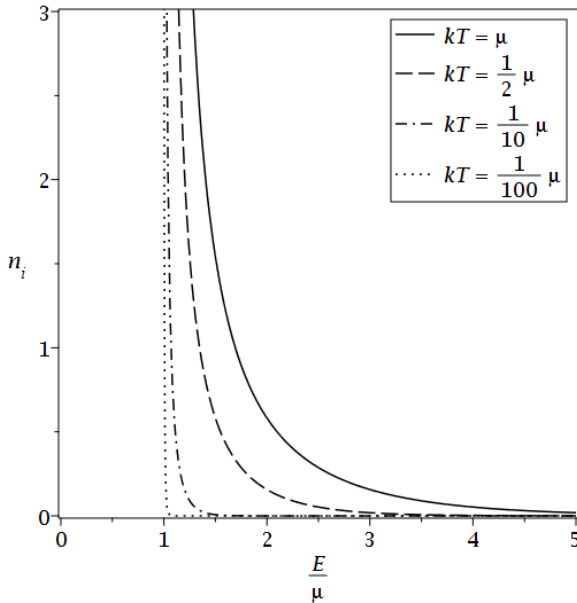


Рис. 2. Зависимость функции распределения Бозе-Эйнштейна от энергии состояния, при различных температурах и значениях химического потенциала, кратность вырождения состояния равна 1

В данном параграфе приводится формальное описание перехода к ПЧЗ для систем частиц с целым и полуцелым спином. За основу принято изложение, использованное в томе квантовой механики в составе курса теоретической физики Л.Д. Ландау и Е.М. Лифшица [2].

Рассмотрим сначала систему *тождественных* (неразличимых) частиц, подчиняющихся статистике Бозе-Эйнштейна – бозонов. Это означает, что среднее число частиц в состоянии с энергией E_i равно

$$\langle n_i \rangle = \frac{g_i}{e^{\beta(E_i - \mu)} - 1}, \quad \beta = \frac{1}{kT}, \quad (1.19)$$

где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, μ – химический потенциал, соответствующий энергии E_i , g_i – кратность вырождения состояния. Бозонами являются все частицы и

квазичастицы, обладающие целым (в том числе нулевым) спином. Их ключевой особенностью является возможность пребывания в каждом квантовом состоянии сколь угодно большого числа частиц – при $\beta \rightarrow 0$ функция распределения стремится к бесконечности (рис. 2).

Пусть каждая частица имеет набор возможных стационарных состояний $\psi_1(\mathbf{x}, \sigma)$, $\psi_2(\mathbf{x}, \sigma)$, ..., где \mathbf{x} – обобщённые координаты частицы, а σ – проекция спина (здесь и далее векторные величины обозначены жирным шрифтом). Описывая систему частиц, можно ввести единую волновую функцию – вектор, размерность которого равна произведению размерности отдельных состояний ψ на количество частиц N . Однако можно указать числа частиц n_i – *числа заполнения*, указывающие, сколько из них пребывает в каждом из состояний ψ_i . При взаимодействии частиц и действии на них внешних полей происходят переходы между состояниями ψ_i – а значит, меняются n_i . Например, если одна частица перешла из ψ_1 в ψ_3 , то число заполнения n_1 уменьшится на 1, а n_3 – увеличится. Векторы состояний системы в ПЧЗ будут иметь вид $|n_1, n_2, \dots\rangle$. Соответственно этому, можно ввести операторы уничтожения и рождения частиц в различных состояниях, действующие по правилам (ср. с (1.10) и (1.13) для однократного применения операторов):

$$\begin{aligned} a_i |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle &= \sqrt{n_i} |n_1, n_2, \dots, n_i - 1, \dots\rangle, \\ a_i^\dagger |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle &= \sqrt{n_i + 1} |n_1, n_2, \dots, n_i + 1, \dots\rangle \end{aligned} \quad (1.20)$$

и удовлетворяющие коммутационным соотношениям

$$[a_i, a_j^\dagger] = \delta_{ij}, \quad [a_i, a_j] = [a_i^\dagger, a_j^\dagger] = 0. \quad (1.21)$$

В соответствии с этими свойствами, может быть введён также *оператор числа частиц*:

$$a_i^\dagger a_i |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle = n_i |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle, \quad (1.22)$$

который не изменяет вектора состояния, а его собственным числом оказывается число заполнения состояния ψ_i .

Получим теперь представления операторов в формализме чисел заполнения. Введём одночастичный оператор $f_p^{(1)}$, действующий только на волновую функцию частицы с номером p , и составим ещё один оператор

$$F^{(1)} = \sum_p f_p^{(1)},$$

где суммирование ведётся по всем частицам. Примером такого оператора может служить кинетическая или потенциальная энергия, а также гамильтониан свободной частицы:

$$\hat{H}_p^{(1)} = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_p + U^{(1)}(\vec{x}_p).$$

Если $f_p^{(1)}$ вызывает переход частицы p из состояния ψ_i в некоторое другое состояние ψ_j , то его действие равнозначно уменьшению n_i и увеличению n_j на 1. Иными словами, система испытывает переход, который удобно представить в следующей форме:

$$|\dots n_i, \dots n_j - 1, \dots\rangle \rightarrow |\dots n_i - 1, \dots n_j, \dots\rangle.$$

Здесь за n_i принято начальное число частиц в состоянии i , а за n_j , наоборот, конечное число частиц в j . С использованием операторов рождения и уничтожения (1.20) матричный элемент такого перехода

$$\langle \dots n_i - 1, \dots n_j, \dots | F^{(1)} | \dots n_i, \dots n_j - 1, \dots \rangle$$

может быть переписан как

$$\frac{1}{\sqrt{n_i n_j}} \langle \dots n_i, \dots n_j, \dots | a_j^\dagger | F^{(1)} | a_i | \dots n_i, \dots n_j, \dots \rangle.$$

С другой стороны, в обычном формализме переход между состояниями системы включает матричный элемент перехода частицы с учётом нормировочных множителей:

$$\begin{aligned} & \langle \dots n_i - 1, \dots n_j, \dots | F^{(1)} | \dots n_i, \dots n_j - 1, \dots \rangle = \\ & = \sqrt{n_i n_j} \langle \dots n_i, \dots n_j, \dots | f_{ji}^{(1)} | \dots n_i, \dots n_j, \dots \rangle, \\ & f_{ji}^{(1)} = \langle \psi_j | f^{(1)} | \psi_i \rangle. \end{aligned}$$

Сопоставляя эти представления, получим для одночастичного оператора $F^{(1)}$ выражение в терминах операторов, действующих в рамках ПЧЗ:

$$F^{(1)} = \sum_{i,j} f_{ji}^{(1)} a_j^\dagger a_i. \quad (1.23)$$

Аналогичным образом переписывается двух-, трёхчастичный оператор и т.д. В частности, оператор

$$F^{(2)} = \sum_{p,q} f_{pq}^{(2)}$$

в ПЧЗ принимает вид

$$F^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} \langle \psi_k \psi_l | f^{(2)} | \psi_i \psi_j \rangle a_k^\dagger a_l^\dagger a_i a_j. \quad (1.24)$$

Здесь $f^{(2)}$ действует сразу на пару частиц в системе (например, оператор кулоновского взаимодействия в электронном газе).

Гамильтониан системы из N взаимодействующих частиц в общем случае может быть представлен как сумма одночастичных гамильтонианов независимых частиц, и суммы парных, трёхчастичных и более сложных взаимодействий:

$$\hat{H} = \sum_p \hat{H}_p^{(1)} + \frac{1}{2} \sum_{p,q} U^{(2)}(\mathbf{x}_p, \mathbf{x}_q) + \frac{1}{3!} \sum_{p,q,r} U^{(3)}(\mathbf{x}_p, \mathbf{x}_q, \mathbf{x}_r) + \dots \quad (1.25)$$

Здесь также могут быть учтены и спиновые состояния σ . С использованием (1.23) и (1.24), с точностью до парных взаимодействий гамильтониан преобразуется к виду

$$\hat{H} = \sum_{i,j} H_{ji}^{(1)} a_j^\dagger a_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} U_{kl ij}^{(2)} a_k^\dagger a_l^\dagger a_i a_j + \dots \quad (1.26)$$

Ещё одним способом введения представления чисел заполнения являются *полевые операторы*, определяемые как

$$\hat{\psi}(\mathbf{x}, \sigma) = \sum_i \psi_i(\mathbf{x}, \sigma) a_i, \quad \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}, \sigma) = \sum_i \psi_i^*(\mathbf{x}, \sigma) a_i^\dagger. \quad (1.27)$$

Они являются операторами уничтожения и рождения, действующими в непрерывных координатах: $\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}, \sigma)$ создаёт частицу

со спином σ в точке \mathbf{x} , а $\hat{\psi}(\mathbf{x}, \sigma)$ её уничтожает – и удовлетворяют коммутационному соотношению

$$\left[\hat{\psi}(\mathbf{x}, \sigma), \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}', \sigma') \right] = \delta_{\sigma\sigma'} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}'). \quad (1.28)$$

В терминах полевых операторов (1.23) и (1.24) принимают следующий вид:

$$F^{(1)} = \sum_{\sigma} \int d\mathbf{x} \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}, \sigma) f^{(1)} \hat{\psi}(\mathbf{x}, \sigma),$$

$$F^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \int d\mathbf{x} d\mathbf{x}' \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}, \sigma) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}', \sigma') f^{(2)} \hat{\psi}(\mathbf{x}, \sigma) \hat{\psi}(\mathbf{x}', \sigma'). \quad (1.29)$$

Описанный метод и представления операторов распространяются также и на случай частиц с полуцелым спином ($S = 1/2, 3/2$ и т.д.) – *фермионов*. К ним относятся, в частности, электроны. Фермионы подчиняются статистике Ферми–Дирака:

$$\langle n_i \rangle = \frac{1}{e^{\beta(E_i - \mu)} + 1}, \quad \langle n_i \rangle \in [0, 1]. \quad (1.30)$$

В отличие от (1.19), эта функция распределения принимает значения от 0 до 1 (рис. 3). Таким образом, на каждом энергетическом уровне E_i может пребывать **не более одного** фермиона; учёт спиновой степени свободы ограничивает это количество величиной $g_i = 2S + 1$:

$$\langle n_i \rangle = \frac{g_i}{e^{\beta(E_i - \mu)} + 1}.$$

Эта особенность выражает *принцип запрета Паули*, впервые сформулированный в 1925 г. Строгое обоснование принципа – *теорема о связи спина со статистикой* – рассмотрение которого лежит за пределами настоящего пособия, было дано в 1940 г¹. Она связана со свойствами лоренц-инвариантности и является одним из важнейших следствий специальной теории относительности.

¹ Pauli W. The connection between spin and statistics // Physical Review. – 1940. – Vol. 58. – P. 716–722. DOI: 10.1103/PhysRev.58.716

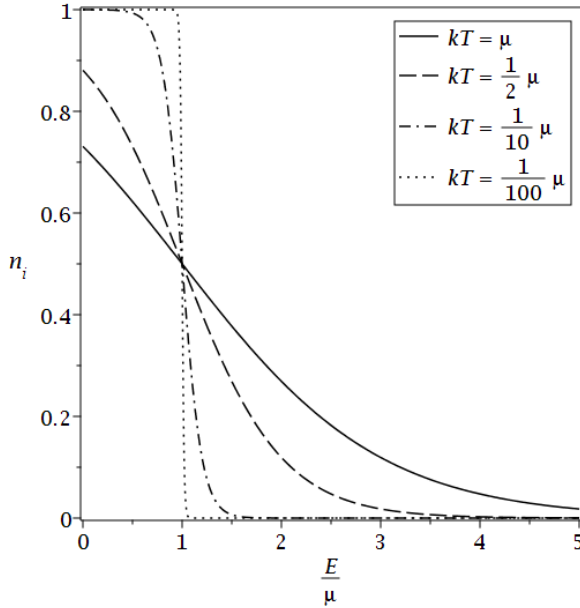


Рис. 3. Зависимость функции распределения Ферми–Дирака от энергии частицы при различных температурах и значениях химического потенциала, кратность вырождения состояния равна 1

В соответствии с принципом Паули, число заполнения каждого состояния системы может быть равно только 0 или 1. В связи с этим операторы рождения и уничтожения действуют уже не на независимые состояния с различными числами заполнения; изменение чисел заполнения разных состояний в системе может происходить только согласованным образом. Например, если на всех уровнях от E_0 до некоторого E_n пребывает по одному фермиону, действие оператора рождения частицы на систему даёт ненулевой результат, только если оператор относится к состояниям E_{n+1} и выше, в противном случае действие оператора рождения даёт нулевой результат, поскольку появление ещё одного фермиона на любом из уровней $E_0 \dots E_n$ запрещено. Это вызывает изменение свойств операторов. С их подробным выводом можно ознакомиться в литературе [2, 3], а ниже только перечислены основные особенности.

Операторы рождения и уничтожения фермионов антикоммутируют:

$$\{c_i, c_j^\dagger\} = \delta_{ij}, \quad \{c_i, c_j\} = \{c_i^\dagger, c_j^\dagger\} = 0. \quad (1.31)$$

Антикоммутатор двух операторов определяется как

$$\{A, B\} = AB + BA.$$

Их действие на векторы состояний системы даётся следующими соотношениями:

$$c_i |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle = \begin{cases} 0 & \text{при } n_i = 0, \\ (-1)^\Sigma |n_1, n_2, \dots, 0, \dots\rangle & \text{при } n_i = 1, \end{cases}$$

$$c_i^\dagger |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle = \begin{cases} 0 & \text{при } n_i = 1, \\ (-1)^\Sigma |n_1, n_2, \dots, 1, \dots\rangle & \text{при } n_i = 0, \end{cases} \quad (1.32)$$

$$\Sigma = \sum_{p=1}^{i-1} n_p,$$

где Σ – сумма чисел заполнения состояний, предшествующих n_i . Введение множителя $(-1)^\Sigma$ связано с антисимметричностью волновой функции системы фермионов, также проистекающей из принципа запрета – перестановка двух любых частиц изменяет знак волновой функции. Нормировочные множители перед векторами состояний в правой части (1.32) отсутствуют, поскольку ненулевой результат получается, лишь когда они равны единице. Действие оператора числа частиц совпадает со случаем Бозе-статистики

$$c_i^\dagger c_i |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle = n_i |n_1, n_2, \dots, n_i, \dots\rangle \quad (1.33)$$

с той разницей, что теперь $n_i = 0$ или 1. Выражение для одночастичного оператора модифицируется следующим образом

$$F^{(1)} = \sum_{i,j} (-1)^\Sigma f_{ji}^{(1)} c_j^\dagger c_i, \quad \Sigma = \sum_{p=i+1}^{j-1} n_p. \quad (1.34)$$

Более сложные операторы строятся аналогичным образом с учётом антисимметричности волновой функции.

1.3. Преобразование Боголюбова

Рассмотрим билинейную часть гамильтониана (1.26).

$$\hat{H} = \sum_{i,j} H_{ji}^{(1)} a_j^\dagger a_i + \dots \quad (1.35)$$

где $H_{ji}^{(1)}$ – эрмитова матрица; её диагональные члены описывают энергию состояний системы. Пусть они равны E_j . Тогда можно записать:

$$\sum_{i,j} H_{ji}^{(1)} a_j^\dagger a_i |\psi\rangle = \sum_j E_j a_j^\dagger a_j |\psi\rangle, \quad (1.36)$$

или, с учётом (1.22),

$$\sum_{i,j} H_{ji}^{(1)} a_j^\dagger a_i |\psi\rangle = \sum_j E_j n_j |\psi\rangle. \quad (1.37)$$

Таким образом, собственным числом оператора (1.35) является полная энергия системы, равная сумме произведений чисел заполнения отдельных уровней на энергии этих уровней. Отдельные множители E_j могут зависеть от геометрии системы и внешних полей. В соответствии с базовыми принципами статистической физики, их знание позволяет построить статистическую сумму для системы рассматриваемых частиц и применить её к вычислению макроскопических параметров: теплоёмкости, проводимости, намагничённости и т.п.

На практике получить гамильтониан в виде (1.35), содержащем только диагональные члены, удаётся не всегда. Применим сначала преобразование Фурье к операторам рождения и уничтожения:

$$a_j^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q e^{-iqr_j} a_q^\dagger, \quad a_j = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_q e^{iqr_j} a_q, \quad (1.38)$$

$$[a_p, a_q^\dagger] = \delta_{pq}, \quad [a_p, a_q] = [a_p^\dagger, a_q^\dagger] = 0.$$

где N – число реальных частиц в системе. В общем случае билинейная часть гамильтониана системы бозонов в Фурье-пространстве выглядит следующим образом:

$$\hat{H} = \sum_q \left(A_q a_q^\dagger a_q + \frac{1}{2} B_q a_q a_{-q} + \frac{1}{2} B_q^* a_q^\dagger a_{-q}^\dagger \right). \quad (1.39)$$

A_q – вещественная величина. Гамильтониан является квадратичной формой, и может быть диагонализирован унитарным преобразованием:

$$a_q = u(\mathbf{q})b_q + v^*(\mathbf{q})b_{-q}^\dagger, \quad a_q^\dagger = u^*(\mathbf{q})b_q^\dagger + v(\mathbf{q})b_{-q}, \quad (1.40)$$

где u и v – некоторые функции (можно показать, что u – чётная, v – нечётная). Требуя, чтобы новые операторы b , b^\dagger удовлетворяли таким же бозевским коммутационным соотношениям

$$[b_p, b_q^\dagger] = \delta_{pq}, \quad [b_p, b_q] = [b_p^\dagger, b_q^\dagger] = 0,$$

можно получить, что

$$|u|^2 - |v|^2 = 1. \quad (1.41)$$

Этому удовлетворяют, в частности, функции $\text{ch } \rho$ и $\text{sh } \rho$, где θ – некоторый параметр, связанный с A_q и B_q . Точную структуру преобразования (1.40) можно получить различными способами – прямой подстановкой в (1.39) с исключением недиагональных слагаемых, решением задачи на собственные значения, преобразованием операторов на основе уравнений эволюции [4–6].

Мы воспользуемся последним способом. Эволюция операторов во времени определяется уравнением Гейзенберга (в единицах $\hbar = 1$):

$$\dot{a}_q = i[\hat{H}, a_q]. \quad (1.42)$$

С одной стороны, это даёт

$$-i\dot{a}_q = -A_q a_q - \frac{1}{2}(B_q^* + B_{-q}^*) a_{-q}^\dagger. \quad (1.43)$$

С другой стороны, после преобразования из (1.39) должен получиться гамильтониан диагонального вида

$$\hat{H} = \sum_q \omega_q b_q^\dagger b_q, \quad \omega_q = \omega_{-q}. \quad (1.44)$$

Использование в (1.42) этого гамильтониана вместе с преобразованием (1.40) приводит к соотношению

$$-i\dot{a}_q = -\omega_q u(\mathbf{q})b_q + \omega_q v^*(\mathbf{q})b_{-q}^\dagger. \quad (1.45)$$

Вычитая (1.45) из (1.43) и перегруппируя слагаемые, получим систему однородных линейных уравнений для функций u и v :

$$\begin{aligned} (A_q - \omega_q)u(\mathbf{q}) + \frac{1}{2}(B_q^* + B_{-q}^*)v(\mathbf{q}) &= 0, \\ \frac{1}{2}(B_q + B_{-q})u(\mathbf{q}) + (A_q + \omega_q)v(\mathbf{q}) &= 0. \end{aligned} \quad (1.46)$$

Как известно, такая система имеет нетривиальное решение только при условии равенства нулю её определителя, что однозначно определяет величину ω_q :

$$\omega_q = \left(A_q^2 - \frac{1}{4}(|B_q|^2 + |B_{-q}|^2 + B_q B_{-q}^* + B_{-q} B_q^*) \right)^{1/2}. \quad (1.47)$$

В случае, когда система обладает симметрией к преобразованию инверсии, справедливо $B_q = B_{-q}$; это приводит к более простому соотношению:

$$\omega_q = \left(A_q^2 - |B_q|^2 \right)^{1/2}. \quad (1.48)$$

Наконец, из (1.41) и (1.46) получаются явные выражения для коэффициентов u и v :

$$u(\mathbf{q}) = \left(\frac{A_q + \omega_q}{2\omega_q} \right)^{1/2}, \quad v(\mathbf{q}) = -\frac{B_q}{|B_q|} \left(\frac{A_q - \omega_q}{2\omega_q} \right)^{1/2}. \quad (1.49)$$

Заметим, что данное преобразование является чисто алгебраическим. При проведении выкладок не делалось каких-либо специальных предположений о физической природе и свойствах системы. Аналогом описанной процедуры в классической механике является нахождение нормальных мод и собственных частот сложной колебательной системы (молекулы, цепочки атомов, кристалла и др.), а в линейной алгебре – диагонализация билинейной формы. Операторы b , b^\dagger могут рассматриваться как нормальные (собственные) моды с энергиями ω_q в системе многих частиц.

Подобное преобразование реализуется и для ансамбля фермионов, операторы рождения и уничтожения которых антикоммутируют:

$$a_q = u(\mathbf{q})b_q - v^*(\mathbf{q})b_{-q}^\dagger, \quad a_q^\dagger = u^*(\mathbf{q})b_q^\dagger - v(\mathbf{q})b_{-q}, \quad (1.50)$$

где функции u и v должны удовлетворять соотношению

$$|u|^2 + |v|^2 = 1, \quad (1.51)$$

например, это могут быть $\cos \rho$ и $\sin \rho$. Выражение для собственных энергий ω_q примет вид

$$\omega_q = \left(A_q^2 + |B_q|^2 \right)^{1/2}. \quad (1.52)$$

Фермионное преобразование можно также рассматривать как поворот базисных векторов гильбертова пространства на некоторый угол:

$$\begin{pmatrix} a_q \\ a_q^\dagger \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta_q & -\sin \theta_q \\ \sin \theta_q & \cos \theta_q \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_q \\ b_{-q}^\dagger \end{pmatrix}. \quad (1.53)$$

Аналогичное представление через гиперболические функции существует и для бозонного преобразования:

$$\begin{pmatrix} a_q \\ a_q^\dagger \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \text{ch } \theta_q & \text{sh } \theta_q \\ \text{sh } \theta_q & \text{ch } \theta_q \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_q \\ b_{-q}^\dagger \end{pmatrix}. \quad (1.54)$$

Описанное преобразование (1.40) позволяет привести общий билинейный гамильтониан к диагональному виду и найти таким образом энергию частиц в системе. В физике конденсированного состояния и квантовой теории поля оно известно под названием *преобразования Боголюбова* и нашло широкое применение в теории магнетизма, сверхтекучести и сверхпроводимости, физике элементарных частиц и ядерных взаимодействий, теории гравитации.

2. ЭЛЕКТРОНЫ В ТВЁРДЫХ ТЕЛАХ

Данная глава посвящена описанию электронного газа в кристалле с применением уравнения Шрёдингера и фермионных операторов вторичного квантования. Ниже рассмотрен ряд моделей и иллюстрация их применения к расчёту зонной структуры и электрических свойств веществ. Предварительно даны некоторые базовые сведения из физики твёрдого тела, не претендующие на абсолютную полноту и детальность изложения. За более подробными сведениями следует обратиться к соответствующей литературе [7–9]. Описание отдельных подходов и моделей дано согласно статьям, на которые приводятся ссылки по ходу изложения.

2.1. Элементы кристаллографии

Любой кристалл может быть построен путём многократного переноса его минимальной структурной единицы – *элементарной ячейки* – вдоль некоторых базисных векторов. Она включает фиксированную группу атомов. В трёхмерном пространстве координаты любого узла в кристалле \mathbf{r} могут быть заданы соотношением

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_0 + n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3, \quad (2.1)$$

где векторы \mathbf{a}_j – векторы примитивных трансляций – параллельных переносов на один шаг кристаллической решётки. Эти векторы задают систему кристаллографических осей координат. Вся совокупность точек (2.1) задаёт решётку Браве – геометрическую модель, отражающую свойства симметрии кристалла.

Элементарная ячейка, которая представляет собой параллелепипед, построенный на векторах \mathbf{a}_j , называется *примитивной*. Она имеет минимальный объём из всех возможных элементарных ячеек, равный смешанному произведению базисных векторов:

$$V_0 = |(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) \cdot \mathbf{a}_3|. \quad (2.2)$$

Существует также построение примитивной ячейки, которая содержит только один узел решётки – *ячейки Вигнера–Зейтца*.

Она ограничится линиями (в двумерной системе) или плоскостями (в трёхмерной), проведенными перпендикулярно отрезкам от выбранного узла к его ближайшим соседям через середины этих отрезков (рис. 4). Ячейка Вигнера–Зейтца имеет объём V_0 и так же позволяет воспроизвести всю кристаллическую решётку с использованием оператора трансляции.

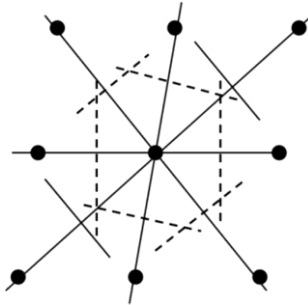


Рис. 4. Пример построения ячейки Вигнера–Зейтца на плоскости

С развитием физики одним из основных методов исследования микроскопической структуры твёрдых тел стал дифракционный структурный анализ. Он базируется на рассеянии рентгеновских лучей различными атомными плоскостями кристалла. Рассеянные лучи являются когерентными, и формируют поэтому дифракционную картину, по которой возможно полностью восстановить расположение атомов в кристаллической решётке.

Условие конструктивной интерференции (существования дифракционного максимума) электромагнитного излучения на атомных плоскостях, находящихся на расстоянии d друг от друга, носит название *условия Вульфа–Брэгга* и имеет следующий вид:

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (2.3)$$

где θ – угол скольжения падающего луча, n – целое положительное число (порядок интерференции), λ – длина волны. При этом рассеянный луч будет распространяться под углом 2θ к падающему (рис. 5). Совокупность рассеянных лучей формирует чёткую картину, характеризующую пространственную структуру и ориентацию кристалла (рис. 6).

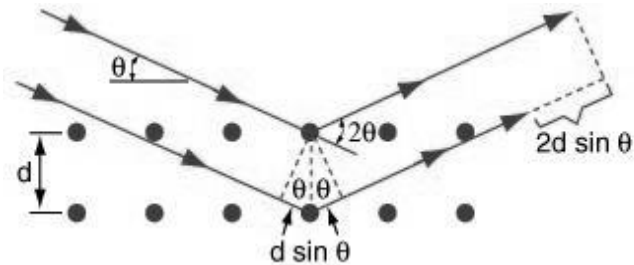


Рис. 5. Схема дифракции электромагнитных волн на кристалле

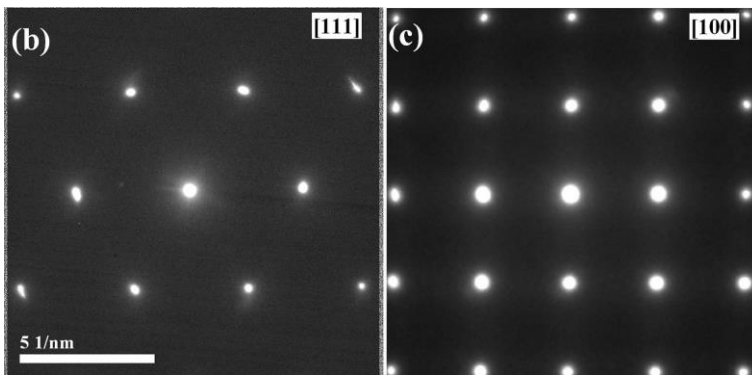


Рис. 6. Примеры дифракционных картин, полученных для сплава Ti-Mo при различной ориентации исследуемого образца²

Соотношение (2.3) может быть интерпретировано в терминах волновых векторов электромагнитного излучения. При упругом рассеянии для реализации конструктивной интерференции их разность должна отвечать условию

$$\begin{aligned} \mathbf{k}_{scattered} &= \mathbf{k}_{incident} + \mathbf{K}, \\ |\mathbf{k}_{incident}| &= |\mathbf{k}_{scattered}|, \end{aligned} \quad (2.4)$$

² George A. et al. Transmission electron microscopy studies and modeling of 3D reciprocal space of ω forming alloy // Micron. – 2017. – Vol. 102. – P. 73–87. DOI: 10.1016/j.micron.2017.08.004

где $\mathbf{k}_{incident}$, $\mathbf{k}_{scattered}$ – волновые векторы падающей и рассеянной волн, соответственно; \mathbf{K} – т.н. *вектор обратной решётки*. Это условие может быть также переписано в виде

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{K} = \frac{\mathbf{K}^2}{2}. \quad (2.5)$$

Обратная решётка образуется множеством всех возможных векторов \mathbf{K} , для которых выполняется условие

$$e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}} = 1. \quad (2.6)$$

Иными словами, обратная решётка является пространственным Фурье-образом обычной решётки кристалла (или *прямой решётки*). Базисные векторы обратной решётки принято задавать в следующем виде

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{V_0} \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3, \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{V_0} \mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1, \quad \mathbf{b}_3 = \frac{2\pi}{V_0} \mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2. \quad (2.7)$$

Соответственно, любой из множества векторов \mathbf{K} может быть представлен в виде

$$\mathbf{K} = n_1 \mathbf{b}_1 + n_2 \mathbf{b}_2 + n_3 \mathbf{b}_3. \quad (2.8)$$

2.2. Теорема Блоха

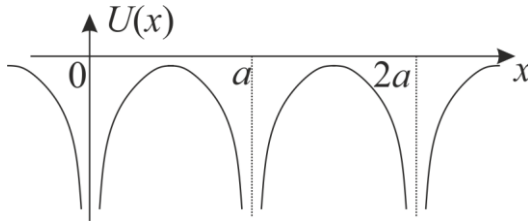


Рис. 7. Схематичное изображение периодического потенциала одномерной кристаллической решётки

Периодическая структура кристаллической решётки определяет ряд особенностей в движении носителей заряда и процессах переноса внутри кристалла. Пусть электрон находится в потенциале $U(\mathbf{r})$ с периодом решётки (рис. 7). Его стационарная

волновая функция в таком случае определяется решением уравнения Шрёдингера:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(\mathbf{r}) \right) \psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}). \quad (2.9)$$

В силу периодичности свойств решётки и линейности уравнения следует ожидать возникновение соответствующей симметрии и у волновой функции. Для определённости будем рассматривать область кристалла, которая включает некоторое целое количество элементарных ячеек $N = N_1 N_2 N_3$, и дополнительно примем, что на границах этой области реализуются периодические граничные условия:

$$\psi(\mathbf{r} + N_i \mathbf{a}_i) = \psi(\mathbf{r}), \quad i = 1, 2, 3, \quad (2.10)$$

В литературе эти предположения известны как *условия Борна–Кармана*.

Теперь становится возможным применить к волновой функции преобразование Фурье и разложить её в суперпозицию всех возможных плоских волн, которые удовлетворяют (2.10):

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}. \quad (2.11)$$

С другой стороны, потенциал $U(\mathbf{r})$ также является периодической функцией и может быть разложен по плоским волнам, однако в его разложение входят не произвольные гармоники, а только те, которые отвечают векторам обратной решётки:

$$U(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} U_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}}. \quad (2.12)$$

Можно положить $U_0 = 0$ в силу произвольности выбора начала отсчёта для потенциальной энергии. Кроме того, существует ещё ряд свойств Фурье-компонент потенциала. Поскольку $U(\mathbf{r})$ – вещественная функция, справедливо

$$U_{\mathbf{K}}^* = U_{-\mathbf{K}}. \quad (2.13)$$

Дополнительно, если решётка обладает центром инверсии, потенциал может быть выражен в виде чётной вещественной функции:

$$U_{\mathbf{K}} = U_{-\mathbf{K}} = U_{\mathbf{K}}^*. \quad (2.14)$$

Подставим далее разложения волновой функции и потенциала в уравнение (2.9). Оно примет следующий вид:

$$\sum_k e^{ik \cdot r} \left(\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) c_k + \sum_K U_K c_{q-K} \right) = 0 \quad (2.15)$$

В силу линейной независимости базисных функций для всех допустимых волновых векторов выполняется соотношение, связывающее амплитуды разложения волновой функции:

$$\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) c_k + \sum_K U_K c_{q-K} = 0, \quad (2.16)$$

или, после замены переменных $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} - \mathbf{K}'$, $\mathbf{K} \rightarrow \mathbf{K} - \mathbf{K}'$ где \mathbf{K}' – такой вектор обратной решётки, что новое значение \mathbf{k} попадает в первую зону Бриллюэна,

$$\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E \right) c_{k-K'} + \sum_K U_{K-K'} c_{k-K} = 0. \quad (2.17)$$

Если теперь зафиксировать \mathbf{k} , то полученное уравнение будет связывать только амплитуды c_k , для которых волновые векторы отличаются на выбранный вектор обратной решётки. Перебирая все разрешённые значения векторов \mathbf{k} в пределах первой зоны Бриллюэна, мы получим N независимых систем уравнений. Решение каждой из них будет суперпозицией плоских волн вида

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \sum_K c_{k-K} e^{i(k-K) \cdot r} = e^{ik \cdot r} \left(\sum_K c_{k-K} e^{-iK \cdot r} \right). \quad (2.18)$$

Иными словами, для каждого значения \mathbf{k} получается волновая функция является плоской волной, амплитуда которой – некоторая функция, периодичность которой соответствует периоду потенциала решётки:

$$\begin{aligned} \psi_k(\mathbf{r}) &= e^{ik \cdot r} u_k(\mathbf{r}), \quad u_k(\mathbf{r}) = \sum_K c_{k-K} e^{-iK \cdot r}, \\ u_k(\mathbf{r} + n_i \mathbf{a}_i) &= u_k(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (2.19)$$

Результат (2.19) в физике твёрдого тела был получен Ф. Блохом в 1928 г.³, и поэтому известен сегодня как *теорема Блоха*. Периодическая функция амплитуды $u_k(\mathbf{r})$ называется *функцией Блоха*. Для одномерных систем аналогичное соотношение называется *теоремой Флокé* и находит широкое применение в теории динамических систем, описываемых уравнениями с периодическими коэффициентами. Здесь приведён наиболее простой способ доказательства теоремы Блоха. Более общий и в то же время краткий вывод можно получить, опираясь на свойства оператора трансляции, действующего на узлах кристаллической решётки [7, 8].

2.3. Модель Кронига–Пенни

Основные особенности поведения электронов удобно рассмотреть на базе простейшей одномерной модели кристалла – *модели Кронига–Пенни*⁴. Ими предложено описать кристаллическую решётку как бесконечную цепочку потенциальных барьеров, расположенных с шагом a и заданных дельта-функциями Дирака (рис. 8):

$$U(x) = U_0 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta(x + na). \quad (2.20)$$

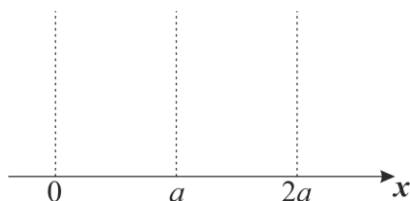


Рис. 8. Потенциал модели Кронига–Пенни – «гребёнка Дирака»

³ Bloch F. Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern // Zeitschrift für Physik. – 1928. – V. 52 (7–8). – P. 555–600. DOI: 10.1007/BF01339455

⁴ Kronig R. de L., Penney W.G. Quantum mechanics of electrons in crystal lattices // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. – 1931. – V. 130. – P. 499–513.

Поместим в эту решётку один электрон с энергией E . На интервале $[0, a]$ между барьерами потенциальная энергия равна нулю, и стационарное уравнение Шрёдингера преобразуется к виду

$$\psi'' + k^2\psi = 0, \quad k^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E. \quad (2.21)$$

Волновое число k определяет импульс частицы согласно соотношению де Бройля $p = \hbar k$. Общее решение уравнения включает две бегущих волны, движущихся в противоположные стороны:

$$\psi_I = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}. \quad (2.22)$$

Примем, что она задаёт функцию Блоха, соответствующую первой зоне Бриллюэна. Тогда для интервала $[a, 2a]$ в силу периодичности решётки применима теорема Блоха, и можно записать:

$$\psi_{II} = e^{iKa} \left(Ae^{ik(x-a)} + Be^{-ik(x-a)} \right). \quad (2.23)$$

На границе между потенциальными ямами должно выполняться условие непрерывности волновой функции:

$$\psi_{II}(a) = \psi_I(a). \quad (2.24)$$

Кроме того, для бесконечно узкого потенциального барьера, задаваемого дельта-функцией, существует условие на скачок производной волновой функции [1]:

$$\psi'_{II}(a) - \psi'_I(a-0) = \frac{2m}{\hbar^2} U_0 \psi(a). \quad (2.25)$$

Напомним, что в случае конечной высоты и ширины барьера первая производная ψ также должна быть непрерывной на границе областей с разным потенциалом. Оба условия на производные могут быть получены путём однократного интегрирования уравнения Шрёдингера с соответствующим потенциалом в окрестности границы.

Подстановка решений ψ_I и ψ_{II} в условия (2.24)–(2.25) приводит к однородной системе линейных алгебраических уравнений относительно амплитуд A и B :

$$\begin{aligned} (e^{ika} - e^{iKa})A + (e^{-ika} - e^{iKa})B &= 0, \\ (ike^{iKa} - (ik + 2u)e^{ika})A - (ike^{iKa} - (ik - 2u)e^{-ika})B &= 0, \end{aligned} \quad (2.26)$$

где введено обозначение $u = mU_0 / \hbar^2$.

Условие существования нетривиального решения полученной системы уравнений записывается следующим образом:

$$\cos Ka = \cos ka + \frac{u}{k} \sin ka. \quad (2.27)$$

Правая часть полученного соотношения изменяется в широких пределах, а интервалы разрешённых значений волнового вектора определяются условием $|\cos Ka| \leq 1$. Хорошо видно, что при равенстве нулю потенциала решётки ($u = 0$) $K = k$, и ограничения на возможные значения импульса частицы полностью исчезают – реализуется параболический энергетический спектр свободной частицы. При $u \rightarrow \infty$, напротив, возникает дискретный спектр, соответствующий прямоугольной потенциальной яме.

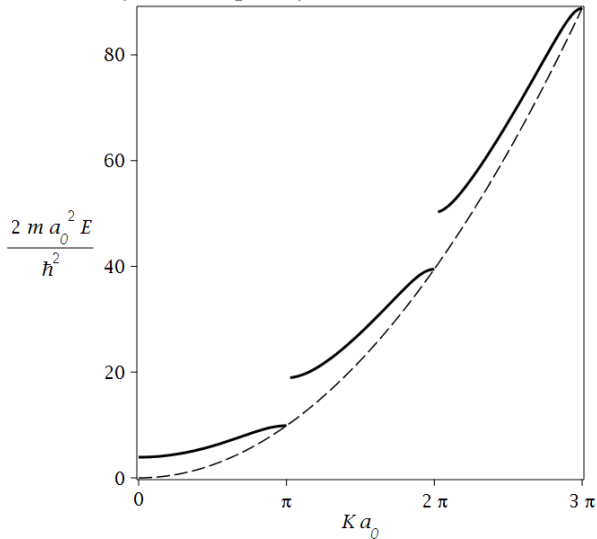


Рис. 9. Зависимость энергии электронов от величины их импульса в решётке Дирака при значении $u = 3/a_0$; штриховая линия – параболическая зависимость энергии свободной частицы

В промежуточном случае в спектре разрешённых значений энергии электрона возникают разрывы (рис. 9) – *запрещённые зоны*, связанные с интерференцией волн, отражающихся от различных барьеров. Благодаря этому в решётке не могут распространяться электроны с произвольной энергией. Переходы из нижних зон в верхние могут происходить только благодаря внешним воздействиям и термодинамическим флуктуациям. Эта особенность спектра играет ключевую роль при описании различных свойств твёрдых тел, связанных с движением электронов, прежде всего – электрической проводимости веществ.

Её элементарное описание строится на основе рассмотрения двух энергетических зон – валентной зоны, которая заполняется носителями заряда в основном состоянии, и зоны проводимости, в основном состоянии не содержащей частиц. В соответствии с принципом Паули валентные электроны в кристалле заполняют все энергетические уровни ниже некоторого предела, называемого *энергией Ферми*.

При сравнительно широкой запрещённой зоне и расположении уровня Ферми выше валентной зоны материал обладает низкой проводимостью и является диэлектриком или полупроводником. Переход носителей заряда в зону проводимости здесь маловероятен, тогда как в полностью заполненной валентной зоне невозможно изменение импульса частиц под действием электрического поля. Внедрение в кристаллическую решётку примесей, которые создают энергетические уровни в пределах запрещённой зоны, резко повышает проводимость материала с помощью повышения концентрации электронов или дырок. Такие полупроводниковые материалы составляют основу современной электроники.

При расположении уровня Ферми ниже верхней границы валентной зоны материал становится проводником (металлом), поскольку в частично заполненной зоне носители заряда становятся восприимчивы к приложенному электрическому полю. Запрещённая зона в металле отсутствует. Частичное перекрытие валентной зоны и зоны проводимости (в том числе даже их касание в одной точке) на уровне Ферми характерно для полуметаллов – материалов с низкой эффективной массой и высокой

подвижностью носителей заряда, но их малой концентрацией по сравнению с металлами. К таким веществам относится, в частности, графит, чистый мышьяк и висмут, некоторые сплавы.

Описанная выше модель Кронига–Пенни построена в приближении почти свободных электронов – в ней запрещённые зоны реализуются как отклонения от энергетического спектра свободной частицы, а электроны могут свободно перемещаться между узлами решётки и пребывать на каждом из них с равной вероятностью. Однако во многих материалах валентные электроны не обобществлены в решётке, а локализованы вблизи конкретных узлов. Переход между узлами требует, чтобы электрону была передана некоторая кинетическая энергия, и поэтому происходит с некоторой вероятностью, меньшей единицы.

2.4. Приближение сильной связи

Рассмотрим теперь альтернативный подход к описанию возникновения зонной структуры. Если ранее электроны предполагались почти свободными, теперь будем считать их локализованными вблизи атомов. В такой системе возникновение энергетических зон удобно проиллюстрировать на примере взаимодействия пары одинаковых ям.

Рассмотрим сперва основное состояние – пару одинаковых прямоугольных ям конечной глубины V_0 (начало отсчёта энергии поместим на дно ямы, так что её стенки – это барьеры высотой V_0) и ширины a , обладающих энергетическими уровнями $E_L = E_R = E_0$. Поместим в систему одну частицу. Поскольку ямы одинаковы, она с равной вероятностью может располагаться в одной из них, и полная волновая функция частицы при отсутствии взаимодействия между ямами может быть записана в виде ψ_L или ψ_R – волновые функции частицы, находящейся в одиночной левой или правой яме, соответственно. Для простоты мы исключили из рассмотрения спиновую степень свободы, которая даёт дополнительное вырождение основного состояния, но несущественна с точки зрения описания механизма формирования энергетических зон. При большом расстоянии между ямами энергетические уровни электрона в них совпадают, и поэтому имеют двухкратное вырождение.

Соответственно, при учёте ненулевой вероятности туннельного перехода частицы между ямами, опираясь на теорию возмущений для вырожденного электронного уровня следует ожидать расщепления каждого уровня на два. Оператор возмущения, описывающий потенциальный барьер, можно представить в виде:

$$\hat{V} = V_0, \quad |x| \leq b. \quad (2.28)$$

Используя общее решение задачи с двукратным вырождением состояний [2], получим в первом порядке поправки к энергии:

$$\Delta E = \frac{1}{2} \left(V_{LL} + V_{RR} \pm \left((V_{LL} - V_{RR})^2 + 4 |V_{LR}|^2 \right)^{1/2} \right), \quad (2.29)$$

где матричные элементы возмущения равны

$$V_{ij} = \langle \psi_i | \hat{V} | \psi_j \rangle, \quad i, j = \overline{L, R}.$$

Поскольку задача зеркально симметрична, то матричные элементы V_{LL} и V_{RR} равны, и вид поправок к энергии упрощается:

$$\Delta E = V_{LL} \pm V_{LR}.$$

Волновая функция в нулевом приближении примет вид:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_L \pm \psi_R). \quad (2.30)$$

В целом, благодаря перекрытию волновых функций между ямами получается, что исходные уровни энергии в потенциальных ямах сдвигаются на постоянную величину $V_{LL} = V_{RR}$, вокруг которой происходит расщепление на $|V_{LR}|$ (рис. 10, а). Сдвиг уровней экспоненциально уменьшается по мере удаления ям друг от друга ввиду экспоненциального затухания волновой функции. Полная волновая функция частицы описывается суперпозицией состояний, отвечающих различным ямам по отдельности.

Анализируя подобным образом 3, 4 и более расположенных близко одинаковых потенциальных ям, можно обобщить полученный результат. В системе из N потенциальных ям (в том числе и N атомов) благодаря перекрытию выходящих за их пределы экспоненциально затухающих «хвостов» волновых функ-

ций возникает расщепление энергетических уровней на N близких подуровней. При достаточно большом значении N энергия перехода между подуровнями становится крайне малой, и можно считать, что допустимые значения энергии частицы занимают сплошную полосу – энергетическую зону. Точная величина расщепления уровней будут определяться относительным расположением потенциальных ям – структурой кристаллической решётки.

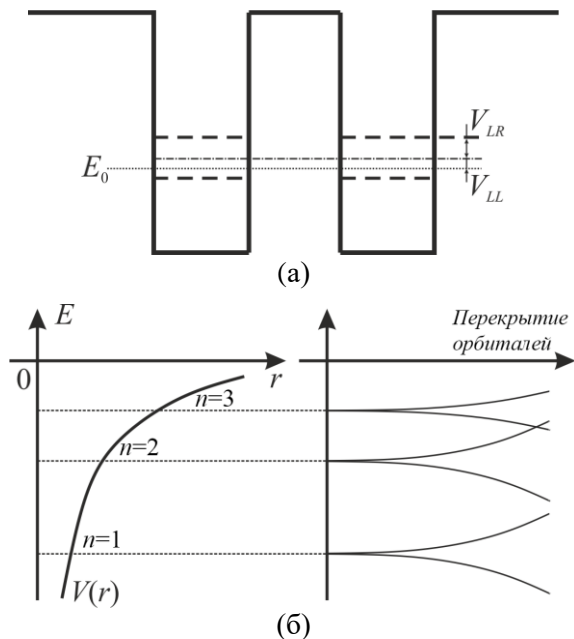


Рис. 10. Формирование энергетических зон в приближении сильной связи: а) – расщепление уровней в связанных ямах; б) – формирование зон из атомных орбиталей

Таким образом, как модель почти свободных электронов, так и модель сильно связанных электронов показывают, что в упорядоченных системах с большим числом частиц вместо непрерывного или дискретного спектра формируется промежуточное состояние – полосы разрешённых состояний, разделённые запрещёнными зонами.

Приведём теперь уточнённое описание приближения сильной связи, использующее в качестве функций основного состояния атомные орбитали (дано в соответствии с [8], рис. 10, б). Пусть в системе невзаимодействующих атомов собственные состояния определяются уравнением Шрёдингера

$$\hat{H}_{at} |\psi_m(\mathbf{r})\rangle = E_m |\psi_m(\mathbf{r})\rangle. \quad (2.31)$$

В кристаллической решётке появляется взаимодействие электронов, и полная энергия кристалла может быть задана следующим образом:

$$\hat{H} = \hat{H}_{at} + \Delta U(\mathbf{r}), \quad (2.32)$$

где функция $\Delta U(\mathbf{r})$ включает в себя все поправки, связанные с взаимодействием с соседними ионами, а также периодическую структуру атомных гамильтонианов $\hat{H}_{at}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$ где \mathbf{r}_j – координаты иона с номером j в решётке. Атомная орбиталь с большой точностью является собственной функцией (2.32) в области локализации электрона на выбранном узле решётки, где величина $\Delta U(\mathbf{r})$ становится пренебрежимо малой.

Если задавать функцию Блоха в виде суперпозиции атомных орбиталей

$$|\psi_{m\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle = \sum_j e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j} |\psi_m(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)\rangle, \quad (2.33)$$

то все энергетические уровни электронов на разных узлах совпадут между собой, и мы получим просто N -кратное вырождение без образования энергетических зон. Поэтому, как было показано выше, необходимо учесть взаимное влияние атомных орбиталей и функции $\Delta U(\mathbf{r})$. Для сохранения периодичности волновых функций будем искать решение в виде

$$|\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})\rangle = \sum_j e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j} |\phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)\rangle, \quad (2.34)$$

где ϕ – т.н. *функции Ваннье*. В такой форме может быть представлена любая функция Блоха. Полагая, что величина $\Delta U(\mathbf{r})|\psi_m(\mathbf{r})\rangle$ мала, следует ожидать, что функции Ваннье будут близки к атомным орбиталям, и поэтому представимы в виде суперпозиции последних:

$$|\phi(\mathbf{r})\rangle = \sum_n b_n |\psi_n(\mathbf{r})\rangle. \quad (2.35)$$

Важно отметить, что в это разложение входят только локализованные атомные орбитали – состояния, отвечающие ионизованному состоянию, не учитываются. Этим метод сильной связи (также называемый *методом линейной комбинации атомных орбиталей* – ЛКАО) отличается от приближения слабо связанных электронов и модели Кронига–Пенни.

Преобразуем теперь уравнение Шрёдингера с гамильтонианом (2.32):

$$\hat{H} |\psi_K(\mathbf{r})\rangle = (\hat{H}_{at} + \Delta U(\mathbf{r})) |\psi_K(\mathbf{r})\rangle = \mathcal{E}_K |\psi_K(\mathbf{r})\rangle.$$

Используем атомную функцию:

$$\begin{aligned} \langle \psi_m(\mathbf{r}) | \hat{H} | \psi_K(\mathbf{r}) \rangle &= \langle \psi_m(\mathbf{r}) | \hat{H}_{at} | \psi_K(\mathbf{r}) \rangle + \langle \psi_m(\mathbf{r}) | \Delta U(\mathbf{r}) | \psi_K(\mathbf{r}) \rangle = \\ &= \langle \psi_m(\mathbf{r}) | \mathcal{E}_K | \psi_K(\mathbf{r}) \rangle. \end{aligned}$$

С учётом (2.31) получается

$$(\mathcal{E}_K - E_m) \langle \psi_m(\mathbf{r}) | \psi_K(\mathbf{r}) \rangle = \langle \psi_m(\mathbf{r}) | \Delta U(\mathbf{r}) | \psi_K(\mathbf{r}) \rangle.$$

Подставляя сюда (2.35) и учитывая ортонормированность базиса атомных орбиталей, приходим к задаче на собственные значения относительно \mathcal{E}_K и коэффициентов разложения b_n :

$$\begin{aligned} (\mathcal{E}_K - E_m) \sum_{n,j} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}_j} b_n \langle \psi_m(\mathbf{r}) | \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \rangle &= \\ = \sum_{n,j} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}_j} b_n \langle \psi_m(\mathbf{r}) | \Delta U(\mathbf{r}) | \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \rangle, \end{aligned}$$

Отделим слагаемые с $r_j = 0$:

$$\begin{aligned} (\mathcal{E}_K - E_m) b_m &= -(\mathcal{E}_K - E_m) \sum_{n, r_j \neq 0} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}_j} b_n \langle \psi_m(\mathbf{r}) | \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \rangle + \\ &+ \sum_n b_n \langle \psi_m(\mathbf{r}) | \Delta U(\mathbf{r}) | \psi_n(\mathbf{r}) \rangle + \\ &+ \sum_{n, r_j \neq 0} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}_j} b_n \langle \psi_m(\mathbf{r}) | \Delta U(\mathbf{r}) | \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \rangle. \end{aligned} \quad (2.36)$$

Правая часть полученного выражения мала ввиду локализованности атомных состояний, и поэтому энергетические уровни

кристалла близки к атомным. В общем случае (2.36) является однородной линейной системой относительно коэффициентов b_n , размерность которой количеству состояний, учтённых в (2.35).

Наиболее значимым членом в уравнениях приближения сильной связи является *интеграл перехода*:

$$\gamma_{mn}(\mathbf{r}_j) = \langle \psi_m(\mathbf{r}) | \Delta U(\mathbf{r}) | \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \rangle. \quad (2.37)$$

Его значение определяет *энергию связи* орбиталей m и n . Именно структура интеграла перехода определяет тип химической связи – s - s , p - p , s - p и др.

Параметр

$$\beta_{mn} = \langle \psi_m(\mathbf{r}) | \Delta U(\mathbf{r}) | \psi_n(\mathbf{r}) \rangle \quad (2.38)$$

отвечает простому сдвигу уровней энергии за счёт взаимодействия атомных потенциалов, одинаковому для всех узлов решётки.

Наконец, величина

$$\alpha_{mn}(\mathbf{r}_j) = \langle \psi_m(\mathbf{r}) | \psi_n(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \rangle \quad (2.39)$$

называется *интегралом перекрытия*. Он равен нулю, если орбитали полностью ортогональны, и экспоненциально мал, если соответствующие атомы удалены на большое расстояние. Однако его величина может оказать заметное влияние на формирование химических связей некоторых типов.

Рассмотрим пример применения метода ЛКАО. Пусть все коэффициенты b в разложении функции Блоха равны нулю, кроме соответствующего s -состоянию атома с энергией E_s . Оно однократно вырождено (спиновой степенью свободы пренебрегаем), поэтому (2.36) содержит единственное уравнение, из которого выражается зависимость энергии от импульса электрона:

$$\mathcal{E}_K = E_s + \frac{\beta_{ss} + \sum_{\mathbf{r}_j \neq 0} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j} \gamma_{ss}(\mathbf{r}_j)}{1 + \sum_{\mathbf{r}_j \neq 0} e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j} \alpha_{ss}(\mathbf{r}_j)}. \quad (2.40)$$

Если решётка имеет центр инверсии, то, с учётом вещественности $|\psi_s(\mathbf{r})\rangle$, $\alpha(\mathbf{r}_j) = \alpha(-\mathbf{r}_j)$, и $\gamma(\mathbf{r}_j) = \gamma(-\mathbf{r}_j)$. Кроме того, прене-

брежём интегралом перекрытия. В приближении ближайших соседей:

$$\mathcal{E}_K \approx E_s + \beta + \sum_{\delta} e^{iK \cdot \delta} \gamma(\delta), \quad (2.41)$$

где δ – радиус векторы r_j в первой координационной сфере. Для радиально-симметричной волновой функции величина γ в этом приближении будет постоянной.

Для простой кубической решётки (6 ближайших соседей на расстоянии a_0 , вдоль осей координат), структура s -зоны:

$$\mathcal{E}_K \approx E_s + \beta + 2\gamma(\cos K_x a_0 + \cos K_y a_0 + \cos K_z a_0). \quad (2.42)$$

В пределе малых волновых векторов энергия изотропна:

$$\mathcal{E}_{K \rightarrow 0} \approx E_s + \beta + (6 - 3(Ka_0)^2)\gamma. \quad (2.43)$$

Итак, метод сильной связи позволяет получить приближённое описание зонной структуры кристаллов. Точность этого метода существенно ограничивается предположением о малой интенсивности взаимодействия электронов на разных узлах и малой величине перекрытия соответствующих волновых функций. Несмотря на это ограничение, приближение сильной связи широко используется для описания большого числа систем. Особенно эффективным и простым в реализации оно становится в рамках метода вторичного квантования, который и будет описан далее.

2.5. Модель Хаббарда

Упомянутая в заголовке модель разработана в 1960-х гг. Дж. Хаббардом⁵ и изначально применялась к описанию свойств монооксидов переходных металлов (FeO, NiO, CoO). В их энергетическом спектре имеется частично заполненная d - (f -) зона, и с точки зрения простейшей зонной теории материалы должны быть хорошими проводниками. Однако эксперимент показывает, что на самом деле они являются диэлектриками. Этот эффект вызван сильным кулоновским отталкиванием между локализо-

⁵ Hubbard J. Electron correlations in narrow energy bands // Proceedings of the Royal Society of London A. – 1963. – V. 276. – P. 238–257. DOI: 10.1098/rspa.1963.0204

ванными d - и f -электронами, которое препятствует протеканию электрического тока по кристаллу. Такие системы принято называть сильно коррелированными.

Рассмотрим для простоты систему N атомов, в которой единственная s -зона частично заполнена электронами с концентрацией n . Ей соответствует волновая функция Блоха $|\psi_{k\sigma}\rangle$ с волновым вектором \mathbf{k} , спином σ и энергией \mathcal{E}_k . Введём фермиевские операторы рождения и уничтожения электронов в этом состоянии – $c_{k\sigma}$, $c_{k\sigma}^\dagger$. С их применением гамильтониан описанной системы можно записать в следующем виде:

$$\hat{H} = \sum_{k,\sigma} \mathcal{E}_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{k,q,k',q'} \sum_{\sigma\sigma'} V_{kqk'q'} c_{k\sigma}^\dagger c_{q\sigma'}^\dagger c_{q\sigma} c_{k\sigma}, \quad (2.44)$$

где величина

$$V_{kqk'q'} = \langle \psi_k(\mathbf{r}) \psi_q(\mathbf{r}') | \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \psi_{k'}(\mathbf{r}) \psi_{q'}(\mathbf{r}') \rangle$$

является оператором энергии кулоновского отталкивания электронов в различных состояниях.

Далее, введя функции Ванье в виде, аналогичном (2.34):

$$|\psi_K(\mathbf{r})\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_j e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}_j} |\phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)\rangle$$

(отличие только в нормировке), и используя Фурье-преобразование операторов рождения и уничтожения (1.38), можно перейти к операторам в физическом пространстве кристаллической решётки:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \sum_{j,k,\sigma} t_{jk} c_{j\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{jklm} \sum_{\sigma\sigma'} U_{jklm} c_{j\sigma}^\dagger c_{k\sigma'}^\dagger c_{m\sigma'} c_{l\sigma}, \\ t_{jk} &= \frac{1}{N} \sum_k \mathcal{E}_k e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)} = \langle \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) | \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) | \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) \rangle, \\ U_{jklm} &= \langle \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \phi(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_k) | \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} | \phi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_l) \phi(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_m) \rangle, \end{aligned}$$

функция $V(\mathbf{r})$ описывает потенциал решётки.

Ограничиваясь приближением только ближайших соседей и полагая, что наиболее существенный вклад в кулоновское отталкивание вносит только взаимодействие электронов с противоположными спинами на одном узле (электроны с одинаковыми спинами на одном ионе оказаться не могут в силу принципа запрета Паули), получим собственно гамильтониан Хаббарда:

$$\hat{H} = -t \sum_{\langle j,k \rangle, \sigma} (c_{j\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + c_{k\sigma}^\dagger c_{j\sigma}) + U \sum_j \hat{n}_{j\uparrow} \hat{n}_{j\downarrow}, \quad (2.45)$$

где параметр t – т.н. *интеграл перескока* (англ. *hopping integral*) – средняя энергия, которую нужно сообщить электрону для перемещения с узла j на узел k (рис. 11). Величина t близка к характерной ширине зон и составляет единицы эВ. U – параметр кулоновского отталкивания электронов, находящихся на одном узле. Для d -электронов его величина составляет около 10–20 эВ. Исключенные значения U_{jklm} , отвечающие взаимодействию на соседних узлах, оказываются как минимум в 2–3 раза меньше. В корреляционной части дополнительно произведено суммирование по спиновым индексам. Энергия комбинаций электронов $n_{j\uparrow}n_{j\downarrow}$ и $n_{j\downarrow}n_{j\uparrow}$ не зависит от спина, и поэтому достаточно записать только одно удвоенное слагаемое.

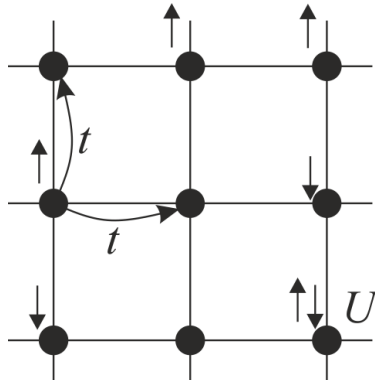


Рис. 11. Энергии взаимодействия и переходов в модели Хаббарда

Упрощённая корреляционная часть гамильтониана (2.45) в обратном пространстве выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned}
 U \sum_j \hat{n}_{j\uparrow} \hat{n}_{j\downarrow} &= U \sum_j \sum_{klpq} e^{-i(k-l+p-q)r_j} c_{k\uparrow}^\dagger c_{l\uparrow} c_{p\downarrow}^\dagger c_{q\downarrow} = \\
 &= U \sum_{klpq} \delta_{k+p,l+q} c_{k\uparrow}^\dagger c_{l\uparrow} c_{p\downarrow}^\dagger c_{q\downarrow}.
 \end{aligned} \tag{2.46}$$

Индексы дельта-символа определяют закон сохранения импульса электронов при взаимодействии. В корреляционную часть Хаббарда входят только процессы упругого рассеяния: частицы с суммарным импульсом $l+q$ обмениваются им, и в результате появляются две частицы с суммарным импульсом $k+p$. Поглощения энергии при этом не происходит.

Модель также может быть дополнена химическим потенциалом μ :

$$\hat{H} = -t \sum_{\langle j,k \rangle, \sigma} (c_{j\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + c_{k\sigma}^\dagger c_{j\sigma}) + U \sum_j \hat{n}_{j\uparrow} \hat{n}_{j\downarrow} + \mu \sum_{j,\sigma} \hat{n}_{j\sigma}. \tag{2.47}$$

В общем случае, тем не менее, он приводит только к сдвигу энергии основного состояния, и может не учитываться, поскольку не будет влиять на значения наблюдаемых.

Гамильтониан Хаббарда оказался чрезвычайно продуктивной моделью для физики конденсированного состояния. Известны его адаптации на ансамбли бозе-частиц, многозонные системы, расширения, описывающие спин-орбитальные эффекты, электрон-фононные взаимодействия и др. Модель представляет интерес и с точки зрения фундаментальной математической теории групп, поскольку обладает большим количеством различных симметрий.

Рассмотрим сначала приближение невзаимодействующих электронов $U \rightarrow 0$. Тогда гамильтониан Хаббарда содержит только кинетическое слагаемое и химический потенциал. Применим к нему преобразование Фурье операторов рождения и уничтожения:

$$\begin{aligned}
 \hat{H} &= -\frac{t}{N} \sum_{p,q} \sum_{\langle j,k \rangle, \sigma} \left(e^{-i(p r_j - q r_k)} c_{p\sigma}^\dagger c_{q\sigma} + e^{i(p r_j - q r_k)} c_{q\sigma}^\dagger c_{p\sigma} \right) + \\
 &\quad + \mu \sum_{p,q} \sum_{j,\sigma} e^{-i(p-q)r_j} c_{p\sigma}^\dagger c_{q\sigma}.
 \end{aligned}$$

Преобразуем первое слагаемое:

$$\begin{aligned} \sum_{p,q} \sum_{\langle j,k \rangle, \sigma} e^{-i(p \cdot r_j - q \cdot r_k)} c_{p\sigma}^\dagger c_{q\sigma} &= \sum_{p,q} \sum_{\langle j,k \rangle, \sigma} e^{-i(p-q) \cdot r_j} e^{-iq \cdot (r_j - r_k)} c_{p\sigma}^\dagger c_{q\sigma} = \\ &= \sum_{p,q} \sum_{\delta, \sigma} N \delta_{pq} e^{-iq \cdot \delta} c_{p\sigma}^\dagger c_{q\sigma} = NZ \sum_{q, \sigma} \gamma_p c_{q\sigma}^\dagger c_{q\sigma}, \end{aligned}$$

где введён геометрический параметр

$$\gamma_p = \frac{1}{Z} \sum_{\delta} e^{ip \cdot \delta}, \quad (2.48)$$

Z – число ближайших соседей. Здесь также использована решёточная сумма

$$\sum_j e^{i(q-p) \cdot r_j} = N \delta_{pq}.$$

Остальные слагаемые преобразуются аналогично. В результате в общем случае получаем

$$\hat{H} = \sum_{q, \sigma} \left(\mu - tZ(\gamma_q + \gamma_{-q}) \right) c_{q\sigma}^\dagger c_{q\sigma}, \quad (2.49)$$

а в решётке с центром инверсии γ_q является чётной функцией, и поэтому возможно дополнительное упрощение

$$\hat{H} = \sum_{q, \sigma} \left(\mu - 2tZ\gamma_q \right) c_{q\sigma}^\dagger c_{q\sigma}, \quad (2.50)$$

Кинетическая часть полученного выражения по структуре полностью совпадает с первым слагаемым (2.44). Гамильтониан сразу получается диагональным. Соответственно, энергетический спектр электронов в приближении сильной связи равен

$$\mathcal{E}_q = \mu - 2tZ\gamma_q. \quad (2.51)$$

Как видно, энергия в таком приближении определяется, в первую очередь, только геометрией кристаллической решётки. Параметр t , который зависит от свойств решёточного потенциала в целом, играет роль масштабного множителя.

Например, в простой кубической решётке $Z = 6$:

$$\gamma_q = \frac{1}{3} (\cos q_x a_0 + \cos q_y a_0 + \cos q_z a_0),$$

и энергия электрона

$$\mathcal{E}_q = \mu - 4t(\cos q_x a_0 + \cos q_y a_0 + \cos q_z a_0).$$

В длинноволновом приближении

$$\mathcal{E}_q = \mu - 4t \left(3 - \frac{q^2 a_0^2}{2} \right).$$

Таким образом, модель сильной связи во вторичном квантовании является точно решаемой. Полученный энергетический спектр непрерывен, и описывает проводящее состояние.

Обратимся к противоположному предельному случаю $U \rightarrow \infty$. В этой ситуации можно пренебречь кинетической частью гамильтониана:

$$\hat{H} \approx \mu \sum_{j,\sigma} \hat{n}_{j\sigma} + U \sum_j \hat{n}_{j\uparrow} \hat{n}_{j\downarrow}. \quad (2.52)$$

Энергия электронов на каждом узле решётки определяется числом заполнения:

$$\mathcal{E}_{j\sigma} \approx \mu n_{j\sigma} + \frac{U}{2} n_{j\sigma} n_{j,-\sigma}$$

и, поскольку $n_{j\sigma}$ принимает только значения 0 и 1, может быть равна

$$\mathcal{E}_{j\sigma} \approx \begin{cases} \mu, & n_{j,-\sigma} = 0, \\ \mu + \frac{U}{2}, & n_{j,-\sigma} = 1. \end{cases} \quad (2.53)$$

Реализуются, таким образом, два дискретных уровня, и система описывает изолированные друг от друга атомы, являясь диэлектриком. Следует ожидать, что при некотором промежуточном значении U , которое увеличивается, например, при росте плотности материала или повышении концентрации ионов с валентными электронами, должен наблюдаться *переход металл–диэлектрик*, известный также как *переход Мотта*. В частности, он происходит во многих диэлектриках при повышении давления. Энергетический спектр типа (2.53), сформированный кулоновским отталкиванием, наблюдается упомянутых в начале параграфа оксидах переходных металлов. В них переход электронов с частично заполненных d - и f -состояний на соседние ионы оказывается энергетически невыгодным, поскольку возникает

добавка $U/2$. Поэтому такие материалы называют также *моттовскими изоляторами*.

Отметим, что модель Хаббарда оказывается очень тесно связана с описанием магнетизма конденсированных сред. Локализованные электроны обладают выраженным магнитным моментом, и кулоновское взаимодействие между ними определяет также взаимную ориентацию спинов на соседних узлах решётки. В результате в кристаллической решётке формируется дальний-порядок в расположении магнитных моментов, и материал может проявить ферромагнитные или антиферромагнитные свойства. Модель Хаббарда при определённых условиях может быть сведена к модели Гейзенберга в базисе операторов спина электронов. Более подробное описание коллективных эффектов в магнитоупорядоченных кристаллах даётся в главе 5.

Учёт электронных корреляций требует применения теории возмущений или вычисления эффективного среднего поля. Наиболее эффективным подходом даже в случае $U \sim t$, когда теория возмущений принципиально не обеспечивает высокой точности результатов, является построение т.н. *функций Грина*, или *пропагаторов* – функций, которые определяют амплитуду вероятности распространения частицы из одного состояния (или точки пространства) в другое. Однако для получения качественных результатов, а нередко и достаточно точных количественных возможно использовать разнообразные приближения к описанию взаимодействия.

Применим *метод среднего поля*. Общая идея состоит в том, что многочастичная задача сводится к одночастичной. Взаимодействие электрона с другими частицами приближённо описывается действием на него осреднённого эффективного поля. Преобразуем операторы числа частиц в корреляционной части (2.47) следующим образом [10]:

$$\hat{n}_{j\sigma} = \langle \hat{n}_{j\sigma} \rangle + \delta \hat{n}_{j\sigma}, \quad (2.54)$$

где $\delta \hat{n}_{j\sigma}$ – оператор отклонения числа частиц от среднего значения. Тогда оператор взаимодействия может быть переписан в следующем виде:

$$\begin{aligned}
& \sum_j \hat{n}_{j\uparrow} \hat{n}_{j\downarrow} \approx \sum_j \left(\langle \hat{n}_\uparrow \rangle \langle \hat{n}_\downarrow \rangle + \langle \hat{n}_\uparrow \rangle \delta \hat{n}_{j\downarrow} + \langle \hat{n}_\downarrow \rangle \delta \hat{n}_{j\uparrow} \right) = \\
& = \sum_j \left(\langle \hat{n}_\uparrow \rangle \langle \hat{n}_\downarrow \rangle + \langle \hat{n}_\uparrow \rangle (\hat{n}_{j\downarrow} - \langle \hat{n}_\downarrow \rangle) + \langle \hat{n}_\downarrow \rangle (\hat{n}_{j\uparrow} - \langle \hat{n}_\uparrow \rangle) \right) = \quad (2.55) \\
& = \sum_j \left(\langle \hat{n}_\uparrow \rangle \hat{n}_{j\downarrow} + \langle \hat{n}_\downarrow \rangle \hat{n}_{j\uparrow} - \langle \hat{n}_\downarrow \rangle \langle \hat{n}_\uparrow \rangle \right).
\end{aligned}$$

Слагаемым $\delta \hat{n}_{j\uparrow} \delta \hat{n}_{j\downarrow}$ пренебрегаем – это и реализует приближение среднего поля, не учитывающего взаимные корреляции частиц. Гамильтониан в Фурье-пространстве:

$$\begin{aligned}
\hat{H} = \sum_q \left[(\mu - 2tZ\gamma_q) \hat{n}_{q\uparrow} + (\mu - 2tZ\gamma_q) \hat{n}_{q\downarrow} + \right. \\
\left. + U \left(\langle \hat{n}_\uparrow \rangle \hat{n}_{q\downarrow} + \langle \hat{n}_\downarrow \rangle \hat{n}_{q\uparrow} - \langle \hat{n}_\downarrow \rangle \langle \hat{n}_\uparrow \rangle \right) \right],
\end{aligned}$$

или, в терминах операторов рождения и уничтожения

$$\begin{aligned}
\hat{H} = \sum_q \left[(\mu - 2tZ\gamma_q + U \langle \hat{n}_\downarrow \rangle) c_{q\uparrow}^\dagger c_{q\uparrow} + \right. \\
\left. + (\mu - 2tZ\gamma_q + U \langle \hat{n}_\uparrow \rangle) c_{q\downarrow}^\dagger c_{q\downarrow} \right] \quad (2.56)
\end{aligned}$$

здесь также исключено последнее постоянное слагаемое. Такое представление является квадратичной формой относительно c , c^\dagger , которые можно рассматривать не только как операторы, но и как т.н. *кличффордовы числа* – особые величины, алгебра которых подобна алгебре операторов рождения и уничтожения фермионов. Значения этих чисел задают амплитуду вероятности соответствующего состояния электрона. Это позволяет ввести волновую функцию в виде спинора [11]:

$$|\psi_q\rangle = \begin{pmatrix} c_{q\uparrow} \\ c_{q\downarrow} \end{pmatrix}, \quad \langle \psi_q | = \left(c_{q\uparrow}^\dagger \quad c_{q\downarrow}^\dagger \right).$$

Теперь уровни энергии определяются собственными значениями матрицы квадратичной формы гамильтониана (2.56):

$$\hat{H}_{m,q} = \begin{pmatrix} \mu - 2tZ\gamma_q + U \langle \hat{n}_\downarrow \rangle & 0 \\ 0 & \mu - 2tZ\gamma_q + U \langle \hat{n}_\uparrow \rangle \end{pmatrix}. \quad (2.57)$$

При равенстве чисел заполнения для спинов, ориентированных вдоль и против оси z , все уровни энергии совпадают. Однако при различной населённости состояний происходит расщепление спектра на две подзоны. При достаточно большом значении U перекрытие между ними исчезает, и возникает пропорциональная энергии отталкивания запрещённая зона (рис. 12):

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{q,\sigma} &= \mu - 2tZ\gamma_q + U \langle \hat{n}_\sigma \rangle, \\ \Delta\mathcal{E} &= U (\langle \hat{n}_\uparrow \rangle - \langle \hat{n}_\downarrow \rangle). \end{aligned} \quad (2.58)$$

Конечно, полученный результат имеет в первую очередь качественный характер. Различие населённости состояний может быть вызвано, например, приложенным внешним магнитным полем благодаря зеемановской энергии, однако этот эффект обычно пренебрежимо мал, и $\langle \hat{n}_\sigma \rangle \approx 1/2$. Тем не менее, он иллюстрирует принципиальную возможность формирования запрещённой зоны благодаря кулоновскому взаимодействию.

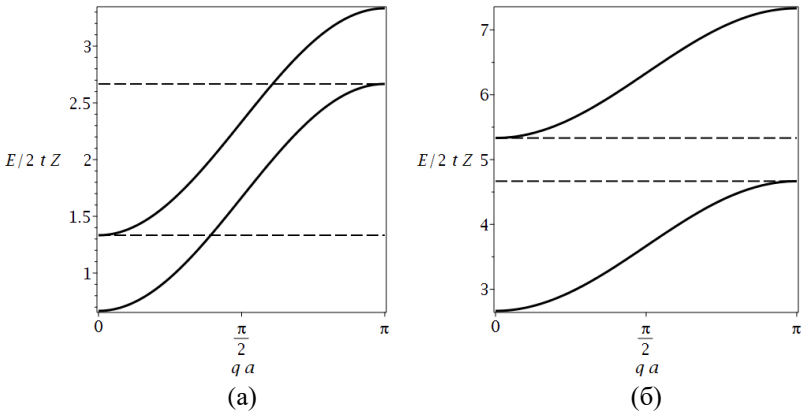


Рис. 12. Расщепление энергетических зон в одномерной модели Хаббарда при плотности спиновых состояний $\langle \hat{n}_\uparrow \rangle = 2/3$, $\mu = 2tZ$ и различных значениях энергии отталкивания: а) – $U/2tZ = 2$; б) – $U/2tZ = 10$

Рассмотрим ещё один механизм возникновения запрещённой зоны. Пусть имеется одномерная цепочка атомов, которые связаны с примесями (рис. 13, а). Интеграл перескока между атомами цепочки равен t , а между атомом цепочки и примеси – t' . Гамильтониан такой системы в приближении сильной связи имеет вид

$$\hat{H} = -t \sum_{\langle j,k \rangle} (c_j^\dagger c_k + c_k^\dagger c_j) - t' \sum_j (c_j^\dagger d_j + d_j^\dagger c_j) + \mu \sum_j (c_j^\dagger c_j + d_j^\dagger d_j), \quad (2.59)$$

где c – операторы рождения и уничтожения электронов на узлах цепочки, d – на примесных атомах. Спиновой степенью свободы для простоты пренебрегаем.

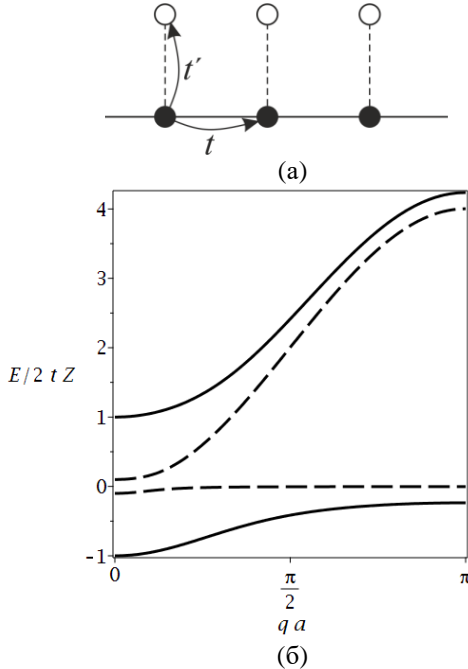


Рис. 13. Одномерная цепочка с примесями: а) – структура; б) – энергетический спектр в приближении сильной связи, $\mu = 2tZ$; штриховая линия – $t' / 2tZ = 0.1$, сплошная линия – $t' / 2tZ = 1$

В Фурье-пространстве:

$$\hat{H} = \sum_q \left[(\mu - 2tZ\gamma_q) c_q^\dagger c_q + \mu d_q^\dagger d_q - t' (\lambda_q c_q^\dagger d_q + \lambda_{-q} d_q^\dagger c_q) \right], \quad (2.60)$$

где $\lambda_q = e^{iq \cdot (r_j - r_d)}$ – параметр, учитывающий расположение примесных ионов вне основной цепочки. Введём спинор $\langle \psi_q | = (c_q^\dagger \quad d_q^\dagger)$. Тогда матрица квадратичной формы (2.60) примет следующий вид:

$$\hat{H} = \begin{pmatrix} \mu - 2tZ\gamma_q & -t'\lambda_q \\ -t'\lambda_{-q} & \mu \end{pmatrix},$$

а её собственные значения равны (рис. 13, б)

$$\mathcal{E}_q = \mu - tZ\gamma_q \pm \left((\mu - tZ\gamma_q)^2 + t'^2 \right)^{1/2}. \quad (2.61)$$

Благодаря примесным состояниям формируются две энергетические зоны, расстояние между которыми равно $2t'$.

3. АКУСТИКА КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

Статическое приближение, в рамках которого успешно описываются многие основные особенности проводящих тел и магнитных сред, не всегда оказывается достаточным. Передача звуковых волн, неидеальная электропроводность реальных сред, конечное время жизни элементарных возбуждений и другие релаксационные процессы, возникновение сверхпроводимости, различия механизмов теплопроводности металлов и изоляторов, взаимодействие с излучением связаны с колебаниями ионов вблизи положений равновесия и спектром возникающих при этом коллективных возбуждений – фононов. В данной главе рассматриваются упругие колебания кристаллических решёток в рамках простейшей модели цепочки связанных атомов и метода вторичного квантования. Приведено также описание формирования фононного и ротонного спектра в слабонеидеальном бозегазе – модели сверхтекучей жидкости. Описание даётся в соответствии с [7, 8], а также материалами статей, на которые даются ссылки по ходу изложения.

3.1. Потенциальная энергия

Будем считать, что ионы в кристаллической решётке совершают малые колебания в окрестности геометрических узлов решётки Браве. Предположение о малой амплитуде позволяет ожидать реализации гармонических колебаний, для которых возможно получение точных аналитических результатов. Кроме того, в рамках этого приближения исключается возможность диффузии ионов в решётке, что несущественно при температурах, много меньших температуры плавления кристалла.

Определим положение иона, совершающего колебания вблизи узла \mathbf{r}_j как

$$\mathbf{R}(\mathbf{r}_j) = \mathbf{r}_j + \mathbf{u}_j, \quad (3.1)$$

где компоненты вектора \mathbf{u} много меньше, чем \mathbf{r} . Тогда потенциальная энергия парного взаимодействия всех ионов решётки U может быть представлен в гармоническом приближении:

$$\begin{aligned}
 U &= \frac{1}{2} \sum_{j,k} \phi(\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_k) \approx \\
 &\approx \frac{N}{2} \sum_{\mathbf{R}_k \neq 0} \phi(\mathbf{R}_k) + \frac{1}{4} \sum_{j,k} [(\mathbf{u}_j - \mathbf{u}_k) \cdot \nabla]^2 \phi(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k),
 \end{aligned} \tag{3.2}$$

где ϕ – потенциал парного взаимодействия (например, Леннарда–Джонса). Первое слагаемое является постоянной величиной, равной энергии взаимодействия статического кристалла, и не влияет на термодинамические характеристики. Линейное слагаемое в разложении в степенной ряд отсутствует, поскольку в равновесии все силы, действующие на отдельный ион, взаимно компенсируются. Квадратичное слагаемое можно переписать, используя тензорные обозначения:

$$\begin{aligned}
 U &\approx \frac{1}{2} \sum_{j,k} D_{jk}^{\mu\nu} (u_j^\mu - u_k^\mu)(u_j^\nu - u_k^\nu), \\
 D_{jk}^{\mu\nu} &= \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \phi(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)}{\partial x^\mu \partial x^\nu}.
 \end{aligned}$$

где $\mu, \nu = x, y, z$. Тензор \mathbf{D} – чётный симметричный. Также он имеет одно дополнительное свойство симметрии:

$$\sum_j D^{\mu\nu}(\mathbf{R}_j) = 0. \tag{3.3}$$

Оно связано с тем, что при одновременном смещении всех узлов на одинаковую величину потенциальная энергия кристалла не изменится – такое смещение равносильно переносу всего кристалла целиком. При любых других деформациях решётки её энергия возрастает, поэтому матрица \mathbf{D} положительно определена.

Таким образом, функция Гамильтона решётки в гармоническом приближении равна

$$H = \sum_j \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m_j} + \frac{1}{2} \sum_{j,k} D_{jk}^{\mu\nu} (u_j^\mu - u_k^\mu)(u_j^\nu - u_k^\nu). \tag{3.4}$$

3.2. Одномерная цепочка атомов

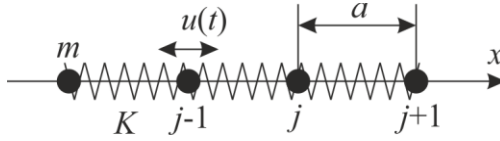


Рис. 14. Одномерная цепочка ионов с упругой связью

Рассмотрим одномерную механическую модель колебаний в кристалле. Пусть имеется система N ионов массы m , стоящих друг от друга на одинаковое расстояние a (рис. 14). Каждый ион связан с двумя соседями упругой связью с жёсткостью K , и может совершать колебания только вдоль цепочки. Потенциальная энергия такой системы равна

$$U = \frac{K}{2} \sum_j (u_j - u_{j+1})^2. \quad (3.5)$$

На ион с номером j действуют силы Гука со стороны узлов $j-1$ и $j+1$, поэтому его уравнение движения имеет следующий вид:

$$m\ddot{u}_j = K(u_{j+1} - 2u_j + u_{j-1}). \quad (3.6)$$

Получилась система N уравнений для движения ионов в цепочке. Дополняя их условиями периодичности Борна–Кармана (что эквивалентно замыканию цепочки в кольцо)

$$u_{N+1} = u_1, \quad u_0 = u_N,$$

можно легко проанализировать спектр собственных частот. Подставим решение в виде бегущей волны:

$$u_j = ae^{i(kja - \omega t)}. \quad (3.7)$$

Условие периодичности ограничивает возможные значения k дискретным спектром N значений:

$$e^{ikNa} = 1, \quad k_n = \frac{2\pi n}{Na}.$$

Таким образом, получился механический аналог первой зоны Бриллюэна. Примем, что значения k_n меняются от $-\pi/a$ до π/a .

Подстановка решения в (3.6) даёт уравнение для частоты колебаний:

$$-\omega^2 m = -2K + Ke^{ika} + Ke^{-ika},$$

откуда легко находится

$$\omega = \left[\frac{2K}{m} (1 - \cos ka) \right]^{1/2} = 2 \left(\frac{K}{m} \right)^{1/2} \left| \sin \frac{ka}{2} \right|. \quad (3.8)$$

График полученного дисперсионного соотношения приведён на рис. 15.

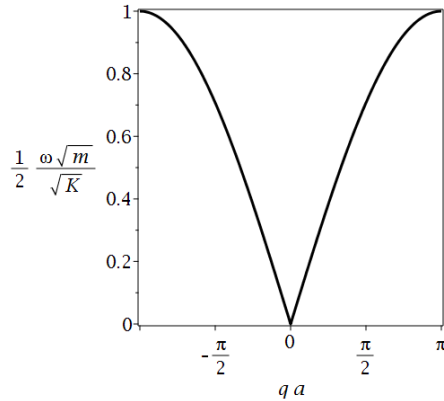


Рис. 15. Дисперсионное соотношение гармонических колебаний в одномерной цепочке с упругой связью

В пределе малых длин волн реализуется линейное дисперсионное соотношение, что означает равенство фазовой и групповой скоростей. При малых длинах волн порядка расстояния между атомами линейный закон дисперсии нарушается, и групповая скорость уменьшается до нуля – распространение колебаний с меньшими длинами волн по решётке становится невозможным.

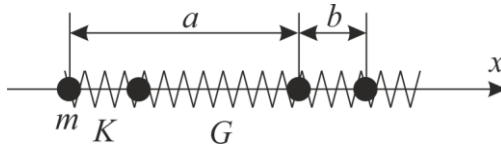


Рис. 16. Двухатомная цепочка с упругой связью

Рассмотрим теперь более сложную цепочку, в которой чередуется жёсткость упругой связи (массы всех ионов для простоты по-прежнему примем одинаковыми, рис. 16). Она имитирует цепочку N двухатомных молекул. Её потенциальная энергия равна:

$$U = \frac{K}{2} \sum_j (u_{1,j} - u_{2,j})^2 + \frac{G}{2} \sum_j (u_{1,j+1} - u_{2,j})^2, \quad (3.9)$$

индексы 1 и 2 относятся к различным ионам в паре, j нумерует отдельные двухатомные элементарные ячейки. Будем считать, что энергия связи внутри пары больше, чем связь между отдельными ячейками, т.е. $K \geq G$. Соответственно, уравнения движения для ионов 1 и 2:

$$\begin{aligned} m\ddot{u}_{1,j} &= -K(u_{1,j} - u_{2,j}) - G(u_{1,j} - u_{2,j-1}), \\ m\ddot{u}_{2,j} &= -K(u_{2,j} - u_{1,j}) - G(u_{2,j} - u_{1,j+1}). \end{aligned} \quad (3.10)$$

Решение системы вновь будем искать в виде бегущих волн, но с различными амплитудами:

$$\begin{aligned} u_{1,j} &= a_1 e^{i(kja - \omega t)}, \\ u_{2,j} &= a_2 e^{i(kja - \omega t)}. \end{aligned}$$

Подстановка решения в уравнения приводит к линейной однородной задаче относительно амплитуд, условием разрешимости которой является равенство нулю определителя

$$\begin{vmatrix} \omega^2 m - (K + G) & K + Ge^{-ika} \\ K + Ge^{ika} & \omega^2 m - (K + G) \end{vmatrix} = 0.$$

Получается следующее уравнение для собственных частот:

$$m^2 \omega^4 - 2m(K + G)\omega^2 + 2KG(1 - \cos ka) = 0, \quad (3.11)$$

решением которого являются две ветви спектра:

$$\omega^2 = \frac{K + G}{m} \pm \frac{1}{m} \left(K^2 + G^2 + 2KG \cos^2 ka \right)^{1/2}. \quad (3.12)$$

Соответствующие им дисперсионные соотношения для случая $G = K/2$ показаны на рис. 17. По мере ослабления параметра связи G расстояние между ветвями спектра увеличивается.

Нижняя ветвь, которая реализуется также и в одноатомной цепочке, называется *акустической*, поскольку при малых k может быть представлена в виде $\omega = c|k|$, что характерно для звуковых волн. Скорость звука определяется параметрами жёсткости связей и массой атомов. Верхняя ветвь спектра называется *оптической*. В реальных твёрдых телах такие колебания могут возбуждаться при воздействии на кристалл электромагнитных волн, и определяют процессы рассеяния и поглощения излучения решёткой. Доминирующими колебаниями в оптической ветви являются внутренние колебания молекулы. Именно, при $K \gg G$ дисперсионные соотношения принимают вид

$$\omega_a \approx 2 \left(\frac{G}{m} \right)^{1/2} \left| \sin \frac{ka}{2} \right|, \quad \omega_o \approx 2 \left(\frac{K}{m} \right)^{1/2}. \quad (3.13)$$

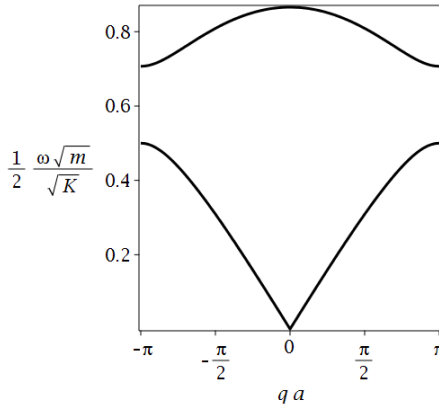


Рис. 17. Акустическая и оптическая ветвь спектра в двухатомной цепочке, $G = K/2$

В трёхмерном кристалле картина спектра усложнится, однако основные особенности останутся такими же. Если элементарная ячейка содержит s неэквивалентных ионов, то акустическая часть спектра будет иметь три ветви, частоты которых стремятся к нулю в длинноволновом пределе. Одна из них отве-

чае продольным колебаниям, две другие – поперечным. Кроме того, в спектре реализуются $3(s-1)$ оптическая ветвь. Их частоты имеют конечные значения при $k = 0$. В одноатомных кристаллах оптическая ветвь колебаний решётки не наблюдается. Среди них также можно выделить преимущественно продольные и поперечные колебания, частоты которых могут разделяться заперщёнными интервалами. Если частота падающего на кристалл электромагнитного излучения попадает в такой интервал, то оно испытывает сильное отражение, и не проникает в решётку.

3.3. Квантование колебаний. Фононы

Введём преобразование Фурье для отклонений ионов от равновесия и их импульсов (фактически, представим их в виде суперпозиции плоских волн):

$$\begin{aligned} u_j^\mu &= \frac{1}{N^{1/2}} \sum_q u_q^\mu e^{iq \cdot r_j}, \\ p_j^\mu &= \frac{1}{N^{1/2}} \sum_q p_q^\mu e^{-iq \cdot r_j}. \end{aligned} \quad (3.14)$$

и подставим их в функцию (3.4). Такой выбор знаков показателей экспонент обеспечивает выполнение стандартного коммутационного соотношения операторов импульса и координаты:

$$\begin{aligned} [u_j^\mu, \hat{p}_k^\nu] &= i\hbar \delta_{\mu\nu} \delta_{jk}, \\ [u_p^\mu, \hat{p}_q^\nu] &= \frac{1}{N} \sum_{jk} e^{-ip \cdot r_j} e^{iq \cdot r_k} [u_j^\mu, \hat{p}_k^\nu] = \\ &= \frac{i\hbar \delta_{\mu\nu}}{N} \sum_{jk} e^{-i(p-q) \cdot r_j} e^{-iq \cdot (r_j - r_k)} \delta_{jk} = i\hbar \delta_{\mu\nu} \sum_j e^{-i(p-q) \cdot r_j} = i\hbar \delta_{\mu\nu} \delta_{pq}. \end{aligned}$$

Собственные частоты системы можно найти из механических уравнений движения. Уравнения Гамильтона (или Лагранжа) дают линейную систему для отклонений атомов:

$$\ddot{u}_j^\mu + \frac{1}{m} \sum_k D_{jk}^{\mu\nu} (u_j^\nu - u_k^\nu) = 0. \quad (3.15)$$

Подстановка сюда преобразования (3.14) и зависимости от времени в виде $e^{i\omega t}$ приводит к более простой алгебраической системе

$$\sum_q \left[\omega^2 \delta_{\mu\nu} + \frac{1}{m} D_q^{\mu\nu} \right] u_q^\nu e^{iq \cdot \mathbf{r}_j} = 0, \quad (3.16)$$

$$D_q^{\mu\nu} = \sum_k e^{-iq \cdot \mathbf{r}_k} D^{\mu\nu}(\mathbf{r}_k).$$

где $D_q^{\mu\nu}$ называется *динамической матрицей*. С учётом свойств симметрии тензора \mathbf{D} она может быть представлена в следующем универсальном виде:

$$D_q^{\mu\nu} = \sum_k D^{\mu\nu}(\mathbf{r}_k) (\cos \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_k - 1) =$$

$$= -2 \sum_k D^{\mu\nu}(\mathbf{r}_k) \sin^2 \frac{\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_k}{2}. \quad (3.17)$$

Собственные частоты системы (в общем случае их количество равно $3N$, но может происходить вырождение) даются характеристическим уравнением

$$\left| D_q^{\mu\nu} + m(\omega_q^\mu)^2 \delta_{\mu\nu} \right| = 0. \quad (3.18)$$

Используя найденные частоты, становится возможным ввести нормальные координаты \mathbf{Q}_q и соответствующие им импульсы \mathbf{P}_q . Гамильтониан решётки в Фурье-пространстве примет следующий вид:

$$\hat{H} = \sum_{\mu, q} \left(\frac{\hat{P}_q^\mu \hat{P}_{-q}^\mu}{2m} + \frac{m\omega_q^\mu}{2} \mathbf{Q}_q^\mu \mathbf{Q}_{-q}^\mu \right). \quad (3.19)$$

Кристалл теперь описывается $3N$ независимыми одномерными модами с волновыми числами q и собственными частотами ω_q^μ . Независимость мод обусловлена гармоническим приближением.

Введём бозевские операторы рождения и уничтожения элементарных возбуждений следующим образом (см. (1.5)):

$$a_q^\mu = \frac{\hat{P}_{-q}^\mu - im\omega_q^\mu \mathbf{Q}_q^\mu}{(2m\omega_q^\mu)^{1/2}}, \quad a_q^{\mu\dagger} = \frac{\hat{P}_q^\mu + im\omega_q^\mu \mathbf{Q}_{-q}^\mu}{(2m\omega_q^\mu)^{1/2}}. \quad (3.20)$$

Опираясь на результаты вторичного квантования для одиночного гармонического осциллятора, можно сразу записать

$$\hat{H} = \sum_{\mu, q} \omega_q^\mu \left(a_q^{\mu\dagger} a_q^\mu + \frac{1}{2} \right), \quad E = \sum_{\mu, q} \omega_q^\mu \left(n_q^\mu + \frac{1}{2} \right). \quad (3.21)$$

Таким образом, энергия колебаний решётки равна сумме энергии элементарных возбуждений-бозонов с частотами ω_q^μ . Эти возбуждения называют *фононами*, поскольку, как было показано ранее, они прежде всего связаны с акустическими свойствами кристаллов и распространением в них механических колебаний. Как и для гармонического осциллятора, в этой задаче применение вторичного квантования даёт точный результат.

Кроме фононов, возникают нулевые колебания решётки, суммарная энергия которых определяется вкладом $1/2$ в гамильтониане. Они, как известно, являются следствием принципа неопределённости Гейзенберга – каждый ион в решётке обладает неопределённостью координаты и импульса, что и выражается в существовании дополнительного вклада в энергию. Он является постоянной величиной и не зависит от температуры, поэтому не влияет на наблюдаемые макроскопические величины.

Дисперсионное соотношение фононов определяется геометрией решётки. В частности, для одномерной цепочки в приближении ближайших соседей

$$D_q^{xx} = -2D \sin^2 \frac{qa_0}{2}. \quad (3.22)$$

и спектр колебаний совпадает с (3.8). Длинноволновые фононы в трёхмерном кристалле также имеют линейный спектр. При малых значениях q :

$$D_q^{\mu\nu} \approx -\frac{q^2}{2} \sum_k D^{\mu\nu}(\mathbf{r}_k) \left(\frac{\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_k}{q} \right)^2 = -\Omega^{\mu\nu}(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_k) q^2. \quad (3.23)$$

$$\omega_q \approx \left(\frac{\lambda}{m} \right)^{1/2} q, \quad (3.24)$$

где λ – собственные числа матрицы Ω , в общем случае зависящие от направления движения фонона. При учёте взаимодей-

ствия только с Z ближайшими соседями для решёток с центром инверсии полученное соотношение становится изотропным:

$$D_q^{\mu\nu} \approx -\frac{q^2}{2} D \delta_{\mu\nu} Z a_0^2, \quad \omega_q \approx \left(\frac{ZD}{m} \right)^{1/2} a_0 q. \quad (3.25)$$

3.4. Теплоёмкость твёрдых тел

Рассмотрим сначала классический закон теплоёмкости, который получается при вычислении энергии колебаний из функции Гамильтона (3.4). Статистический интеграл равен

$$Z = \int d\Gamma e^{-\beta H}, \quad d\Gamma = \prod_{j=1}^N du_j dp_j, \quad (3.26)$$

Элемент фазового объёма $d\Gamma$ включает все компоненты векторов координаты и импульса ионов. Объёмная плотность внутренней энергии кристалла равна

$$U = \frac{1}{VZ} \int d\Gamma H e^{-\beta H} = -\frac{1}{V} \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}. \quad (3.27)$$

Перемасштабируя u , p , можно получить явную зависимость внутренней энергии от температуры:

$$u_j^\mu = \frac{\tilde{u}_j^\mu}{\beta^{1/2}}, \quad p_j^\mu = \frac{\tilde{p}_j^\mu}{\beta^{1/2}}, \quad Z = \beta^{-3N} \int d\tilde{\Gamma} e^{-\tilde{H}}. \quad (3.28)$$

Интеграл теперь не зависит от β . Поэтому плотность внутренней энергии с точностью до аддитивной постоянной принимает вид

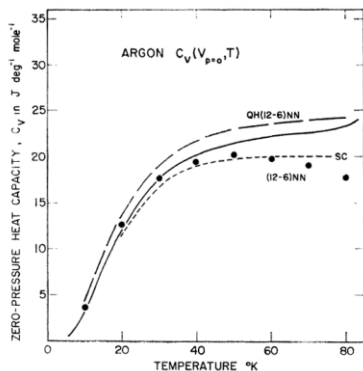
$$U = \frac{3N}{V} \frac{\partial \ln \beta}{\partial \beta} = \frac{3N}{V} k_B T. \quad (3.29)$$

Теплоёмкость, соответственно, равна

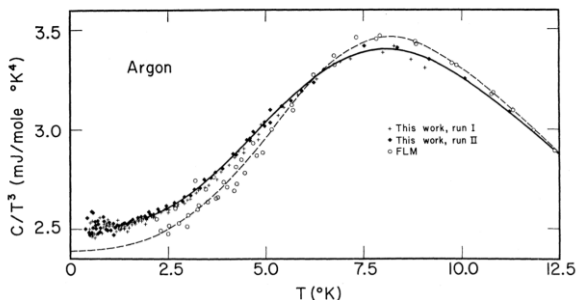
$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{3N}{V} k_B = 3nk_B, \quad (3.30)$$

где n – концентрация ионов. Таким образом, в классической теории получается универсальный для любых кристаллов результат – закон Дюлонга–Пти. При высоких температурах он действительно выполняется с поправкой на отклонения колеба-

ний ионов от гармонических. Однако при низких температурах измеренная экспериментально теплоёмкость падает, и вблизи нуля меняется по закону T^3 , что классической теорией не объясняется (рис. 18).



(а)



(б)

Рис. 18. Результаты экспериментального измерения теплоёмкости твёрдого аргона: а) – в широком интервале температуры⁶; б) – при низких температурах⁷, показана зависимость C/T^3

⁶ Klein M.L., Horton G.K., Feldman J.L. Thermodynamic properties of solid Ar, Kr and Xe bases upon a short-range central force and the conventional perturbation expansion of the partition function // Physical Review. – 1969. – V. 184. – P. 968–978. DOI: 10.1103/PhysRev.184.968

⁷ Finegold L., Phillips N.E. Low-temperature heat capacities of solid argon and krypton // Physical Review. – 1969. – V. 177. – P. 1383–1391. DOI: 10.1103/PhysRev.177.1383

Обратимся к квантовой теории. Поскольку фононы подчиняются статистике Бозе–Эйнштейна, среднее значение плотности их внутренней энергии равно

$$\langle U \rangle = \frac{1}{V} \sum_{q,s} \omega_{qs} n(\omega_{qs}) = \frac{1}{V} \sum_{q,s} \frac{\omega_{qs}}{e^{\beta\omega_{qs}} - 1}. \quad (3.31)$$

где s – число ветвей спектра, суммирование по волновым векторам производится в пределах первой зоны Бриллюэна.

При высоких температурах $\beta \ll \omega_{qs}$, и показатель экспоненты в знаменателе мал. Поэтому каждое отдельное слагаемое можно представить в виде ряда

$$\begin{aligned} \frac{\omega_{qs}}{e^{\beta\omega_{qs}} - 1} &= \frac{\omega_{qs}}{\beta\omega_{qs} + (\beta\omega_{qs})^2/2 + (\beta\omega_{qs})^3/6 + \dots} \approx \\ &\approx \frac{1}{\beta} \left[1 - \frac{\beta\omega_{qs}}{2} + \frac{(\beta\omega_{qs})^2}{12} \right]. \end{aligned} \quad (3.32)$$

Тогда внутренняя энергия

$$\langle U \rangle \approx \frac{sN}{V\beta} - \frac{1}{V} \sum_{q,s} \frac{\omega_{qs}}{2} + \frac{\beta}{12V} \sum_{q,s} (\omega_{qs})^2. \quad (3.33)$$

Первое слагаемое даёт полученный выше закон Дюлонга–Пти (акустический спектр фононов, напомним, имеет три ветви). Второе слагаемое не зависит от температуры, и не повлияет на теплоёмкость. Наконец, третье слагаемое даёт фононную поправку к классическому закону:

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{3Nk_B}{V\beta} - \frac{1}{12Vk_B T^2} \sum_{q,s} (\omega_{qs})^2. \quad (3.34)$$

Таким образом, теплоёмкость при высоких температурах оказывается несколько ниже предсказываемой в рамках классической теории, и это отличие возрастает по мере падения температуры.

При температурах, близких к абсолютному нулю, следует ожидать возбуждения в решётке только фононов с минимальной энергией, соответствующей акустической части спектра. Оптическими фононами пренебрежём. Для вычисления удобно пе-

рейти от суммы к интегралу по волновым векторам (что всегда справедливо в термодинамическом пределе):

$$\langle U \rangle = \frac{1}{(2\pi)^3 V} \sum_s \int d\mathbf{q} \frac{\omega_{qs}}{e^{\beta\omega_{qs}} - 1}. \quad (3.35)$$

В общем случае интегрирование должно производиться по всей первой зоне Бриллюэна, однако при преобладании линейного закона дисперсии фононов подынтегральное выражение быстро убывает, и верхний предел интегрирования можно устремить к бесконечности. Изотропность дисперсионного соотношения в акустической части спектра (3.25) позволяет перейти в сферические координаты в обратном пространстве:

$$\langle U \rangle = \frac{4\pi}{(2\pi)^3 V} \sum_s \int_0^\infty dq q^2 \frac{c_s q}{e^{\beta c_s q} - 1}. \quad (3.36)$$

Получившийся интеграл может быть вычислен аналитически. Выполним замену переменной:

$$\xi = \beta c_s q, \quad c = \frac{1}{3} c_s, \quad \langle U \rangle \approx \frac{12\pi}{(2\pi)^3 V c^3 \beta^4} \int_0^\infty d\xi \frac{\xi^3 e^{-\xi}}{1 - e^{-\xi}},$$

где c – осреднённая скорость фононов. Представляя экспоненту в виде суммы убывающей геометрической прогрессии, можно переписать интеграл в виде бесконечного ряда:

$$\langle U \rangle \approx \frac{12\pi}{(2\pi)^3 V c^3 \beta^4} \sum_{n=1}^\infty \int_0^\infty d\xi \xi^3 e^{-n\xi}.$$

Отдельные интегралы вычисляются дифференцированием по n :

$$\int_0^\infty d\xi \xi^3 e^{-n\xi} = -\frac{d^3}{dn^3} \int_0^\infty d\xi e^{-n\xi} = -\frac{d^3}{dn^3} \frac{1}{n} = \frac{6}{n^4}.$$

Получается:

$$\begin{aligned} \langle U \rangle &\approx \frac{72\pi}{(2\pi)^3 V c^3 \beta^4} \sum_{n=1}^\infty \frac{1}{n^4} = \frac{72\pi\zeta(4)}{(2\pi)^3 V c^3 \beta^4} = \\ &= \frac{72\pi}{(2\pi)^3 V c^3 \beta^4} \frac{\pi^4}{90} = \frac{\pi^2}{10} \frac{(k_B T)^4}{V c^3}, \end{aligned} \quad (3.37)$$

где ζ – дзета-функция Римана. Удельная теплоёмкость при малых температурах меняется по кубическому закону, который и обнаруживается экспериментально (см. рис. 18):

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{2\pi^2}{5} \frac{k_B^4 T^3}{Vc^3}. \quad (3.38)$$

3.5. Сверхтекучесть бозе-систем

В 1938 г. П.Л. Капица⁸ и Дж. Аллен⁹ независимо открыли явление сверхтекучести жидкого ^4He при температуре ниже 2.7 К (т.н. λ -точка, из-за характерного вида зависимости удельной теплоёмкости). При этой температуре в гелии наблюдается фазовый переход второго рода в гелий-II, объёмная доля которого значительно возрастает по мере дальнейшего снижения температуры. В экспериментах было выявлено, что эта фаза гелия в пределах погрешностей не испытывает трения при течении. В дальнейшем были обнаружены и другие необычные явления, связанные с отсутствием вязкости – подъём плёнки гелия по стенке сосуда и перетекание через край (сифонный эффект), фонтанирование из капилляра, аномально высокая теплопроводность среды.

Феноменологическая теория сверхтекучести была построена Л.Д. Ландау¹⁰. Им было сделано предположение, что спектр элементарных возбуждений состоит из двух частей, одна из которых отвечает потенциальному (невязкому) течению жидкости, а вторая – вихревому, при этом между их нижними уровнями имеется энергетическая щель. В результате при возникновении элементарных возбуждений только с малой энергией переход к вихревому течению оказывается невозможным, и жидкость в целом движется без трения. Микроскопическая теория сверхте-

⁸ Kapitza P. Viscosity of liquid helium below the λ -point // Nature. – 1938. – V. 141. – P. 74. DOI: 10.1038/141074a0

⁹ Allen J. Misener A. Flow phenomena in liquid helium-II // Nature. – 1938. – V. 142. – P. 643–644. DOI: 10.1038/142643a0

¹⁰ Ландау Л.Д. Теория сверхтекучести гелия-II // Успехи физических наук. –1967. – Т. 93. – С. 495–520. – Воспроизв. по ЖЭТФ, 1947. DOI: 10.3367/UFNr.0093.196711j.0495

кучести, позволившая непосредственно вычислить спектр, соответствующий предположению Ландау, была построена Н.Н. Боголюбовым¹¹. Им был рассмотрен бозе-газ со слабым отталкиванием частиц между собой при нулевой температуре.

Гамильтониан такого газа включает кинетическую энергию и парные взаимодействия с сохранением импульса. В Фурье-пространстве гамильтониан N бозонов может быть записан в виде

$$\hat{H} = \sum_q \mathcal{E}_q a_q^\dagger a_q + \frac{1}{2V} \sum_{qpq'p'} U_{qq'} \delta_{q+p, q'+p'} a_q^\dagger a_p^\dagger a_q a_p, \quad (3.39)$$

$$\mathcal{E}_q = \frac{q^2}{2m},$$

где V – объём системы, \mathcal{E}_q – кинетическая энергия свободных частиц. При $U = 0$ все бозоны в основном состоянии переходят в бозе-конденсат, характеризующийся $q = 0$, а в возбуждённом их энергия будет равна \mathcal{E}_q . Если взаимодействие мало по величине, то большинство частиц по-прежнему будут находиться в основном состоянии, но часть из них перейдёт в возбуждённые с $q > 0$. Примем, что в основном состоянии пребывают N_0 бозонов. Полагая, что потенциал взаимодействия – четная функция, и явным образом выделяя состояния конденсата из сумм, можно записать:

$$\begin{aligned} \hat{H} \approx & a_0^\dagger a_0 + \sum_{q \neq 0} \mathcal{E}_q a_q^\dagger a_q + \frac{U_0}{2V} a_0^\dagger a_0^\dagger a_0 a_0 + \\ & + \frac{U_0}{V} a_0^\dagger a_0 \sum_{q \neq 0} a_q^\dagger a_q + \frac{a_0^\dagger a_0}{V} \sum_{q \neq 0} U_q a_q^\dagger a_q + \quad (3.40) \\ & + \frac{1}{2V} a_0^\dagger a_0^\dagger \sum_{q \neq 0} U_q a_q a_{-q} + \frac{1}{2V} a_0 a_0 \sum_{q \neq 0} U_q a_q^\dagger a_{-q}^\dagger + \dots \end{aligned}$$

Перестановки операторов с разными волновыми числами возможны, поскольку они коммутируют (см. (1.38)). Первое слага-

¹¹ Боголюбов Н.Н. К теории сверхтекучести // Успехи физических наук. – 1967. – Т. 93. – С. 552–564. – Воспроизв. по Изв. АН СССР, 1947. DOI: 10.3367/UFNр.0093.196711о.0552

емое равно полному числу частиц в конденсате, и может быть исключено, поскольку является константой. Второе слагаемое описывает суммарную кинетическую энергию надконденсатных состояний. Третье слагаемое – это суммарная энергия отталкивания всех частиц в основном состоянии, пропорциональная N_0^2 , и также является постоянной величиной. Следующая пара слагаемых описывает взаимодействия конденсата и надконденсатных частиц без изменения их числа. Наконец, последняя пара слагаемых определяет столкновение пары частиц с одинаковым импульсом и переход их в бозе-конденсат, либо, наоборот, рождение из конденсата пары частиц с равными и противоположно направленными импульсами. Остальными вариантами взаимодействия частиц между собой и конденсатом пренебрегаем.

Произведения $a_0^\dagger a_0$ заменим на число частиц в основном состоянии N_0 . Поскольку оно велико, можно также без существенной ошибки принять $a_0 \approx a_0^\dagger \approx N_0^{1/2}$, упростив таким образом последнюю пару слагаемых в (3.40). В результате значимая для вычисления спектра возбуждений часть гамильтониана принимает следующий вид:

$$\hat{H} \approx \sum_{q \neq 0} \mathcal{E}_q a_q^\dagger a_q + \frac{N_0 U_0}{V} \sum_{q \neq 0} a_q^\dagger a_q + \frac{N_0}{V} \sum_{q \neq 0} U_q a_q^\dagger a_q + \frac{N_0}{2V} \sum_{q \neq 0} U_q (a_q^\dagger a_{-q}^\dagger + a_q a_{-q}).$$

Наконец, учитывая малое число частиц в возбужденном состоянии, можно положить всюду $N_0 \approx N$, пренебречь членом $N_0 \sum a_q^\dagger a_q$ в сравнении с N_0 , и перейти к объёмной концентрации частиц $n = N/V$:

$$\hat{H} \approx \sum_{q \neq 0} (\mathcal{E}_q + n U_q) a_q^\dagger a_q + \frac{1}{2} n \sum_{q \neq 0} U_q (a_q^\dagger a_{-q}^\dagger + a_q a_{-q}). \quad (3.41)$$

К полученному гамильтониану применимо преобразование Боголюбова (1.40), которое даёт следующий спектр энергии:

$$\omega_q = \left[\frac{q^2}{2m} \left(\frac{q^2}{2m} + 2n U_q \right) \right]^{1/2}. \quad (3.42)$$

При малых q можно принять $U_q \approx U_0$, и линейризовать дисперсионное соотношение:

$$\omega_q = \left(\frac{nU_0}{m} \right)^{1/2} q. \quad (3.43)$$

Соответственно, возбуждения с большой длиной волны ведут себя как акустические фононы со скоростью $c = (nU_0/m)^{1/2}$. Для ${}^4\text{He}$ она равна 237 м/с. При больших q получается

$$\omega_q \approx \frac{q^2}{2m} + nU_q. \quad (3.44)$$

Эта часть спектра называется *ротонной*, и описывает массивные квазичастицы.

На рис. 19, *а*, *б* показан спектр (3.42), рассчитанный в предположении, что U – потенциал квазитвёрдых сфер, дополненный притяжением:

$$U(r) = \begin{cases} \alpha, & r \leq r_0, \\ -\beta \left(\frac{r_0}{r} \right)^6, & r_0 < r \leq 5r_0, \\ 0, & r > 5r_0 \end{cases} \quad (3.45)$$

с характерной энергией отталкивания α , радиусом отталкивания $r_0 = 0.93 \text{ \AA}$ (радиус атома гелия) и параметром силы притяжения $\beta = \alpha/2$. Ограниченный радиус действия притяжения обеспечивает сходимость интеграла при вычислении преобразования Фурье. Масса частиц равна 4 а.е.м, а плотность жидкого гелия около 125 кг/м^3 , поэтому $n \approx 1.88 \cdot 10^{28} \text{ м}^{-3}$. На рис. 19, *в* приведён экспериментально измеренный спектр возбуждений ${}^4\text{He}$.

Первое значение характерной энергии на рис. 19, *а* даёт скорость c , близкую реальному значению в жидком гелии-4, однако не обеспечивает качественного соответствия, тогда как более высокая энергия отталкивания обеспечивает чёткое выделение фононной и ротонной частей спектра с формированием энергетической щели (рис. 19, *б*). Для получения количественного соответствия требуется подобрать более точный вид и параметры отталкивающего потенциала $U(r)$.

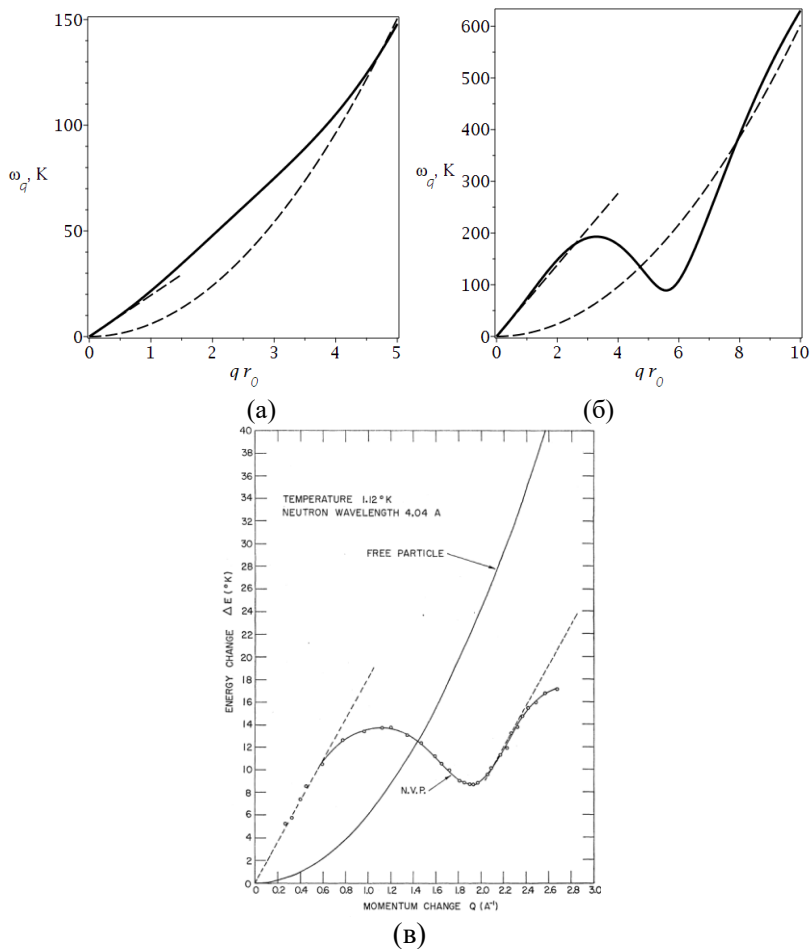


Рис. 19. Спектр надконденсатных бозе-частиц: расчёт для модельного потенциала с энергией отталкивания а) – 800 К; б) – 10^4 К; пунктирными линиями показан линейный участок зависимости и параболическое дисперсионное соотношение для свободной частицы; в) – экспериментальные результаты для ^4He при 1.12 К; сплошная параболическая линия показывает спектр свободного атома гелия¹²

¹² Henshaw D.G., Woods A.D.B. Modes of atomic motions in liquid helium by inelastic scattering of neutrons // Physical Review. – 1961. – V. 121. – N. 5. – P. 1266–1274. DOI: 10.1103/PhysRev.121.1266

Рассмотрим, к чему приводит такой спектр. Допустим, что мы наблюдаем за движением тела массой M в сосуде, наполненном покоящимся жидким гелием при нулевой температуре. Если тело при движении со скоростью \mathbf{v} создаёт элементарное возбуждение с волновым вектором \mathbf{q} , то его энергия и импульс после этого могут быть найдены из соответствующих законов сохранения:

$$\frac{Mv^2}{2} = \frac{Mv'^2}{2} + \omega_q, \quad M\mathbf{v} = M\mathbf{v}' + \mathbf{q}. \quad (3.46)$$

Выразив \mathbf{v}' из закона сохранения импульса, получим:

$$\frac{q^2}{2M} - \mathbf{v} \cdot \mathbf{q} + \omega_q = 0. \quad (3.47)$$

Поскольку гелий покоится, произведение $\mathbf{v} \cdot \mathbf{q}$ должно быть положительным – импульс возбуждения обязательно должен иметь компоненту вдоль скорости тела. Появляется пороговое значение скорости тела, ниже которого рождение возбуждений становится невозможным:

$$v_c \cos \theta = \frac{\omega_q}{q} + \frac{q}{2M}, \quad (3.48)$$

где θ – угол между направлениями начальной скорости тела и импульсом возбуждения. Минимальное значение v_c достигается при их сонаправленном движении. Если спектр возбуждений параболический ($\omega_q = aq^2$), то

$$v_{c,\min} = \left(a + \frac{1}{2M} \right) q, \quad (3.49)$$

и при $q \rightarrow 0$ пороговая скорость так же стремится к нулю. Это означает, что при любом значении скорости тело при движении в среде расходует энергию. Однако, если возбуждения при малых значениях волновых чисел имеют линейный закон дисперсии $\omega_q = cq$, то

$$v_{c,\min} = c + \frac{q}{2M}. \quad (3.50)$$

В результате при движении тела со скоростью, меньшей скорости звука c , обмена механической энергией между ним и средой

не происходит. Тело движется без трения – реализуется сверхтекучесть. Если температура не равна в точности нулю, то небольшое сопротивление движению тела возникает благодаря процессам неупругого рассеяния.

3.6. Электрон-фононное взаимодействие

Кратко опишем эффект влияния колебаний решётки на энергетический спектр электронов проводимости. Любая деформация решётки приводит, в общем случае, к возмущениям собственных состояний и волновых функций электронной подсистемы кристалла. Деформация решётки может быть выражена через фононные операторы. Пользуясь (3.20), выразим Q :

$$a_q^{\mu\dagger} - a_q^\mu = i \left(\frac{m\omega_q^\mu}{2} \right)^{1/2} (Q_q^\mu + Q_{-q}^\mu), \quad (3.51)$$

Используя обратное преобразование Фурье, можно совершить переход к прямой решётке:

$$Q_j^\mu = \frac{i}{N} \sum_q \left(\frac{2}{m\omega_q^\mu} \right)^{1/2} (a_q^\mu e^{iq \cdot r_j} - a_q^{\mu\dagger} e^{-iq \cdot r_j}). \quad (3.52)$$

Оператор относительного изменения объёма кристаллической решётки равен

$$\begin{aligned} \delta\hat{V} &= \frac{\delta V}{V} = \frac{dQ_j^\mu}{dx_j^\mu} = \\ &= -\frac{1}{N} \sum_q \left(\frac{2}{m\omega_q^\mu} \right)^{1/2} q (a_q^\mu e^{iq \cdot r_j} + a_q^{\mu\dagger} e^{-iq \cdot r_j}). \end{aligned} \quad (3.53)$$

Следуя теории возмущений, поправки к энергии электронов в первом порядке малости можно записать как матричный элемент

$$\begin{aligned} \hat{H}_{e-ph} &= C \langle \psi | \delta\hat{V} | \psi \rangle = \\ &= -\frac{C}{N} \sum_{k,k'} \sum_q \left(\frac{2}{m\omega_q^\mu} \right)^{1/2} q c_{k'}^\dagger e^{-ik' \cdot r_j} (a_q^\mu e^{iq \cdot r_j} + a_q^{\mu\dagger} e^{-iq \cdot r_j}) c_k e^{ik \cdot r_j}, \end{aligned} \quad (3.54)$$

где c – фермиевские операторы, C – энергия, характеризующая изменение электростатического потенциала решётки при деформации. Такой оператор возмущения описывает процессы, в которых электрон приобретает импульс \mathbf{k}' в результате взаимодействия электрона с импульсом \mathbf{k} и фонона с импульсом \mathbf{q} , а также обратный процесс рождения фонона при потере электроном части импульса. В силу периодичности электронных волновых функций, ненулевой вклад во взаимодействие вносят только процессы, при которых выполняется одно из равенств

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}' \pm \mathbf{q} = 0, \quad \mathbf{k} - \mathbf{k}' \pm \mathbf{q} = \mathbf{K}, \quad (3.55)$$

где \mathbf{K} – вектор обратной решётки. Первое соотношение определяет обычное упругое рассеяние. При втором типе процессов, называемых процессами переброса Пайерлса, происходит передача части энергии решётке. Аналогичные процессы при рассеянии фононов определяют конечную величину теплопроводности решётки.

Далее ограничимся только упругим рассеянием. Гамильтониан (3.54) можно переписать, явно учтя закон сохранения импульса:

$$\hat{H}_{e-ph} = \frac{1}{N} \sum_{\mathbf{k}\mathbf{q}} V_{\mathbf{q}} c_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\dagger} c_{\mathbf{k}} (a_{\mathbf{q}}^{\mu} + a_{-\mathbf{q}}^{\mu\dagger}), \quad V_{\mathbf{q}} = - \left(\frac{2}{m\omega_{\mathbf{q}}^{\mu}} \right)^{1/2} C_{\mathbf{q}}. \quad (3.56)$$

Такое представление известно под названием *гамильтониана Пекара–Фрёлиха*¹³. Он впервые был введён для описания взаимодействия электронов с оптическими фононами.

Существование взаимодействия электронов с колебаниями решётки приводит к тому, что каждый электрон вызывает её деформацию. Это можно трактовать как возникновение облака виртуальных фононов вокруг электрона, что приводит к наблюдаемому изменению его энергии и эффективной массы. Такой

¹³ В большинстве работ используется представление с разностью фоновых операторов. Это отличие связано с определением бозевских операторов через импульс и координаты (в настоящем пособии они домножены на i , по сравнению с наиболее частым определением), и не влияет на итоговые результаты.

комплекс «электрон – виртуальные фононы» носит название *полярон*, и даёт более точное представление об основном состоянии носителей заряда в кристаллической решётке. Это же название используется и для квазичастицы «электрон – оптический фонон» в неоднoатомных кристаллах.

Оценим среднее число виртуальных фононов, сопровождающих электрон. Первая поправка к волновой функции электрона в рамках теории возмущений содержит вклады от всех состояний с одним электроном и одним свободным фононом:

$$|\psi_k^{(1)}, 0\rangle = |\psi_k, 0\rangle + \sum_q \frac{\langle \psi_{k-q}, 1_q | \hat{H}_{e-ph} | \psi_k, 0 \rangle}{\varepsilon_k - (\varepsilon_{k-q} + \omega_q)} |\psi_{k-q}, 1_q\rangle. \quad (3.57)$$

здесь $|\psi_{k-q}, 1_q\rangle$ – вектор состояния, соответствующий электрону с импульсом $k-q$ и одному реальному свободному фонону с импульсом q : Векторы с числом заполнения фононов 0 описывают состояния решётки, в которых имеется только электрон и виртуальные фононы. Полное число фононов, окружающих электрон, равно их среднему числу заполнения для возмущённого состояния $|\psi_k, 0\rangle^{(1)}$:

$$\langle N_{ph} \rangle = \langle \psi_k^{(1)}, 0 | \sum_q a_q^\dagger a_q | \psi_k^{(1)}, 0 \rangle = \sum_q \frac{|\langle \psi_{k-q}, 1_q | \hat{H}_{e-ph} | \psi_k, 0 \rangle|^2}{(\varepsilon_k - (\varepsilon_{k-q} + \omega_q))^2}. \quad (3.58)$$

Матричный элемент электрон-фонного взаимодействия:

$$\begin{aligned} \langle \psi_{k-q}, 1_q | \hat{H}_{e-ph} | \psi_k, 0 \rangle &= \\ &= \frac{1}{N} \sum_{kp} V_p \langle \psi_{k-q}, 1_q | c_{k+p}^\dagger c_k (a_p^\mu + a_{-p}^{\mu\dagger}) | \psi_k, 0 \rangle = \\ &= \frac{1}{N} \sum_{kp} V_p \langle \psi_{k-q}, 1_q | c_{k-p}^\dagger c_k | \psi_k, 1_p \rangle = \frac{1}{N} \sum_k V_q = V_q. \end{aligned}$$

Квадрат его модуля равен $2|V_q|^2$. Таким образом, интенсивность электрон-фонного взаимодействия определяет число виртуальных частиц в облаке, составляющем полярон:

$$\langle N_{ph} \rangle = \sum_q \frac{|V_q|^2}{\left(\varepsilon_k - (\varepsilon_{k-q} + \omega_q)\right)^2} = \frac{2C^2}{mc_s} \sum_q \frac{q}{\left(\varepsilon_k - (\varepsilon_{k-q} + \omega_q)\right)^2},$$

где c_s – осреднённая скорость звука. Принимая, что эффективная масса электронов равна m^* , можно переписать разность энергий в знаменателе:

$$\varepsilon_k - (\varepsilon_{k-q} + \omega_q) = \frac{2kq - q^2}{2m^*} - c_s q$$

Среднее число фононов вокруг медленных электронов с $k \ll q$ теперь может быть найдено аналитически:

$$\begin{aligned} \langle N_{ph} \rangle &= \frac{8C^2 m^{*2}}{mc_s} \sum_q \frac{q}{(q^2 + 2m^* c_s q)^2} \approx \\ &\approx \frac{4C^2 m^{*2}}{\pi^2 mc_s} \int_0^{q_{\max}} dq \frac{q}{(q + 2m^* c_s)^2}, \end{aligned} \quad (3.59)$$

где верхний предел q_{\max} определяется условием равенства числа атомов в решётке и числа её собственных колебаний. Интеграл равен

$$\begin{aligned} \int_0^{q_{\max}} dq \frac{q}{(q+a)^2} &= \int_0^{q_{\max}} \frac{dq}{q+a} - a \int_0^{q_{\max}} \frac{dq}{(q+a)^2} = \\ &= \ln \left| \frac{q_{\max}}{a} + 1 \right| + \frac{q_{\max}}{q_{\max} + a}. \end{aligned}$$

Обычно $q_m \sim 10^8 \text{ см}^{-1}$, тогда как величина $a = 2m^* c_s \sim 10^6 \text{ см}^{-1}$, и вторым слагаемым в интеграле, а также единицей под знаком логарифма можно пренебречь. В размерных единицах

$$\langle N_{ph} \rangle \approx \frac{4C^2 m^{*2}}{\pi^2 \hbar^2 mc_s} \ln \frac{\hbar q_{\max}}{2m^* c_s}. \quad (3.60)$$

Примем для количественной оценки $c_s \sim 5 \cdot 10^5 \text{ см/с}$, $C \sim 30 \text{ эВ}$, $m^* \sim 0.2m$. Эти значения характерны для некоторых полупроводников и дают $\langle N_{ph} \rangle \sim 0.03$. Медленно движущиеся электроны, таким образом, практически не вызывают акустических колебаний решётки. В многоатомных кристаллах полярон включа-

ет несколько оптических фононов (для галогенидов щелочных металлов – в среднем 2÷3), а его эффективная масса превышает эффективную массу одиночного электрона на 20–50%, что уже значительно влияет на характеристики вещества.

3.7. Сверхпроводимость

Явление сверхпроводимости было открыто в 1911 г. Х. Камерлинг-Оннесом в экспериментах по измерению сопротивления ртути при сверхнизких температурах. В последующие годы был расширен список веществ, в которых наблюдается это явление, открыт *эффект Мейсснера* – абсолютный диамагнетизм сверхпроводников, а также разрушение сверхпроводимости в магнитном поле. Феноменологические теории были построены в 1935 г. (*уравнение Лондонов*) и в 1950 г. (*теория Гинзбурга–Ландау*). Были описаны особенности взаимодействия сверхпроводящего материала с магнитным полем, показано, что резкое падение сопротивления – это фазовый переход второго рода. Тогда же был открыт изотопический эффект – температура фазового перехода, как оказалось, возрастает при уменьшении средней атомной массы материала. На основе этого был сделан вывод, что сверхпроводимость определяется массой атомов в узлах решётки и их взаимодействием со свободными электронами. Полноценная микроскопическая теория была построена Бардином, Купером и Шриффером в 1957 г. (*БКШ-теория*) Значительный вклад в неё позже внёс Н.Н. Боголюбов¹⁴. Рассмотрим коротко основные моменты этой теории.

Запишем гамильтониан кристалла, включающий энергию электронов в приближении сильной связи (спиновой степени свободы для простоты пренебрегаем), энергию свободных фононов, а также взаимодействие по Фрëлиху (параметр взаимодействия принят постоянным):

$$\hat{H} = \sum_k \varepsilon_k c_k^\dagger c_k + \sum_q \omega_q a_q^\dagger a_q + V \sum_{kq} c_{k+q}^\dagger c_k (a_q + a_{-q}^\dagger). \quad (3.61)$$

¹⁴ Bogolyubov N. N. On a new method in the theory of superconductivity // *Il Nuovo Cimento*. – 1958. – Vol. 7. – N. 6. – P. 794–805. DOI: 10.1007/BF02745585

Используем далее ряд свойств операторов. Для системы с конечным числом степеней свободы (а в нашем случае оно хоть и велико, но ограничивается числом атомов решётки N) справедлива *теорема фон Неймана*: для любого оператора A и его собственных векторов ψ можно ввести каноническое преобразование $A' = e^{-S} A e^S$, которое сохраняет собственные числа, и, следовательно, средние значения и наблюдаемые. При этом справедливо разложение нового оператора в ряд:

$$A' = A + [A, S] + \frac{1}{2} [[A, S], S] + \dots \quad (3.62)$$

С помощью такого преобразования можно, в том числе, и диагонализировать исходный оператор. Если A можно представить в виде линейной комбинации двух операторов

$$A = A_0 + \alpha A_1,$$

и S удовлетворяет соотношению

$$\alpha A_1 + [A_0, S] = 0,$$

а значит, тоже имеет порядок α , то в преобразованном операторе будут отсутствовать члены, линейные по α :

$$A' = A_0 + \frac{\alpha}{2} [A_1, S] + O(\alpha^3), \quad S \sim \alpha. \quad (3.63)$$

Наконец, если преобразование в этом случае диагонализует A , то матричные элементы унитарного оператора будут равны

$$\langle \psi_n | S | \psi_m \rangle = \alpha \frac{\langle \psi_n | A_1 | \psi_m \rangle}{\lambda_m - \lambda_n}, \quad (3.64)$$

где λ – собственные значения A_0 . Применительно к диагонализации гамильтонианов описанная процедура известна как *преобразование Шриффера–Вольфа*¹⁵.

Применим эти результаты к (3.61). Роль A_1 здесь играет оператор электрон-фононного взаимодействия. Допустим, что

¹⁵ Schrieffer J.R., Wolff P.A. Relation between the Anderson and Kondo Hamiltonians // Physical Review. – 1966. –V. 149. – P. 491–492. DOI: 10.1103/PhysRev.149.491

мы нашли диагонализующее преобразование S . Тогда выполняется соотношение (3.64). Считая, что в основном состоянии фононы отсутствуют, можно записать два матричных элемента:

$$\begin{aligned}\langle 1_q | S | 0 \rangle &= \langle 0 | a_q S | 0 \rangle = V \sum_k \frac{c_{k-q}^\dagger c_k}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k-q} - \omega_q}, \\ \langle 0 | S | 1_q \rangle &= \langle 0 | S a_q^\dagger | 0 \rangle = V \sum_k \frac{c_{k+q}^\dagger c_k}{\varepsilon_k + \omega_q - \varepsilon_{k+q}}.\end{aligned}\quad (3.65)$$

которые эквивалентны оператору рождения и уничтожения фонона, поэтому оператор S равен

$$S = V \sum_k \frac{c_{k-q}^\dagger c_k}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k-q} - \omega_q} a_q + V \sum_k \frac{c_{k+q}^\dagger c_k}{\varepsilon_k + \omega_q - \varepsilon_{k+q}} a_q^\dagger. \quad (3.66)$$

С учётом этого и преобразования (3.63) гамильтониан можно представить в следующем виде:

$$\begin{aligned}\hat{H}_1 &= \frac{V^2}{2} \sum_{kk'q} c_{k+q}^\dagger c_k \left(\frac{c_{k'+q}^\dagger c_{k'}}{\varepsilon_{k'} + \omega_q - \varepsilon_{k'+q}} + \frac{c_{k'-q}^\dagger c_{k'}}{\varepsilon_{k'} - \varepsilon_{k'-q} - \omega_q} \right) = \\ &= \frac{V^2}{2} \sum_{kk'q} c_{k+q}^\dagger c_k c_{k'-q}^\dagger c_{k'} \left(\frac{1}{\varepsilon_{k'} - \varepsilon_{k'-q} + \omega_q} + \frac{1}{\varepsilon_{k'} - \varepsilon_{k'-q} - \omega_q} \right) = \\ &= V^2 \sum_{kk'q} \frac{(\varepsilon_{k'} - \varepsilon_{k'-q})}{(\varepsilon_{k'} - \varepsilon_{k'-q})^2 - \omega_q^2} c_{k+q}^\dagger c_k c_{k'-q}^\dagger c_{k'}.\end{aligned}\quad (3.67)$$

Любые другие слагаемые будут иметь более высокий порядок по V , и поэтому ими пренебрегаем. Получается, что электрон-фононное взаимодействие может быть интерпретировано как парное взаимодействие электронов.

Числитель дроби является положительной величиной, т.к. энергия электрона пропорциональна квадрату импульса. Знаменатель же может менять знак. При достаточно малой энергии фононов гамильтониан (3.67) соответствует положительной энергии взаимодействия, что эквивалентно отталкиванию, в сущности, только усиливает кулоновские силы. Однако при больших ω_q энергия парного взаимодействия становится положительной, и в принципе может превысить даже кулоновское

отталкивание. Поскольку фононы распространяются на большие расстояния, то электроны не обязательно должны располагаться на одном или соседних узлах. Для дальнейшего обсуждения представим гамильтониан электронной подсистемы кристалла в виде:

$$\hat{H} = \sum_k \varepsilon_k c_k^\dagger c_k - V \sum_{kk'q} c_{k+q}^\dagger c_k c_{k'-q}^\dagger c_{k'}, \quad (3.68)$$

где V – положительный параметр, равный средней энергии эффективного притяжения электронов. Электроны в кристалле образуют ферми-газ со слабым притяжением. Парное взаимодействие приводит к тому, что электроны в решётке образуют слабо связанные состояния с целым спином – *куперовские пары*. Можно показать, что ферми-газ обладает неустойчивостью по отношению к образованию большого количества пар. Они являются бозонами, и поэтому явление сверхпроводимости, как было показано Боголюбовым, можно объяснить возникновением сверхтекучести куперовских пар.

Ограничиваясь рассмотрением только тех пар, полный импульс которых равен нулю (электроны с импульсами \mathbf{k} и $-\mathbf{k}$ после взаимодействия приобретают импульсы \mathbf{k}' , $-\mathbf{k}'$), получим *гамильтониан БКШ*:

$$\hat{H} = \sum_k \varepsilon_k (c_k^\dagger c_k + c_{-k}^\dagger c_{-k}) - V \sum_{k \neq k'} c_k^\dagger c_{-k}^\dagger c_k c_{-k}. \quad (3.69)$$

Введём эффективное среднее поле (см. (2.55)):

$$\begin{aligned} & V \sum_{k \neq k'} c_k^\dagger c_{-k}^\dagger c_k c_{-k} \approx \\ & \approx V \sum_{k \neq k'} \left(\langle c_k^\dagger c_{-k}^\dagger \rangle c_k c_{-k} + c_k^\dagger c_{-k}^\dagger \langle c_k c_{-k} \rangle \right) + \text{const} = \\ & = \sum_k \left(\Delta_k^* c_k c_{-k} + \Delta_k c_k^\dagger c_{-k}^\dagger \right), \\ & \Delta_k = V \sum_{k' \neq k} \langle c_{k'} c_{-k'} \rangle, \quad \Delta_k^* = V \sum_{k' \neq k} \langle c_{k'}^\dagger c_{-k'}^\dagger \rangle. \end{aligned} \quad (3.70)$$

Теперь к гамильтониану можно применить преобразование Боголюбова (1.50). Оно даёт энергию элементарных возбуждений:

$$\mathcal{E}_k = \left(\varepsilon_k^2 + |\Delta|^2 \right)^{1/2}. \quad (3.71)$$

Получается, что в спектре элементарных возбуждений возникает энергетическая щель шириной Δ , которая определяется интенсивностью взаимодействия и плотностью состояний электронов [7]:

$$\Delta \approx 2\varepsilon_{max} e^{-1/\rho_F V}, \quad (3.72)$$

где ε_{max} – предельная энергия электронов, при которой ещё работает эффективное притяжение, ρ_F – плотность электронных состояний на поверхности Ферми. Такой спектр означает, что куперовские пары с энергией, меньшей Δ , находятся в конденсированном состоянии, и движутся без взаимодействия с решёткой, поскольку не имеют возможности перейти на возбуждённый уровень. Число же возбуждённых пар при низких температурах экспоненциально мало. Аналогичная особенность поведения реализуется при переходе бозе-газов в сверхтекучее состояние – низкоэнергетические акустические фононы движутся, не обмениваясь импульсом с окружением.

К сожалению, теория БКШ не позволяет в полной мере объяснить феномен высокотемпературной сверхпроводимости, которая в условиях нормального давления реализуется при температурах в десятки К, достигая точки кипения жидкого азота. Наиболее подробно на сегодняшний день она изучена в купратах – особых керамиках, структура которых включает сверхрешётку из атомов меди и других элементов, а также гидридах редкоземельных элементов. Например, материал $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ имеет критическую температуру 93 К, а LaH_{10} под давлением около 170 Гпа продемонстрировал переход в сверхпроводящее состояние при 260 К. Неясен механизм возникновения куперовских пар в таких системах. Вклад фононов при высоких температурах в сложных решётках недостаточен для спаривания электронов, и поэтому предполагается, что оно реализуется благодаря корреляциям электронных спинов.

4. МАГНЕТИЗМ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

В этой главе приводится описание особенностей магнитных явлений в твёрдых телах со слабым и сильным магнитным взаимодействием отдельных ионов между собой. Рассмотрены свойства электронного газа в магнитном поле, возникновение обменного взаимодействия и коллективные явления в магнитно-упорядоченных средах. Описание дано в соответствии с материалами курса «Теория магнетизма» Д.И. Кадырова, читавшегося ранее кафедрой теоретической физики Пермского университета.

4.1. Теорема Бора–ван Лёвен

Рассмотрим поведение системы N заряженных частиц, не обладающих собственным магнитным моментом, в электромагнитном поле. В отсутствие поля гамильтониан системы может быть записан следующим образом:

$$\hat{H} = \sum_a \frac{\mathbf{p}_a^2}{2m_a} + U(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N), \quad (4.1)$$

где a – номер частицы, m_a , \mathbf{p}_a , \mathbf{q}_a – её масса, оператор импульса и обобщённые координаты, U – потенциальная энергия взаимодействия частиц друг с другом.

Добавим электромагнитное поле, используя скалярный и векторный потенциалы:

$$\mathbf{E} = -\nabla\varphi - \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t}, \quad \mathbf{H} = \text{rot } \mathbf{A}, \quad (4.2)$$

На частицу со стороны поля действует сила Лоренца:

$$\mathbf{F} = e\mathbf{E} + e \frac{\mathbf{v}}{c} \times \mathbf{H} - \nabla U, \quad (4.3)$$

где e – заряд частицы; сила Лоренца здесь выражается первыми двумя слагаемыми. Корректное выражение второго закона Ньютона для частицы в поле даётся следующей функцией Лагранжа:

$$\mathcal{L} = \frac{mv^2}{2} - U - e\varphi + e \frac{\mathbf{v} \cdot \mathbf{A}}{c}. \quad (4.4)$$

В самом деле, положим, что описание ведётся в декартовых координатах и запишем уравнение Лагранжа–Эйлера вдоль оси x :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial v_x} &= \frac{d}{dt} \left(m v_x + \frac{e}{c} A^x \right) = m \dot{v}_x + \frac{e}{c} \frac{dA^x}{dt} = \\ &= m \dot{v}_x + \frac{e}{c} \left(\frac{\partial A^x}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla A^x \right), \\ \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial x} &= -\frac{\partial U}{\partial x} - e \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{e}{c} \mathbf{v} \cdot \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial x}. \end{aligned}$$

Раскрывая скалярные произведения скорости и производных векторного потенциала, получим:

$$\begin{aligned} & m \dot{v}_x + \frac{e}{c} \left(\frac{\partial A^x}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla A^x \right) + \frac{\partial U}{\partial x} + e \frac{\partial \varphi}{\partial x} - \frac{e}{c} \mathbf{v} \cdot \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial x} = \\ &= m \dot{v}_x + \frac{\partial U}{\partial x} + e \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{e}{c} \frac{\partial A^x}{\partial t} + \frac{e}{c} \left(v_y \left(\frac{\partial A^x}{\partial y} - \frac{\partial A^y}{\partial x} \right) + v_z \left(\frac{\partial A^x}{\partial z} - \frac{\partial A^z}{\partial x} \right) \right) = \\ &= m \dot{v}_x + \frac{\partial U}{\partial x} + e \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{e}{c} \frac{\partial A^x}{\partial t} + \frac{e}{c} (\mathbf{v} \times \text{rot } \mathbf{A})_x. \end{aligned}$$

Используя здесь выражения для напряжённостей поля (4.2), получаем второй закон Ньютона под действием силы (4.3). Такому движению соответствует обобщённый импульс

$$P^j = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial v_j} = m v_j + \frac{e}{c} A^j. \quad (4.5)$$

Функция гамильтона частицы в поле равна:

$$\mathcal{H} = \mathbf{v} \cdot \mathbf{P} - \mathcal{L} = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{P} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + U + e\varphi. \quad (4.6)$$

Таким образом, для учёта электромагнитного поля в функции (4.1) достаточно выполнить замены:

$$\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{P} - \frac{e}{c} \mathbf{A}, \quad U \rightarrow U + e\varphi. \quad (4.7)$$

Продемонстрируем теперь, что намагничённость классической системы, помещённой в постоянное магнитное поле, в

термодинамическом равновесии всегда равна нулю. Это утверждение составляет *теорему Бора–ван Лёвен*.

Выберем векторный потенциал в симметричной форме:

$$\mathbf{A}_a = \frac{1}{2} \mathbf{H} \times \mathbf{q}_a. \quad (4.8)$$

В совокупности с калибровкой Лоренца для электромагнитного поля

$$\operatorname{div} \mathbf{A} + \frac{1}{c} \frac{\partial \varphi}{\partial t} = 0 \quad (4.9)$$

это позволяет положить скалярный потенциал равным нулю. Тогда функция гамильтона равна

$$\mathcal{H} = \sum_a \frac{1}{2m} \left(\mathbf{p}_a - \frac{e_a}{c} \mathbf{A}_a \right)^2 + U. \quad (4.10)$$

Полный магнитный момент рассматриваемой системы определяется суммой

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{1}{2c} \sum_a e_a \mathbf{q}_a \times \mathbf{v}_a.$$

С другой стороны, он также равен производной

$$\mu^j = - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial H^j}. \quad (4.11)$$

Равновесное термодинамическое среднее магнитного момента может быть вычислено стандартным образом:

$$\langle \mu^j \rangle = \int \frac{\mu^j e^{-\mathcal{H}/T}}{Z} d\mathbf{P} d\mathbf{q}, \quad Z = \int e^{-\mathcal{H}/T} d\mathbf{P} d\mathbf{q}. \quad (4.12)$$

С учётом (4.11) это равно

$$\langle \mu^j \rangle = T \frac{\partial \ln Z}{\partial H^j}. \quad (4.13)$$

Поскольку векторный потенциал зависит только от координат и входит в обобщённый импульс и гамильтониан в одинаковой комбинации, то можно перейти к обычному пространственному импульсу частицы. Получается, что статистический интеграл на самом деле не зависит от магнитного поля:

$$\begin{aligned}
Z &= \int e^{-\mathcal{H}(\mathbf{P}, \mathbf{A})/T} d\mathbf{P}d\mathbf{q} = \int d\mathbf{p}d\mathbf{q} \frac{\partial(\mathbf{P}_1, \dots, \mathbf{P}_N)}{\partial(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)} e^{-\mathcal{H}(\mathbf{p})/T} = \\
&= \int d\mathbf{p}d\mathbf{q} e^{-\mathcal{H}(\mathbf{p})/T} = Z(V, T).
\end{aligned}
\tag{4.14}$$

Соответственно, равновесное среднее значение намагниченности классической системы частиц, не обладающих собственным магнитным моментом, всегда равно нулю, даже при наличии внешнего магнитного поля. Это явным образом противоречит экспериментальным данным – существованию спонтанной и наведённой намагниченности различных веществ. Теорема Бора–ван Лёвен была сформулирована в 1911 г. в диссертации Н. Бора, а в 1919 г. независимо переоткрыта Х. ван Лёвен, ученицей Х. Лоренца. Эта теорема продемонстрировала, что для описания магнетизма необходимо сформулировать качественно новые представления о строении вещества, и серьёзно поспособствовала дальнейшему развитию квантовой физики.

4.2. Электрон в магнитном поле

Рассмотрим теперь идеальный электронный газ, помещённый в постоянное и однородное магнитное поле. Пусть ось z ориентирована вдоль него: $\mathbf{H} = \{0, 0, H_0\}$. Используем калибровку Ландау для векторного потенциала:

$$A^x = -H_0 y, \quad A^y = A^z = 0. \tag{4.15}$$

Такой выбор отвечает тем же свойствам потенциала, что и применённая выше симметричная калибровка.

Гамильтониан свободного нерелятивистского электрона может быть записан в следующем виде:

$$\hat{H} = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} = \frac{1}{2m} (\mathbf{p} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}})^2, \tag{4.16}$$

где введены операторы Паули $\hat{\boldsymbol{\sigma}} = \{\sigma^x, \sigma^y, \sigma^z\}$:

$$\sigma^j \sigma^k = \delta_{jk} + i \varepsilon_{jkl} \sigma^l, \quad [\sigma^j, \sigma^k] = 2 \varepsilon_{jkl} \sigma^l. \tag{4.17}$$

Одно из их возможных представлений – матрицы Паули:

$$\sigma^x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma^y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma^z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (4.18)$$

Операторы Паули в данном случае описывают спиновую степень свободы электрона (и других частиц со спином, $1/2$), существование которой было показано в 1922 г. в эксперименте Штерна–Герлаха. Спиновый момент в терминах операторов Паули равен

$$\hat{S} = \frac{\hbar}{2} \hat{\sigma}. \quad (4.19)$$

При таком определении выполняются все его свойства, следующие из общей теории момента и подтверждаемые экспериментально:

$$\begin{aligned} [S^j, S^k] &= i\hbar \varepsilon_{jkl} S^l, \quad [S^j, q^k] = [S^j, p^k] = 0, \\ S^2 &= S(S+1), \quad S^z = \pm \frac{\hbar}{2}. \end{aligned} \quad (4.20)$$

Из алгебры матриц (4.17) Паули следует соотношение:

$$(\mathbf{X} \cdot \hat{\sigma})(\mathbf{Y} \cdot \hat{\sigma}) = \mathbf{X} \cdot \mathbf{Y} + i\hat{\sigma} \cdot [\mathbf{X} \times \mathbf{Y}]. \quad (4.21)$$

Подстановка сюда вместо произвольных операторов \mathbf{X} , \mathbf{Y} импульса \mathbf{p} доказывает справедливость преобразования (4.16).

Добавим теперь электромагнитное поле. Импульс в гамильтониане преобразуется согласно (4.7); также возникает потенциальная энергия заряда в электрическом поле:

$$\hat{H} - e\varphi = \frac{1}{2m} \left(\left(\mathbf{P} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \cdot \hat{\sigma} \right)^2. \quad (4.22)$$

Преобразуем его, используя (4.21):

$$\begin{aligned} \left(\left(\mathbf{P} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right) \cdot \hat{\sigma} \right)^2 &= \left(\mathbf{P} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 + \\ + i\hat{\sigma} \cdot \left(\cancel{[\mathbf{P} \times \mathbf{P}]} - \frac{e}{c} [\mathbf{P} \times \mathbf{A}] - \frac{e}{c} [\mathbf{A} \times \mathbf{P}] + \frac{e^2}{c^2} \cancel{[\mathbf{A} \times \mathbf{A}]} \right). \end{aligned}$$

Используя запись смешанного произведения в индексной форме, его можно преобразовать в коммутатор операторов импульса и векторного потенциала:

$$\begin{aligned} -\frac{e}{c}i\varepsilon_{jkl}\hat{\sigma}^l \cdot (P^j A^k + A^k P^j) &= -\frac{e}{c}i(\varepsilon_{jkl}\hat{\sigma}^l P^j A^k + \varepsilon_{kjl}\hat{\sigma}^l A^j P^k) = \\ &= -\frac{e}{c}i\varepsilon_{jkl}\hat{\sigma}^l [P^j, A^k] = -\frac{e}{c}\hbar\hat{\sigma}^l \varepsilon_{jkl} \frac{\partial A^k}{\partial q^j} = -\frac{e}{c}\hbar\hat{\sigma}^l \cdot \text{rot } \mathbf{A}. \end{aligned}$$

Таким образом, наличие спиновой степени свободы у электрона приводит к возникновению дополнительного магнитного момента и зеемановского слагаемого в гамильтониане:

$$\hat{H} - e\varphi = \frac{1}{2m} \left(\mathbf{P} - \frac{e}{c} \mathbf{A} \right)^2 - \frac{e\hbar}{2mc} 2\hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{H}. \quad (4.23)$$

Сформировавшаяся здесь величина $e\hbar/2mc$ – это магнетон Бора μ_B , единица элементарного магнитного момента.

Получим энергетический спектр электрона в поле. С учётом знака его электрического заряда и калибровки Ландау (электрический потенциал можно положить равным нулю, используя, как и ранее, калибровку Лоренца (4.9)), гамильтониан будет таким:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \left(P^x - \frac{|e|\hbar}{c} H_0 y \right)^2 + \frac{(P^y)^2}{2m} + \frac{(P^z)^2}{2m} + 2\mu_B S^z H_0. \quad (4.24)$$

Он не содержит явно координат x , z , и поэтому коммутирует с соответствующими компонентами импульса. Кроме того, \hat{H} также коммутирует с операторов S^z . Это позволяет определить полный набор волновых функций электрона с помощью задачи на собственные значения:

$$\begin{aligned} \hat{H} |n, k_x, k_z, \sigma\rangle &= E_n |n, k_x, k_z, \sigma\rangle, \\ P^x |n, k_x, k_z, \sigma\rangle &= \hbar k_x |n, k_x, k_z, \sigma\rangle, \\ P^z |n, k_x, k_z, \sigma\rangle &= \hbar k_z |n, k_x, k_z, \sigma\rangle, \\ S^z |n, k_x, k_z, \sigma\rangle &= \sigma |n, k_x, k_z, \sigma\rangle, \end{aligned}$$

где E_n – энергия электрона в состоянии с квантовым числом n , k_x , k_y – компоненты волнового вектора вдоль соответствующих направлений, σ – величина проекции спина на направление магнитного поля. Используя последние три уравнения в первом, получим:

$$\hat{H} |n, k_x, k_z, \sigma\rangle = \left[\frac{(P^y)^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} (y - y_0)^2 + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + 2\mu_B \sigma H_0 \right] |n, k_x, k_z, \sigma\rangle,$$

$$\omega = \frac{|e|\hbar}{mc} H_0 = \frac{2\mu_B}{c} H_0, \quad y_0 = \frac{c\hbar k_x}{|e|H_0}.$$

Первые два слагаемых образуют гамильтониан линейного осциллятора с массой m , частотой ω и положением равновесия y_0 (см. (1.2)), собственные значения которого образуют спектр (1.3). Таким образом, энергия электрона в магнитном поле принимает значения

$$E_{n, k_z, \sigma} = \left(n + \frac{1}{2} \right) 2\mu_B H_0 + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} + 2\mu_B \sigma H_0. \quad (4.25)$$

Видно, что скорость и импульс электрона вдоль направления магнитного поля могут быть любыми. Однако в поперечном направлении происходит квантование энергетических уровней, что кардинальным образом отличается от классического результата. При движении классической заряженной частицы в магнитном поле скорость, и, соответственно, радиус траектории может быть любым.

Дискретность спектра оказывает существенное влияние на тепловые и магнитные свойства электронного газа. Подобное поведение реализуется также для электронов проводимости в кристаллических телах, ионов в плазме. В частности, в твёрдых телах при низких наблюдается *эффект де Гааза – ван Альфена*: по мере роста напряженности приложенного магнитного поля магнитная восприимчивость кристалла (а также его сопротивление, результирующая намагничённость и др. свойства) значительно осциллирует (рис. 21). Проявляется этот результат и в двумерных системах, где структура спектра уровней Ландау изменяется ввиду другого закона дисперсии носителей заряда.

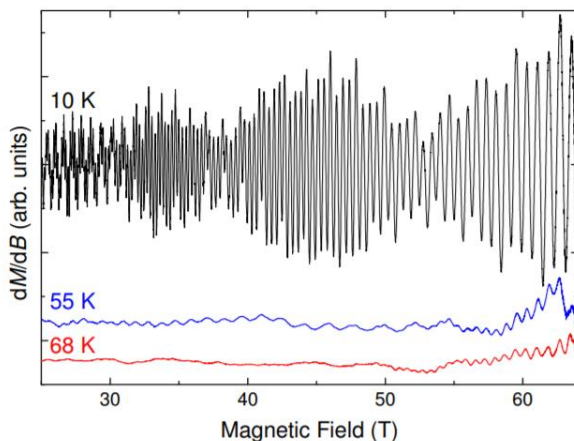


Рис. 21. Проявление эффекта де Гааза–ван Альфена: осцилляции магнитной восприимчивости в сплаве AuZn при различных температурах¹⁶

4.3. Обменное взаимодействие

В квантовомеханических системах тождественных частиц имеют место специфические взаимные корреляции, которые проявляются как следствие некоторого взаимодействия. Принцип тождественности накладывает ограничения на свойства симметрии полной волновой функции системы. Для бозонов любая перестановка частиц не должна приводить к каким-либо изменениям, тогда как в системе фермионов перестановка любой пары частиц вызывает изменение знака волновой функции вследствие реализации принципа запрета Паули.

Простейшей системой для иллюстрации этого эффекта атом гелия. Возникновение чисто квантовых поправок к энергетическому спектру впервые было показано В. Гейзенбергом именно для этой системы. Его гамильтониан включает одночастичные члены (кинетическая энергия каждого электрона и по-

¹⁶ Goddard P.A., Singleton J., McDonald R.D., et al. Catastrophic Fermi surface reconstruction in the shape-memory alloy AuZn // Physical Review Letters. – 2005. – V. 94, 116401. DOI: 10.1103/PhysRevLett.94.116401

тенциальная энергия его взаимодействия с ядром) и кулоновское отталкивание электронов друг от друга:

$$\hat{H} = \frac{p_1^2}{2m} + \frac{p_2^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_1} - \frac{Ze^2}{r_2} + \hat{V}, \quad \hat{V} = \frac{e^2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}. \quad (4.26)$$

В пренебрежении парным взаимодействием волновая функция основного состояния двухэлектронной системы разделяется на координатную и спиновую части:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \sigma_1, \sigma_2) = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \chi(\sigma_1, \sigma_2). \quad (4.27)$$

Вместе с тем, такое же разделение возможно и для волновых функций каждого электрона в отдельности:

$$\psi_j(\mathbf{r}_j; \sigma_j) = \psi_n(\mathbf{r}_j) \chi_\sigma(\sigma_j),$$

где n – квантовое число, индекс σ определяет направление спина.

Поскольку электроны являются фермионами, то при их перестановке волновая функция (4.27) должна поменять знак:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \sigma_1, \sigma_2) = -\Psi(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1; \sigma_2, \sigma_1).$$

Это означает, что если антисимметрична пространственная часть волновой функции, то спиновая должна быть симметричной по отношению к перестановке частиц, что можно реализовать тремя способами:

$$\begin{aligned} \psi_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_n(\mathbf{r}_1) \psi_m(\mathbf{r}_2) - \psi_m(\mathbf{r}_1) \psi_n(\mathbf{r}_2)), \\ \chi_s(\sigma_1, \sigma_2) &= \begin{cases} \chi_\uparrow(\sigma_1) \chi_\uparrow(\sigma_2), \\ \frac{1}{\sqrt{2}} (\chi_\uparrow(\sigma_1) \chi_\downarrow(\sigma_2) + \chi_\downarrow(\sigma_1) \chi_\uparrow(\sigma_2)), \\ \chi_\downarrow(\sigma_1) \chi_\downarrow(\sigma_2), \end{cases} \end{aligned} \quad (4.28)$$

где χ_\uparrow и χ_\downarrow – волновые функции состояний со спином, направленным вдоль и против выделенного направления (приложенного магнитного поля). Первая спиновая функция в (4.28) отвечает состоянию с суммарной проекцией спина на направление поля +1, вторая – 0 и третья – значению –1. Поскольку пространственная часть волновой функции при этом не изменяется, мож-

но сказать, что вместе они образуют триплет состояний с полным спином $S = 1$.

Напротив, при симметричной пространственной части волновой функции антисимметричной должна быть спиновая компонента. Для двух электронов это можно реализовать единственным способом:

$$\begin{aligned}\psi_s(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_n(\mathbf{r}_1)\psi_m(\mathbf{r}_2) + \psi_m(\mathbf{r}_1)\psi_n(\mathbf{r}_2)), \\ \chi_a(\sigma_1, \sigma_2) &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\chi_\uparrow(\sigma_1)\chi_\downarrow(\sigma_2) - \chi_\downarrow(\sigma_1)\chi_\uparrow(\sigma_2)).\end{aligned}\tag{4.29}$$

Такая конфигурация системы отвечает полному спину $S = 0$, и, поскольку состояние является единственным, можно назвать его синглетным.

Используя теорию возмущений, можно оценить первые поправки к энергии основного состояния для синглетной и триплетной конфигурации:

$$\begin{aligned}\Delta E_s &= \langle \psi_s | \hat{V} | \psi_s \rangle = \frac{1}{2}(\langle \psi_n(\mathbf{r}_1)\psi_m(\mathbf{r}_2) | \hat{V} | \psi_n(\mathbf{r}_1)\psi_m(\mathbf{r}_2) \rangle + \\ &+ \langle \psi_n(\mathbf{r}_1)\psi_m(\mathbf{r}_2) | \hat{V} | \psi_m(\mathbf{r}_1)\psi_n(\mathbf{r}_2) \rangle + \langle \psi_m(\mathbf{r}_1)\psi_n(\mathbf{r}_2) | \hat{V} | \psi_n(\mathbf{r}_1)\psi_m(\mathbf{r}_2) \rangle + \\ &+ \langle \psi_m(\mathbf{r}_1)\psi_n(\mathbf{r}_2) | \hat{V} | \psi_m(\mathbf{r}_1)\psi_n(\mathbf{r}_2) \rangle), \\ \Delta E_a &= \langle \psi_a | \hat{V} | \psi_a \rangle = \frac{1}{2}(\langle \psi_n(\mathbf{r}_1)\psi_m(\mathbf{r}_2) | \hat{V} | \psi_n(\mathbf{r}_1)\psi_m(\mathbf{r}_2) \rangle - \\ &- \langle \psi_n(\mathbf{r}_1)\psi_m(\mathbf{r}_2) | \hat{V} | \psi_m(\mathbf{r}_1)\psi_n(\mathbf{r}_2) \rangle - \langle \psi_m(\mathbf{r}_1)\psi_n(\mathbf{r}_2) | \hat{V} | \psi_n(\mathbf{r}_1)\psi_m(\mathbf{r}_2) \rangle + \\ &+ \langle \psi_m(\mathbf{r}_1)\psi_n(\mathbf{r}_2) | \hat{V} | \psi_m(\mathbf{r}_1)\psi_n(\mathbf{r}_2) \rangle).\end{aligned}$$

Здесь можно выделить среднее значение кулоновской энергии, соответствующей взаимодействию двух электронных облаков в рамках классической электродинамики:

$$\begin{aligned}Q &= \frac{1}{2}(\langle \psi_n(\mathbf{r}_1)\psi_m(\mathbf{r}_2) | \hat{V} | \psi_n(\mathbf{r}_1)\psi_m(\mathbf{r}_2) \rangle + \\ &+ \langle \psi_m(\mathbf{r}_1)\psi_n(\mathbf{r}_2) | \hat{V} | \psi_m(\mathbf{r}_1)\psi_n(\mathbf{r}_2) \rangle).\end{aligned}$$

Как видно, кроме «классического взаимодействия» существует дополнительный член – *обменная энергия*:

$$J = \frac{1}{2} \left(\langle \psi_n(\mathbf{r}_1) \psi_m(\mathbf{r}_2) | \hat{V} | \psi_m(\mathbf{r}_1) \psi_n(\mathbf{r}_2) \rangle + \langle \psi_m(\mathbf{r}_1) \psi_n(\mathbf{r}_2) | \hat{V} | \psi_n(\mathbf{r}_1) \psi_m(\mathbf{r}_2) \rangle \right).$$

Таким образом, поправки к энергии синглетного и триплетного состояний равны, соответственно,

$$\Delta E_s = Q + J, \quad \Delta E_a = Q - J. \quad (4.30)$$

Кулоновская и обменная энергия могут быть выражены через эти поправки:

$$Q = \frac{1}{2} (\Delta E_s + \Delta E_a), \quad J = \frac{1}{2} (\Delta E_s - \Delta E_a). \quad (4.31)$$

Уровень энергии ΔE_a имеет трёхкратное вырождение.

Дирак показал, что эти поправки к энергии могут быть найдены с помощью спиновых операторов. Введём векторы спиновых состояний:

$$\chi_\uparrow = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \chi_\downarrow = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Они удовлетворяют проблеме собственных значений для матрицы Паули σ^z :

$$\sigma^z \chi_\sigma = \sigma \chi_\sigma, \quad \sigma = \pm 1. \quad (4.32)$$

Спиновые части волновых функций пары электронов (4.28) и (4.29) в таком представлении выражаются четырёхмерными векторами, которые вычисляются с помощью произведения Кронекера:

$$\chi_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \chi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \chi_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \chi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (4.33)$$

Состояние χ_1 – синглетное с нулевым спином, остальные – триплет с полным спином $S = 1$. Легко убедиться, что они образуют ортонормированный базис. Соответствующие этим состояниям уровни энергии могут быть найдены из общих выражений для сложения операторов момента.

Таким образом, задача сводится к нахождению оператора в следующей проблеме собственных значений:

$$\hat{X} \chi_n = E_n \chi_n \quad (4.34)$$

с собственными значениями

$$E_1 = E_2 = E_3 = Q - J, \quad E_4 = Q + J. \quad (4.35)$$

Оператор \hat{X} должен являться матрицей размерности 4×4 . Любая такая матрица может быть представлена в виде квадратичной формы от тензорных произведений матриц Паули. Трёхкратное вырождение собственных значений имеет оператор [5]

$$\hat{W} = \sigma_x \otimes \sigma_x + \sigma_y \otimes \sigma_y + \sigma_z \otimes \sigma_z. \quad (4.36)$$

В матричном виде он равен

$$\hat{W} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Собственные значения этой матрицы равны -3 и 1 (вырожденное). Можно теперь ввести гамильтониан, описывающий поправки к энергии, вызванные перекрытием волновых функций:

$$\hat{H}_{overlap} = Qa - J\hat{W}b,$$

где a, b – постоянные. Его уровни энергии равны $Qa + 3Jb$ и $Qa - Jb$. Приравнявая их (4.35), находим, что $a = 1 - J/2Q$, $b = -1/2$. Таким образом, оператор равен

$$\hat{H}_{overlap} = Q - \frac{J}{2} - \frac{J}{2} \hat{W}.$$

Исключая постоянное слагаемое, получим чисто спиновый вклад в энергию:

$$\hat{H}_{ex} = -\frac{J}{2} \hat{W}.$$

Его величина определяется только обменным интегралом.

Оператор (4.36) может быть также представлен посредством скалярного произведения спиновых операторов:

$$\hat{S}_1 = \frac{1}{2} \hat{\sigma} \otimes I, \quad \hat{S}_2 = \frac{1}{2} I \otimes \hat{\sigma}, \quad (4.37)$$

где I – единичная матрица размерности 2×2 :

$$\hat{H}_{ex} = -2J\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2. \quad (4.38)$$

Дж. Ван-Флек произвёл обобщение полученного Дираком результата на многочастичную систему с парным взаимодействием. Для неё в присутствии магнитного поля \mathbf{H} можно записать следующий гамильтониан:

$$\hat{H} = -\sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \mathbf{H} \cdot \sum_i \gamma_i \mathbf{S}_i, \quad (4.39)$$

где γ_i – гиромагнитное отношение иона с номером i . Во многих ситуациях этот гамильтониан является модельным, однако, как показал опыт, он с высокой точностью описывает многие явления. Ввиду того, что обменный интеграл убывает с расстоянием по экспоненциальному закону, во многих случаях при описании магнитоупорядоченных веществ достаточно ограничиться приближением ближайших соседей. При этом величина J_{ij} может быть вынесена за знак суммы, и (4.39) упрощается:

$$\hat{H} = -J \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \mathbf{H} \cdot \sum_i \gamma_i \mathbf{S}_i. \quad (4.40)$$

При $J > 0$ энергетически выгодным является состояние, в котором все магнитные моменты сонаправлены. Такое вещество называется ферромагнетиком, и при достаточно низких температурах может обладать спонтанной намагниченностью. Типичными примерами ферромагнетиков являются Fe, Ni, Co. К ним также относятся некоторые редкоземельные элементы (Gd, Tb, Dy, Ho и др. тяжёлые лантаноиды), сплавы и соединения Cr и Mn. При $J < 0$ кристалл является антиферромагнетиком, для которого характерно отсутствие внешней намагниченности, однако на микроскопическом уровне в кристалле имеет место дальний порядок – соседние магнитные моменты ориентированы в противоположные стороны. Антиферромагнитные свойства проявляют, например, чистый Cr и Mn, лёгкие редкоземельные элементы (Ce, Nd, Eu), оксиды и соли переходных металлов (MnO, FeO, CrS, MnS, FeCl₂, CuCl и др.) [12].

При достаточно высокой температуре (т.н. *точка Кюри* для ферромагнитных веществ и *точка Нееля* – для антиферромагнитных) микроскопический дальний порядок разрушается, и происходит фазовый переход в неупорядоченное парамагнитное состояние. В нём материал сам по себе уже не имеет намагниченности. Она возникает при наложении внешнего магнитного поля и определяется *функцией Бриллюэна*:

$$M = \hbar \gamma j B_j(x), \quad x = \frac{\hbar \gamma j H}{k_B T}, \quad (4.41)$$

$$B_j(x) = \frac{2j+1}{2j} \operatorname{cth} \left(\frac{2j+1}{2j} x \right) - \frac{1}{2j} \operatorname{cth} \left(\frac{1}{2j} x \right),$$

где j – полный магнитный момент ионов, составляющих кристаллическую решётку. В классическом пределе ($j \rightarrow \infty$) проекция магнитного момента на направление поля может принимать любые значения, и функция (4.41) переходит в функцию Ланжевена:

$$L_j(x) = \operatorname{cth}(x) - \frac{1}{x}. \quad (4.42)$$

Чистыми парамагнетиками являются многие газы (в частности, O_2 , NO), щелочные (Li, K, Na), щелочноземельные (Mg, Ca) и переходные (Al, Cu, W, Au, Pt) металлы, их различные соли, разбавленные растворы и др. Для этих веществ характерно отсутствие спонтанной намагниченности и магнитного порядка в любых условиях.

В непосредственной окрестности критической точки свойства магнитоупорядоченных веществ эффективно описываются в рамках термодинамической теории фазовых переходов, рассмотрение которой лежит за пределами настоящего учебного пособия. В пределе низких температур в таких средах проявляется коллективная динамика – спонтанные отклонения магнитных моментов от равновесия распространяются по решётке в виде совокупности согласованных возмущений – *спиновых волн*. Их описание может быть построено несколькими способами, в том числе в рамках методов вторичного квантования. Этот подход и рассматривается в следующих разделах.

4.4. Спиновые волны в ферромагнетиках

Рассмотрим особенности ферромагнитного состояния при низких температурах. Пусть система описывается гамильтонианом (4.40), а ось z системы координат ориентирована вдоль внешнего поля, так что $\mathbf{H} = \{0, 0, H_0\}$. В терминах циклических компонент операторов спина, определяемых как

$$S_j^\pm = S_j^x \pm iS_j^y, \quad (4.43)$$

он принимает вид

$$\hat{H} = -J \sum_{\langle j,k \rangle} \left(S_j^z S_k^z + \frac{1}{2} (S_j^+ S_k^- + S_j^- S_k^+) \right) - \omega_0 \sum_j S_j^z, \quad (4.44)$$

где $\omega_0 = \gamma H_0$ – ларморовская частота. Операторы (4.43) увеличивают и уменьшают величину проекции спина на направление поля на единицу:

$$\begin{aligned} S_j^+ |S_j^z\rangle &= \sqrt{S(S+1) - S_j^z(S_j^z+1)} |S_j^z+1\rangle, \\ S_j^- |S_j^z\rangle &= \sqrt{S(S+1) - S_j^z(S_j^z-1)} |S_j^z-1\rangle, \end{aligned} \quad (4.45)$$

при этом величина S_j^z изменяется в пределах от $-S$ до $+S$ и принимает $2S+1$ значение.

Для реализации вторичного квантования перейти от базиса проекций спина на направление поля к векторам спиновых отклонений:

$$|n_j\rangle = |S - S_j^z\rangle, \quad (4.46)$$

где n_j – целое число, которое изменяется от 0 до $2S+1$, и увеличивается по мере уменьшения проекции спина. Максимальное значение достигается, когда магнитный момент ориентирован против внешнего поля. Совокупность таких базисных векторов для всех узлов решётки формирует представление чисел заполнения кристалла.

На новом базисе определим операторы рождения и уничтожения спиновых отклонений, а также оператор их числа на конкретном узле. Поскольку число спиновых отклонений не равно только 0 и 1, то требуются бозевские операторы (1.21):

$$a_j |n_j\rangle = \sqrt{n_j} |n_j - 1\rangle, \quad a_j^\dagger |n_j\rangle = \sqrt{n_j + 1} |n_j + 1\rangle, \\ \hat{n}_j |n_j\rangle = a_j^\dagger a_j |n_j\rangle, \quad (4.47)$$

$$[a_j, a_k^\dagger] = \delta_{jk}, \quad [a_j, a_k] = [a_j^\dagger, a_k^\dagger] = 0.$$

Z-компонента спина теперь непосредственно определяется оператором числа отклонений:

$$S_j^z = S - \hat{n}_j = S - a_j^\dagger a_j. \quad (4.48)$$

Чтобы получить выражения для поперечных компонент, необходимо преобразовать уравнения (4.45). Рассмотрим сначала уравнение для повышающего оператора:

$$S_j^+ |n_j\rangle = \sqrt{S(S+1) - (S-n_j)(S-n_j+1)} |n_j-1\rangle = \\ = \sqrt{2Sn_j - n_j^2 + n_j} |n_j-1\rangle = \sqrt{2S} \sqrt{1 - \frac{n_j-1}{2S}} \sqrt{n_j} |n_j-1\rangle. \quad (4.49)$$

Сомножитель $\sqrt{n_j} |n_j-1\rangle$ равен $a_j |n_j\rangle$. Число n_j-1 в числителе дроби под корнем можно представить как результат действия оператора числа спиновых отклонений на получившееся состояние $|n_j-1\rangle$. Соответственно, S_j^+ в терминах операторов вторичного квантования равен

$$S_j^+ = \sqrt{2S} \sqrt{1 - \frac{a_j^\dagger a_j}{2S}} a_j. \quad (4.50)$$

Выполнив аналогичные преобразования с понижающим оператором, получим

$$S_j^- = \sqrt{2S} a_j^\dagger \sqrt{1 - \frac{a_j^\dagger a_j}{2S}}. \quad (4.51)$$

Представления (4.50) и (4.51) выражают преобразования Холстейна–Примакова¹⁷, впервые описанные в 1940 г. Видно, что соотношения между операторами спина и рождения-

¹⁷ Holstein T., Primakoff H. Field dependence of the intrinsic domain magnetization of a ferromagnet // Physical Review. – 1940. – V. 58. – P. 1098–1113.

уничтожения спиновых отклонений связаны сильно нелинейным образом, поэтому их применение в общем виде затруднительно. Тем не менее, при низкой температуре кристалл находится в состоянии, близком к магнитному насыщению, и поэтому среднее число спиновых отклонений на узлах малó ($n_j \ll 2S$). Такое же приближение реализуется при больших S . Эта особенность позволяет линеаризовать операторы:

$$S_j^+ \approx \sqrt{2S}a_j, \quad S_j^- \approx \sqrt{2S}a_j^\dagger. \quad (4.52)$$

Используем теперь операторы вторичного квантования в гамильтониане ферромагнетика (4.44):

$$\begin{aligned} \hat{H} &\approx -J \sum_{\langle j,k \rangle} \left((S - \hat{n}_j)(S - \hat{n}_k) + \right. \\ &\quad \left. + S(a_j a_k^\dagger + a_j^\dagger a_k) \right) - \gamma H_0 \sum_j (S - \hat{n}_j) \approx \\ &\approx E_0 - J \sum_{\langle j,k \rangle} \left(S(a_j a_k^\dagger + a_j^\dagger a_k) - 2S a_j^\dagger a_j \right) + \omega_0 \sum_j a_j^\dagger a_j, \\ E_0 &= -\omega_0 NS - JNZS^2. \end{aligned} \quad (4.53)$$

Здесь дополнительно пренебрегли слагаемыми с произведением операторов $\hat{n}_j \hat{n}_k$, вклад которых мал. Постоянная E_0 – это энергия кристалла в полном насыщении, Z – число ближайших соседей каждого из N узлов решётки. Она не вносит вклада в наблюдаемые величины, и может быть исключена.

Произведём переход в обратное пространство, определив Фурье-преобразования операторов рождения и уничтожения согласно (1.38). Зеемановское слагаемое примет следующий вид:

$$\omega_0 \sum_j a_j^\dagger a_j = \frac{\omega_0}{N} \sum_j \sum_{p,q} a_p^\dagger a_q e^{i(q-p)r_j} = \frac{\omega_0}{N} \sum_{p,q} N a_p^\dagger a_q \delta_{pq} = \omega_0 \sum_p a_p^\dagger a_p.$$

Здесь и далее используется соотношение

$$\sum_j e^{i(q-p)r_j} = N \delta_{pq}.$$

Преобразование обменной энергии выполняется аналогичным образом:

$$\begin{aligned}
2JS \sum_{\langle j,k \rangle} a_j^\dagger a_k &= 2JSZ \sum_p a_p^\dagger a_p, \\
-JS \sum_{\langle j,k \rangle} a_j a_k^\dagger &= -\frac{JS}{N} \sum_{\langle j,k \rangle} \sum_{p,q} a_p a_q^\dagger e^{i(p r_j - q r_k)}, \\
-JS \sum_{\langle j,k \rangle} a_j^\dagger a_k &= -\frac{JS}{N} \sum_{\langle j,k \rangle} \sum_{p,q} a_p^\dagger a_q e^{-i(p r_j - q r_k)}, \\
-\frac{JS}{N} \sum_{\langle j,k \rangle} \sum_{p,q} a_p a_q^\dagger e^{i(p r_j - q r_k)} &= -\frac{JS}{N} \sum_{\langle j,k \rangle} \sum_{p,q} a_p a_q^\dagger e^{i(p r_j - q r_j + q r_j - q r_k)} = \\
= -\frac{JS}{N} \sum_{\langle j,k \rangle} \sum_{p,q} a_p a_q^\dagger e^{i(p-q)r_j} e^{iq(r_j - r_k)} &= -\frac{JS}{N} \sum_{p,q} N a_p a_q^\dagger \delta_{pq} \sum_{\delta} e^{iq \cdot \delta} = \\
&= -JSZ \sum_p \gamma_p a_p a_p^\dagger. \\
-\frac{JS}{N} \sum_{\langle j,k \rangle} \sum_{p,q} a_p^\dagger a_q e^{-i(p r_j - q r_k)} &= -JSZ \sum_p \gamma_{-p} a_p^\dagger a_p,
\end{aligned}$$

где δ – пространственный вектор, соединяющий данный узел с ближайшими соседями, а величина

$$\gamma_p = \frac{1}{Z} \sum_{\delta} e^{ip \cdot \delta} \quad (4.54)$$

характеризует геометрию кристаллической решётки (с учётом только ближайших соседей – первую координационную сферу).

В результате гамильтониан ферромагнитного кристалла принимает следующий вид:

$$\hat{H} = \sum_p \left((\omega_0 + 2JSZ) a_p^\dagger a_p - JSZ (\gamma_p a_p a_p^\dagger + \gamma_{-p} a_p^\dagger a_p) \right). \quad (4.55)$$

Приводя комбинации операторов к нормальному виду с учётом их коммутационных соотношений, получим гамильтониан сразу в диагонализованной форме:

$$\hat{H} = \sum_p \left[\omega_0 + JSZ (2 - (\gamma_p + \gamma_{-p})) \right] a_p^\dagger a_p. \quad (4.56)$$

В случае, когда кристаллическая решётка обладает центром инверсии, справедливо $\gamma_p = \gamma_{-p}$, и поэтому

$$\hat{H} = \sum_p \left[\omega_0 + 2JSZ(1 - \gamma_p) \right] a_p^\dagger a_p. \quad (4.57)$$

Таким образом, применение преобразования Холстейна–Примакова к спиновому гамильтониану ферромагнетика показывает, что полная энергия системы может быть вычислена как сумма энергий невзаимодействующих квазичастиц – элементарных возбуждений с волновыми векторами \mathbf{p} и дисперсионным соотношением, определяемым внешним полем и геометрией решётки:

$$E = \sum_p \omega_p n_p, \quad (4.58)$$

$$\omega_p = \omega_0 + 2JSZ(1 - \gamma_p),$$

где n_p – число возбуждений с данным волновым вектором \mathbf{p} . Эти элементарные возбуждения называются *спиновыми волнами*, или *магнонами*. Они представляют собой квазичастицы, независимо распространяющиеся по кристаллу, и проявляются в согласованной картине прецессии магнитных моментов отдельных ионов (рис. 22, а). Можно сказать, что в объёме кристалла реализуется своеобразный идеальный бозе-газ квазичастиц.

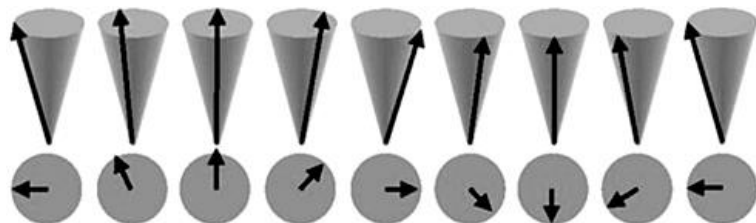
В более общем случае, учитывающем все парные взаимодействия в решётке, в энергию спиновых волн входит Фурье-образ обменного взаимодействия, зависящего от расстояния:

$$\begin{aligned} \omega_p &= \omega_0 + 2S(J_0 - J_p), \\ J_p &= \sum_{j,k} J(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k) e^{-ip \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)}. \end{aligned} \quad (4.59)$$

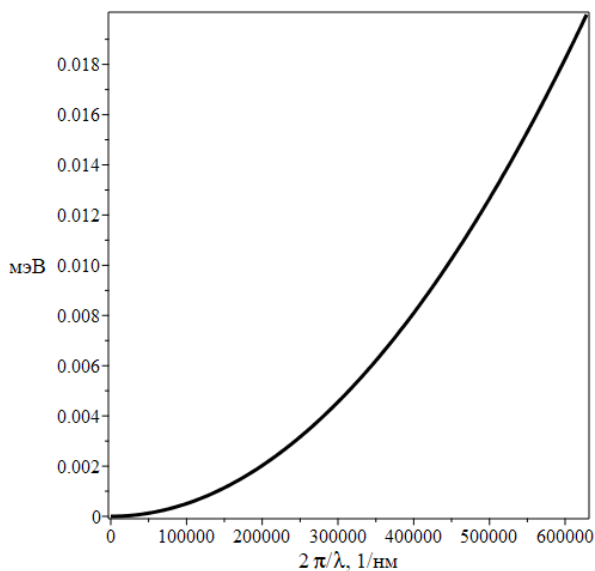
При малых \mathbf{p} экспонента в (4.54) раскладывается в ряд Маклорена, что даёт квадратичный закон дисперсии (рис 22, б). Например, для простой кубической решётки ($Z = 6$):

$$\begin{aligned} \gamma_p &= \frac{1}{3}(\cos p_x a_0 + \cos p_y a_0 + \cos p_z a_0), \\ \gamma_{p \rightarrow 0} &\approx 1 - \frac{p^2 a_0^2}{6}, \\ \omega_{p \rightarrow 0} &\approx \omega_0 + Dp^2, \quad D = 2JSa_0^2, \end{aligned} \quad (4.60)$$

где a_0 – постоянная решётки. Линейные слагаемые в разложении взаимоуничтожаются ввиду того, что каждому значению δ соответствует другой ион с координатами $-\delta$. Для железитриевого гранта $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ $D \approx 0.8 \cdot 10^{-28}$ эрг/см² [7].



(а)



(б)

Рис. 22. Спиновые волны в ферромагнетике: а) – согласованная прецессия магнитных моментов; б) – дисперсионное соотношение в длинноволновой области при отсутствии внешнего поля для $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

Найденное дисперсионное соотношение позволяет вычислить макроскопические свойства ферромагнетика при низких температурах в приближении отсутствия взаимодействия между

спиновыми волнами. Поскольку они являются бозонами, то их числа заполнения удовлетворяют распределению (1.19). Средняя намагниченность материала даётся соотношением

$$\langle M^z \rangle = \gamma \langle S^z \rangle = \gamma (S - \langle n_j \rangle) = \gamma S - \frac{\gamma}{N} \sum_p \frac{1}{e^{\beta \omega_p} - 1}. \quad (4.61)$$

Сумма в этом выражении заменяется интегралом в пределах первой зоны Бриллюэна решётки:

$$\frac{1}{N} \sum_p f_B(\omega_p) \approx \frac{V}{N} \int \frac{dp}{(2\pi)^3} \frac{1}{e^{\beta \omega_p} - 1} \equiv I.$$

Полагая, что основной вклад в интеграл вносят магноны с наибольшей длиной волны, можно использовать изотропное дисперсионное соотношение и перейти к сферической системе координат. При этом можно устремить верхний предел к бесконечности, поскольку подынтегральная функция убывает экспоненциально. В пределе слабого внешнего поля $H_0 \rightarrow 0$ интеграл принимает вид

$$\begin{aligned} I &\approx \frac{4\pi V}{(2\pi)^3 N} \int_0^\infty \frac{dp p^2}{e^{\beta \omega_p} - 1} = \frac{4\pi V}{(2\pi)^3 N} \int_0^\infty \frac{dp p^2}{e^{\beta D p^2} - 1} = \\ &= \frac{4\pi V}{(2\pi)^3 N} \int_0^\infty \frac{dp p^2 e^{-\beta D p^2}}{1 - e^{-\beta D p^2}}. \end{aligned}$$

Для дальнейшего вычисления используется формула суммы бесконечно убывающей геометрической прогрессии:

$$I = \frac{4\pi V}{(2\pi)^3 N} \sum_{m=0}^{\infty} \int_0^\infty dp p^2 e^{-(m+1)\beta D p^2}.$$

Каждый из интегралов в ряду равен производной по параметру от интеграла Пуассона:

$$\int_0^\infty dp p^2 e^{-\alpha p^2} = \frac{d}{d\alpha} \int_0^\infty dp e^{-\alpha p^2} = \frac{d}{d\alpha} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = \frac{\pi^{1/2}}{4\alpha^{3/2}}.$$

Соответственно,

$$I = \frac{4\pi V}{(2\pi)^3 N} \frac{\pi^{1/2}}{4(\beta D)^{3/2}} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(m+1)^{3/2}} = \frac{V}{(2\pi)^3 N} \frac{\pi^{3/2} \zeta(3/2)}{(\beta D)^{3/2}},$$

где ζ – дзета-функция Римана. Таким образом, намагниченность с увеличением температуры отклоняется от насыщения как

$$\gamma S - \langle M^z \rangle = \frac{\gamma V}{(2\pi)^3 N} \frac{\pi^{3/2} \zeta(3/2)}{D^{3/2} \beta^{3/2}} \propto T^{3/2}. \quad (4.62)$$

Найденная зависимость известна под названием *закона Блоха*. Эксперименты подтверждают его выполнение с высокой точностью. Учёт взаимодействия спиновых волн собой приведёт к тому, что в дисперсионном соотношении возникнут слагаемые, пропорциональные следующим чётным степеням волнового вектора: p^4 , p^6 и т.д. Они дадут вклады в намагниченность, пропорциональные $T^{5/2}$, $T^{7/2}$ и т.д. При отсутствии спиновых волн намагниченность вблизи абсолютного нуля изменялась бы по экспоненциальному закону.

Спиновые волны вносят также вклад в теплоёмкость системы. Он может быть вычислен как производная по температуре от полной энергии газа магнонов:

$$C_{sw} = \frac{\partial}{\partial T} \sum_p \frac{\omega_p}{e^{\beta\omega_p} - 1} \propto T^{3/2}. \quad (4.63)$$

Опуская подробные вычисления, выполнение которых аналогично расчёту намагниченности, укажем, что теплоёмкость при низких температурах определяется законом «3/2» (рис. 23).

Кроме того, существует экспериментальная техника, которая позволяет непосредственно воспроизвести структуру спектра квазичастиц – неупругое рассеяние нейтронов. При облучении исследуемого образца пучком нейтронов низкой энергии (порядка единиц и десятков эВ). Распределение рассеянных нейтронов по импульсам и энергиям позволяет восстановить энергетический спектр частиц и квазичастиц, с которыми они провзаимодействовали (рис. 24). Этот метод нашёл широкое применение в современном материаловедении и физике конденсированного состояния, т.к. позволяет анализировать энергетические спектры фононов, коллективных возбуждений в жидкостях и плотных газах, бозе-конденсате.

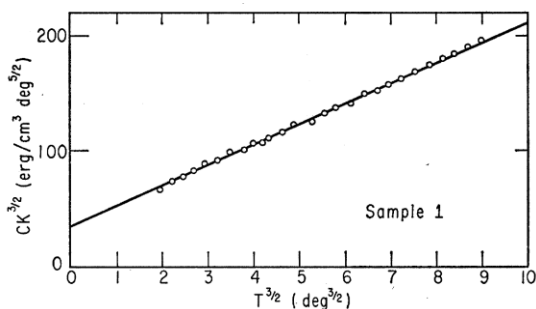


Рис. 23. Экспериментальная зависимость теплоёмкости железиттриевого граната от температуры¹⁸. Полная теплоёмкость включает спин-волновой и дебаевский вклады: $C = aT^{3/2} + bT^3$. Изображена зависимость $CT^{-3/2}(T^{3/2})$; наклон графика определяет параметр b , точка пересечения с вертикальной осью при $T = 0$ – параметр a

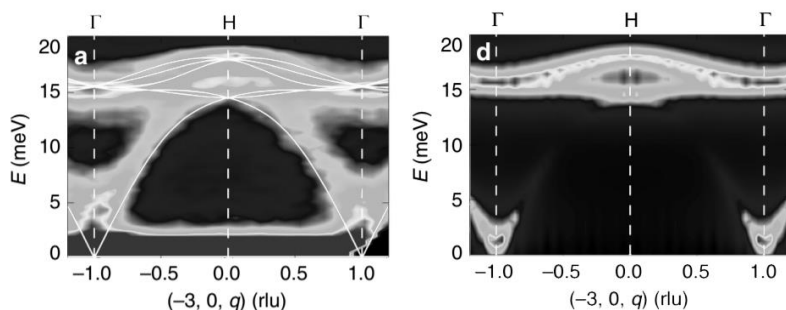


Рис. 24. Экспериментальная картина рассеяния медленных нейтронов (слева) и расчёт энергетического спектра невзаимодействующих спиновых волн (справа) для соединения Cu_3TeO_6 ¹⁹

¹⁸ Shinozaki S. S. Specific heat of yttrium iron garnet from 1.5° to 4.5° K // Physical Review. – 1961. – V. 122. – N. 2. – P. 388–389. DOI: 10.1103/PhysRev.122.388

¹⁹ Bao S., Wang J., Wang W. et al. Discovery of coexisting Dirac and triply degenerate magnons in a three-dimensional antiferromagnet // Nature Communications. – 2018. – V. 9, 2591. DOI: 10.1038/s41467-018-05054-2

4.5. Спиновые волны в антиферромагнетиках

Метод спиновых волн применим не только к ферромагнетикам. С его помощью успешно описываются свойства и более сложных систем – антиферромагнетиков, неидеальных кристаллов, может быть реализован учёт дипольного взаимодействия.

Рассмотрим однородный одноосный антиферромагнетик. В основном состоянии он не имеет намагниченности, однако магнитные моменты упорядочены вдоль направления естественной анизотропии кристалла. Соседние магнитные моменты ориентируются в противоположные стороны, и антиферромагнетик удобно описывать как две вложенные друг в друга решётки (обозначим их буквами А и В) с однородным упорядочением спинов. Его гамильтониан может быть представлен в виде

$$\hat{H} = |J| \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \gamma \sum_i S_j^z H_j^A, \quad (4.64)$$

где обменный интеграл для пары ближайших соседей $J < 0$ (эти атомы относятся к разным подрешёткам), поле $H_j^A = \sigma_j H^A$ – поле, описывающее влияние анизотропии кристалла, параметр σ_j равен +1 для узла на подрешётке А (магнитные моменты ионов, которые входят в неё, направлены вдоль поля H^A), и –1 – на В (здесь ионы ориентируются против поля анизотропии). Поле анизотропии при необходимости можно быть дополнить внешним магнитным полем, которое будет одинаковым для обеих подрешёток.

Введём операторы рождения-уничтожения спиновых отклонений в представлении Холстейна–Примакова с учётом структуры материала:

$$\begin{aligned} S_j^+ &\approx \sqrt{2S} a_j, & S_j^- &\approx \sqrt{2S} a_j^\dagger, & j \in A, \\ S_j^+ &\approx \sqrt{2S} a_j^\dagger, & S_j^- &\approx \sqrt{2S} a_j, & j \in B. \end{aligned} \quad (4.65)$$

Декартовы компоненты спинового момента примут вид

$$\begin{aligned} S_j^x &\approx \sqrt{2S} \frac{a_j + a_j^\dagger}{2}, & S_j^y &\approx \sqrt{2S} \frac{a_j - a_j^\dagger}{2i} \sigma_j, \\ S_j^z &= \sigma_j (S - a_j^\dagger a_j). \end{aligned} \quad (4.66)$$

Преобразуем гамильтониан (4.64). Поскольку для обменного взаимодействия в нём принято приближение только ближайших соседей, операторы спинов в первом слагаемом обязательно будут относиться к различным подрешёткам:

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_j \cdot \mathbf{S}_k &= S_j^z S_k^z + S_j^x S_k^x + S_j^y S_k^y \approx \\ &\approx \sigma_j \sigma_k (S - a_j^\dagger a_j)(S - a_k^\dagger a_k) + \\ &+ \frac{S}{2}(a_j + a_j^\dagger)(a_k + a_k^\dagger) - \frac{S}{2}\sigma_j \sigma_k (a_j - a_j^\dagger)(a_k - a_k^\dagger). \end{aligned} \quad (4.67)$$

После раскрытия скобок и приведения подобных слагаемых, скалярное произведение с учётом только билинейных членов примет вид:

$$\mathbf{S}_j \cdot \mathbf{S}_k \approx -S^2 + S(a_j^\dagger a_j + a_k^\dagger a_k + a_j a_k + a_j^\dagger a_k^\dagger). \quad (4.68)$$

Соответственно, гамильтониан антиферромагнетика в приближении идеального газа спиновых волн равен

$$\begin{aligned} \hat{H} &= E_0 + (\gamma H^A + 2S|J|Z) \sum_i a_i^\dagger a_i + \\ &+ S|J| \sum_{\langle i,j \rangle} (a_j^\dagger a_k^\dagger + a_j a_k), \\ E_0 &= -\gamma H^A N S - N Z |J| S^2. \end{aligned} \quad (4.69)$$

На обратной решётке:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \sum_p \left[(\gamma H^A + 2S|J|Z) a_p^\dagger a_p + \right. \\ &\left. + S|J|Z \gamma_p (a_p^\dagger a_{-p}^\dagger + a_p a_{-p}) \right]. \end{aligned} \quad (4.70)$$

Структура гамильтониана отвечает общему виду билинейной части в представлении чисел заполнения (1.39), поэтому к нему применимо преобразование Боголюбова (1.40), что после приведения к нормальной форме даёт энергетический спектр магнонов в антиферромагнетике:

$$\hat{H} = \sum_p \omega_p \left(b_p^\dagger b_p + \frac{1}{2} \right),$$

$$\omega_p = \left(A_p^2 - |B_p|^2 \right)^{1/2}, \quad (4.71)$$

$$A_p = \left(\gamma H^A + 2S|J|Z \right), \quad B_p = 2S|J|Z\gamma_p.$$

Энергию антиферромагнитной спиновой волны можно переписать, выделив обменный и анизотропный вклад:

$$\omega_p = \left((\varepsilon_A + \varepsilon_J)^2 - \varepsilon_J^2 \gamma_p^2 \right)^{1/2}, \quad (4.72)$$

$$\varepsilon_A = \gamma H^A, \quad \varepsilon_J = 2S|J|Z.$$

При $p \rightarrow 0$, как и в предыдущем случае, параметр γ_p зависит от волнового вектора по квадратичному закону, для простой кубической решётки:

$$\gamma_{p \rightarrow 0} \approx 1 - \frac{p^2 a_0^2}{6}.$$

Если энергия анизотропии ε_A равна нулю, то реализуется линейный закон дисперсии магнонов:

$$\omega_p = \varepsilon_J \left(1 - \gamma_p^2 \right)^{1/2} \approx \frac{\varepsilon_J}{\sqrt{3}} p a_0. \quad (4.73)$$

При малом, но ненулевом поле анизотропии дисперсионное соотношение становится квадратичным:

$$\omega_p \approx \left(2\varepsilon_A \varepsilon_J + \varepsilon_J^2 (1 - \gamma_p^2) \right)^{1/2} \approx$$

$$\approx \left(2\varepsilon_A \varepsilon_J \right)^{1/2} \left(1 + \frac{\varepsilon_J}{\varepsilon_A} \frac{p^2 a_0^2}{12} \right). \quad (4.74)$$

Кроме того, в спектре возникает энергетическая щель – энергия магнонов с самыми большими длинами волн не равна нулю, в отличие от, например, спиновых волн в ферромагнитном кристалле при отсутствии внешнего поля (рис. 25).

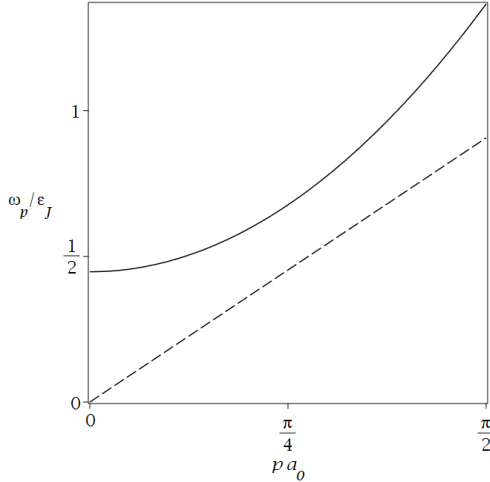


Рис. 25. Длинноволновая асимптотика дисперсионного соотношения спиновых волн в изотропном (штриховая линия) и слабо анизотропном (сплошная линия) антиферромагнетике, $\varepsilon_A = \varepsilon_J/10$

Для вычисления термодинамических величин антиферромагнитного кристалла требуется найти среднее значение спинового отклонения на узлах решётки. Важно отметить, что, поскольку гамильтониан (4.70) не является диагональным, введённые изначально операторы спиновых отклонений и соответствующие им базисные векторы представления чисел заполнения не являются собственными.

Применим преобразование Боголюбова в более конкретизированном виде:

$$\begin{aligned} a_p &= \text{ch } u(\mathbf{p}) b_p + \text{sh } u(\mathbf{p}) b_{-p}^\dagger, \\ a_p^\dagger &= \text{ch } u(\mathbf{p}) b_p^\dagger + \text{sh } u(\mathbf{p}) b_{-p}, \end{aligned}$$

где $u(\mathbf{p})$ – четная функция, к среднему значению оператора спинового отклонения:

$$\begin{aligned} \sum_j \langle a_j^\dagger a_j \rangle &= \sum_p \langle a_p^\dagger a_p \rangle = \sum_p \left(\text{ch}^2 u(\mathbf{p}) \langle b_p^\dagger b_p \rangle + \right. \\ &\left. + \text{sh}^2 u(\mathbf{p}) \langle b_{-p} b_{-p}^\dagger \rangle + \text{ch } u(\mathbf{p}) \text{sh } u(\mathbf{p}) \left(\langle b_p^\dagger b_{-p}^\dagger \rangle + \langle b_p b_{-p} \rangle \right) \right). \end{aligned} \quad (4.75)$$

В приближении идеального газа среднее значение для каждой моды спиновых волн (фиксированного \mathbf{p}) не зависит от других. Кроме того, в силу ортогональности базисных векторов средние значения в последнем слагаемом будут равны нулю. Например, при $\mathbf{p} \neq 0$:

$$\begin{aligned} \langle b_p^\dagger b_{-p}^\dagger \rangle &= \langle b_p^\dagger \rangle \langle b_{-p}^\dagger \rangle, \\ \langle b_p^\dagger \rangle &= \text{Sp} \left\{ e^{-\beta \omega_p b_p^\dagger b_p} b_p^\dagger \right\} = \sum_p \langle n_p | e^{-\beta \omega_p N_p} b_p^\dagger | n_p \rangle = \\ &= \sum_p e^{-\beta \omega_p N_p} \sqrt{n_p + 1} \langle n_p | n_p + 1 \rangle = 0. \end{aligned}$$

Аналогичные вычисления можно проделать в случае $\mathbf{p} = 0$, а также для слагаемого $\langle b_p b_{-p} \rangle$. Далее в $\langle b_{-p} b_{-p}^\dagger \rangle$ выполняется замена $\mathbf{p} \rightarrow -\mathbf{p}$, и (4.75) после нормализации произведений операторов принимает вид

$$\sum_j \langle a_j^\dagger a_j \rangle = \sum_p \left[(\text{ch}^2 u(\mathbf{p}) + \text{sh}^2 u(\mathbf{p})) \langle b_p^\dagger b_p \rangle + \text{sh}^2 u(\mathbf{p}) \right].$$

Используем соотношения (1.49):

$$\text{ch}^2 u(\mathbf{p}) + \text{sh}^2 u(\mathbf{p}) = \frac{A_p}{\omega_p} = \frac{(\varepsilon_A + \varepsilon_J)}{\omega_p}. \quad (4.76)$$

Таким образом, наблюдаемое среднее спиновое отклонение в антиферромагнитной решётке равно:

$$\sum_j \langle a_j^\dagger a_j \rangle = \sum_p \left[\frac{(\varepsilon_A + \varepsilon_J)}{\omega_p} \langle b_p^\dagger b_p \rangle + \frac{\varepsilon_A + \varepsilon_J - \omega_p}{2\omega_p} \right]. \quad (4.77)$$

Операторы b описывают рождение и уничтожение независимых магнонов, которые являются нормальными модами колебаний. В пределе низких температур число магнонов в силу распределения Бозе–Эйнштейна стремится к нулю, однако, как следует из полученного выражения, среднее значение спинового отклонения в антиферромагнетике в общем случае всегда остаётся ненулевым:

$$\sum_j \left\langle a_j^\dagger a_j \right\rangle \Big|_{T \rightarrow 0} = \sum_p \left[\frac{\varepsilon_A + \varepsilon_J}{2\omega_p} - \frac{1}{2} \right] \neq 0.$$

Это означает, что состояние с дальним порядком, когда в обеих подрешётках магнитные моменты в точности выстроены по и против поля анизотропии (или внешнего поля), не является основным. В действительности антиферромагнетик в основном состоянии оказывается устроен сложнее, и в кристалле может реализоваться неоднородная картина ориентации магнитных моментов, вплоть до полного исчезновения дальнего порядка.

Намагниченность при температуре, отличной от нуля, определяется разностью средних спиновых отклонений:

$$\begin{aligned} \langle \Delta M^z \rangle &= \gamma \left(\sum_j \langle a_j^\dagger a_j \rangle - \sum_j \langle a_j^\dagger a_j \rangle \right) \Big|_{T \rightarrow 0} = \\ &= \gamma \sum_p \frac{(\varepsilon_A + \varepsilon_J)}{\omega_p} \langle b_p^\dagger b_p \rangle = \gamma (\varepsilon_A + \varepsilon_J) \sum_p \frac{1}{\omega_p (e^{\beta\omega_p} - 1)}. \end{aligned} \quad (4.78)$$

В пределе $T \ll \omega_0 = (2\varepsilon_A \varepsilon_J)^{1/2}$ справедливо $e^{\beta\omega_p} \approx e^{\beta\omega_0}$, и поэтому намагниченность изменяется по экспоненциальному закону:

$$\langle \Delta M^z \rangle \propto \sum_p \frac{1}{\omega_p (e^{\beta\omega_0} - 1)} \propto e^{-\beta\omega_0}. \quad (4.79)$$

В противоположном предельном случае $T \gg \omega_0$ для линейного закона дисперсии (4.73) выполняется

$$\sum_p \frac{1}{\frac{\varepsilon_J}{\sqrt{3}} p a_0 \left(e^{\beta \frac{\varepsilon_J}{\sqrt{3}} p a_0} - 1 \right)} \approx \frac{4\pi V}{(2\pi)^3} \int_0^\infty \frac{dp p^2}{\frac{\varepsilon_J}{\sqrt{3}} p a_0 \left(e^{\beta \frac{\varepsilon_J}{\sqrt{3}} p a_0} - 1 \right)}. \quad (4.80)$$

Вычисление интеграла производится с помощью замены переменной, например, $\xi = \varepsilon_J p a_0 / \sqrt{3}$. Образующийся после замены интеграл вычисляется путём перехода к сумме геометрической прогрессии (см. п. 5.3). Он равен $\zeta(2) = \pi^2/6$, что даёт

$$\begin{aligned}
\langle \Delta M^z \rangle &\approx \frac{3^{3/2} \gamma (\varepsilon_A + \varepsilon_J)}{(\varepsilon_J a_0)^3} \frac{4\pi V}{(2\pi)^3} \int_0^\infty \frac{d\xi \xi}{e^{\beta\xi} - 1} = \\
&= \frac{3^{3/2} \gamma (\varepsilon_A + \varepsilon_J)}{(\varepsilon_J a_0)^3} \frac{4\pi V}{(2\pi)^3} \frac{\pi^2}{6\beta^2} \propto T^2.
\end{aligned}
\tag{4.81}$$

Наконец, зависимость теплоёмкости от температуры определяется, как и ранее, величиной

$$C_{SW} = \frac{\partial}{\partial T} \sum_p \frac{\omega_p}{e^{\beta\omega_p} - 1}.$$

В отмеченных выше предельных случаях:

$$\begin{aligned}
T \ll \omega_0 : C_{SW} &\propto e^{-\beta\omega_0}, \\
T \gg \omega_0 : C_{SW} &\propto T^3.
\end{aligned}
\tag{4.82}$$

Полученные результаты также находят успешное подтверждение в экспериментах (рис. 26).

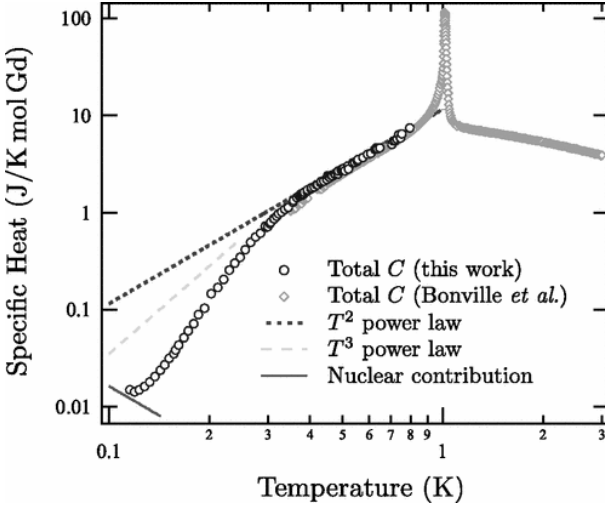


Рис. 26. Экспериментальная зависимость теплоёмкости антиферромагнетика $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ от температуры²⁰

²⁰ Quilliam J.A., Ross K.A., Del Maestro A.G., et al. Evidence for gapped spin-wave excitations in the frustrated $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ pyrochlore antiferromag-

4.6. Дипольное взаимодействие

Преобладание обменного взаимодействия характерно далеко не для всех веществ. Оно также чрезвычайно быстро убывает с расстоянием, и поэтому практически не влияет на свойства разбавленных растворов ионов с ферромагнитными или антиферромагнитными свойствами. Однако наряду с обменным в системах, ионы которых обладают собственными магнитными моментами, за счёт перекрытия создаваемых ими магнитных полей реализуется парное диполь-дипольное взаимодействие. Энергия взаимодействия двух частиц со спинами S_1 и S_2 равна

$$E_{dd} = \gamma_1 \gamma_2 \left(\frac{S_1 \cdot S_2}{r_{12}^3} - \frac{3(S_1 \cdot r_{12})(S_2 \cdot r_{12})}{r_{12}^5} \right), \quad (4.83)$$

где r_{12} – радиус-вектор, соединяющий частицы, γ_j – их гиромагнитные отношения.

В отличие от обменного взаимодействия, дипольное убывает с расстоянием медленнее, по кубическому закону. Кроме того, оно зависит не только от взаимной ориентации магнитных моментов, но и от ориентации их относительно радиус-вектора между взаимодействующими ионами. С другой стороны, энергия дипольного взаимодействия очень мала, её типичное значение равно μ^2/a_0^3 , или порядка 0.1 мэВ. Напряжённость эффективного магнитного поля, создаваемое одним из атомов молекулы водорода в месте расположения второго, составляет величину около 7 эрстед. В то же время оценка среднего молекулярного поля для железа даёт величину около $2 \cdot 10^7$ эрстед. Такая величина обусловлена связью обменного взаимодействия с кулоновскими силами, действующими на электроны внутри атома или кристаллической решётки. Характерные значения обменной энергии составляют единицы и десятки эВ.

Несмотря на малую величину, которой во многих случаях можно пренебречь, дипольное взаимодействие существенно для магнитных моментов атомных ядер. Ядерный магнитный резонанс, ставший мощным инструментом анализа структуры хими-

ческих соединений и надёжным средством медицинской диагностики, основан на взаимодействии ядерных магнитных моментов с внешним полем. Размытие (уширение) резонансных линий и проявление дополнительных резонансных пиков в спектрах исследуемых объектов связано в первую очередь с дипольным взаимодействием между отдельными ядрами, а также влиянием ближайших атомов.

Известны также вещества и структуры на основе ферромагнетиков, в которых величина обменного взаимодействия достаточно мала, чтобы существенными стали дипольные эффекты. В частности, многие оксиды переходных металлов с низкой температурой Кюри имеют характерную обменную энергию порядка $1 \div 10$ мэВ, и дипольные эффекты уже становятся выраженными на этом фоне. С другой стороны, существуют т.н. суперпарамагнитные системы – ансамбли наночастиц ферромагнетиков, настолько малых, что они не разбиваются на отдельные домены. Каждая наночастица обладает большим магнитным моментом, т.к. содержит $10^6 \div 10^9$ атомов, и взаимодействует с окружением посредством дипольного поля.

Таким образом, учёт дипольных эффектов тоже важен при описании большого количества веществ. Дипольное взаимодействие влияет на энергетический спектр спиновых волн в ферромагнетиках. Кроме того, есть ряд теоретических работ, где показано, что в системе атомных ядер с чисто дипольным взаимодействием возможно возникновение спиновых волн при достаточно низких температурах или в сильных полях. Поэтому далее кратко рассмотрено применение формализма Холстейна–Примакова к таким системам.

Рассмотрим парамагнитный кристалл с дипольным взаимодействием, помещённый в постоянное поле при низкой температуре, достаточной, чтобы средняя энергия тепловых флуктуаций была меньше характерной энергии взаимодействия. Соответственно, гамильтониан будет включать энергию Зеемана и дипольную компоненту (4.83), которую удобно переписать в тензорном виде:

$$\hat{H} = -\gamma H_0 \sum_j S_j^z - \frac{\gamma^2}{2} \sum_{j \neq k} D_{jk}^{\alpha\beta} S_j^\alpha S_k^\beta, \quad (4.84)$$

$$D_{jk}^{\alpha\beta} = \frac{\delta_{\alpha\beta}}{r_{jk}^3} - \frac{3r_{jk}^\alpha r_{jk}^\beta}{r_{jk}^5}, \quad \alpha, \beta = x, y, z,$$

по индексам, обозначенным греческими буквами, также подразумевается суммирование. Множитель $1/2$ учитывает парный характер взаимодействия.

С использованием циклических компонент оператора спина (4.43) в дипольном взаимодействии выделяются т.н. секулярная и несекулярная части. Коммутатор секулярной части с оператором энергии Зеемана равен нулю, тогда как несекулярная часть не коммутирует с ним. Эта особенность в значительной степени определяет величину их вкладов в общую динамику системы магнитных моментов. Воспользуемся часто используемым представлением структуры гамильтониана [13] в приближении взаимодействия ближайших соседей:

$$\hat{H} = -\gamma H_0 \sum_j S_j^z - \frac{\gamma^2}{2a_0^3} \sum_{\langle j,k \rangle} (A + B + C + D + E + F),$$

$$A = (1 - 3 \cos^2 \theta_{jk}) S_j^z S_k^z,$$

$$B = -\frac{1}{4} (1 - 3 \cos^2 \theta_{jk}) (S_j^+ S_k^- + S_j^- S_k^+),$$

$$C = -\frac{3}{2} \sin \theta_{jk} \cos \theta_{jk} e^{-i\varphi_{jk}} (S_j^+ S_k^z + S_j^z S_k^+), \quad (4.85)$$

$$D = -\frac{3}{2} \sin \theta_{jk} \cos \theta_{jk} e^{i\varphi_{jk}} (S_j^- S_k^z + S_j^z S_k^-),$$

$$E = -\frac{3}{4} \sin^2 \theta_{jk} e^{-2i\varphi_{jk}} S_j^+ S_k^+,$$

$$F = -\frac{3}{4} \sin^2 \theta_{jk} e^{2i\varphi_{jk}} S_j^- S_k^-,$$

где углы θ_{jk} , φ_{jk} – соответственно, полярный и азимутальный угол, отвечающие относительно расположению магнитных моментов в узлах j и k в сферической системе координат. В се-

кулярную часть дипольного взаимодействия входят только слагаемые A и B , не зависящие от угла φ_{jk} , а все остальные формируют несекулярную часть оператора.

При наблюдении ядерного магнитного резонанса наиболее мощный отклик системы реализуется вблизи ларморовской частоты благодаря влиянию секулярной компоненты. Оператор A является диагональным, и не изменяет собственный вектор пары S_j и S_k . Оператор B таковым не является, однако его действие не приводит к переходу системы в состояние с другой энергией. Несекулярные операторы вызывают переходы в состояния с изменением энергии, и благодаря им в спектре возникают пики вблизи нулевой и удвоенной ларморовской частоты, амплитуда которых на несколько порядков меньше главного резонанса. Поэтому во многих случаях ими пренебрегают.

Применяя к (4.85) преобразование Холстейна–Примакова, после перехода в обратную решётку получим спин-волновой гамильтониан:

$$\begin{aligned} \hat{H} &\approx E_0 + \omega_0 \sum_k \left(1 - p_d \left(1 + \frac{\gamma_k + \gamma_{-k}}{2} \right) \right) a_k^\dagger a_k + \\ &+ p_d \omega_0 \sum_k \left(\lambda_{k,-2\varphi} a_k a_{-k} + \lambda_{-k,2\varphi} a_k^\dagger a_{-k}^\dagger \right), \quad (4.86) \\ E_0 &= -\omega_0 NS \left(1 + \frac{p_d}{2} \right), \quad \lambda_{k,-2\varphi} = \frac{1}{Z} \sum_{\delta} e^{ip \cdot \delta - 2i\varphi_{\delta}}, \end{aligned}$$

здесь введён параметр $p_d = SZ\gamma^2/a_0^3\omega_0$, характеризующий отношении энергии взаимодействия момента в решётке с Z соседями к его зеемановской энергии. Типичные значения p_d для физических систем – порядка $10^{-3} \div 10^{-4}$.

Полученный гамильтониан является билинейной формой и допускает применение преобразования Боголюбова, что позволяет найти дисперсионное соотношение дипольных спиновых волн:

$$\omega_k = \omega_0 \left(\left(1 - p_d \left(1 + \frac{\gamma_k + \gamma_{-k}}{2} \right) \right)^2 - 4p_d^2 |\lambda_{k,-2\varphi}|^2 \right)^{1/2}. \quad (4.87)$$

Видно, что все их собственные частоты сосредоточены вблизи ω_0 , а максимальное отклонение от ларморовской имеет величину порядка p_d . Этот результат согласуется с известными сведениями из ЯМР спектроскопии – наблюдаемое в экспериментах уширение спектральных линий пропорционально интенсивности дипольного взаимодействия.

Дальнейшее вычисление макроскопических свойств кристалла выполняется аналогично расчёту намагниченности и теплоёмкости магнитоупорядоченных систем. В частности, на двумерной кристаллической решётке в длинноволновом пределе реализуются экспоненциальные зависимости²¹:

$$\gamma S - \langle M^z \rangle \propto \frac{T}{p_d} e^{-1/T}, \quad C \propto \frac{1}{p_d T} e^{-1/T}. \quad (4.88)$$

При описании ферромагнетика или антиферромагнетика учёт дипольного взаимодействия приводит к некоторым изменениям энергетического спектра, однако в целом не оказывает существенного влияния на равновесные свойства материала.

В целом спин-волновой подход эффективен при описании различных систем, и обладает высокой степенью универсальности, как и остальные методы, основанные на вторичном квантовании. Его можно легко распространить на анизотропные магнетики, описываемые XXZ-моделью, более сложные геликоидальные структуры и др. Доступно описание не только статических равновесных свойств, но и динамической восприимчивости, отклика на внешние поля. Структура спин-волнового гамильтониана позволяет также значительно упростить проведение таких расчётов. Наконец, учёт слагаемых высших степеней, содержащих три, четыре и более операторов рождения и уничтожения спиновых отклонений, даёт возможность расчёта взаимодействия спиновых волн и оценки их времени жизни в кристаллической решётке.

²¹ Tsiberkin K.B. Collective spin excitations in 2D paramagnet with dipole interaction // European Physical Journal B. – 2016. – V. 89, 54. DOI: 10.1140/epjb/e2016-60964-2

5. ЗАДАЧИ И УПРАЖНЕНИЯ

В этом разделе собраны дополнительные задания ко всем разделам пособия. Большинство заданий допускают аналитическое решение. Ряд заданий, однако, требует использования численных методов для решения нелинейных алгебраических уравнений, или программных пакетов символьных вычислений.

1. Доказать перестановочное соотношение (1.6).
2. Найти энергетический спектр для двумерного гармонического осциллятора с гамильтонианом

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{m\omega_{jk}x_jx_k}{2}, \quad \hat{p} = -i\hbar \left\{ \frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y} \right\}.$$

3. Нормализовать произведения бозевских операторов:
а) $b^\dagger bb^\dagger$; б) bbb^\dagger ; в) $b^\dagger bb^\dagger b$; г) $b^\dagger bbb^\dagger$.
4. Нормализовать произведения из предыдущего задания, полагая операторы фермиевскими.
5. Проверить выполнение соотношений (1.41), (1.51).
6. Выполнить диагонализацию билинейного гамильтониана (1.39) для фермиевских операторов. *Указание:* использовать соотношение $[AB, C] = A\{B, C\} - \{A, C\}B$.
7. Найти базисные векторы обратной решётки для:
а) простой кубической решётки;
б) объёмно-центрированного кубического кристалла;
в) гранецентрированного кубического кристалла.
8. Получить зависимость ширины первой запрещённой зоны модели Кронига–Пенни от параметра потенциала u .
9. Построить дисперсионное соотношение для электронов в приближении сильной связи:
а) на двумерной треугольной решётке;
б) в кубическом объёмно-центрированном кристалле.
10. Рассчитать спектр электронов в графене в модели сильной связи. *Указание:* гексагональная решётка разбивается на две подрешётки A и B (рис. 27, а); ближайшие соседи любого узла – три узла второй подрешётки.

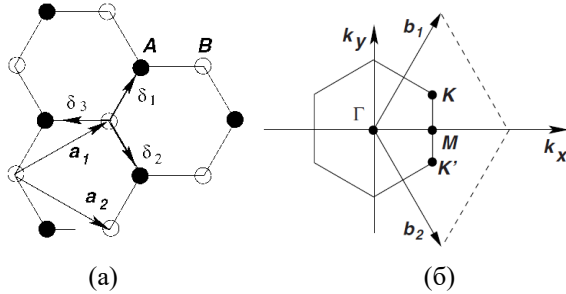


Рис. 27. Структура графена: а) – кристаллическая решётка графена; б) – первая зона Бриллюэна

Гамильтониан графена в приближении ближайших соседей имеет следующий вид:

$$\hat{H} = -t \sum_{\langle j,k \rangle} (a_j^\dagger b_k + b_k^\dagger a_j), \quad t \sim 2.7 \text{eV}.$$

Операторы a , b действуют на различных подрешётках и антикоммутируют между собой.

11. Построить разложение энергетического спектра электронов в графене в окрестности точек Дирака (нулей энергии, рис. 27, б): $\mathbf{K} = \{1, \pm 1/\sqrt{3}\} \cdot 2\pi/3a_0$.
12. Рассчитать поправки к спектру электронов в графене в окрестности точки Дирака, возникающие, если к каждому узлу решётки присоединить атом примеси с интегралом перехода t' .
13. Оценить температурную зависимость ширины запрещённой зоны модели Хаббарда в приближении среднего поля (2.58), считая, что система помещена в постоянное однородное магнитное поле H_0 . Населённость состояний с различной ориентацией спина задаётся распределением Ферми–Дирака.
14. Получить дисперсионное соотношение для бегущих волн в линейной цепочке с учётом взаимодействий с M ближайшими соседями.
15. Получить дисперсионное соотношение для бегущих волн в линейной цепочке с чередованием масс атомов m_1 и m_2 . Считать все взаимодействия одинаковыми.

16. Вычислить среднее число акустических фононов в решётке при низких температурах.
17. Найти температурную зависимость теплоёмкости акустических фононов в одномерной и двумерной системе.
18. Построить гамильтониан взаимодействия фононов, учитывая кубическое слагаемое в потенциальной энергии деформации решётки.
19. Оценить среднее число надконденсатных частиц в слабонеидеальном бозе-газе.
20. Определить зависимость ширины энергетической щели ротоннов от параметров потенциала (3.45).
21. Получить энергетический спектр элементарных возбуждений в бозе-газе, используя:

а) потенциал Юкавы: $U(r) = \alpha \frac{r_0}{r} e^{-r/r_0}$;

б) кусочно-постоянный потенциал:

$$U(r) = \begin{cases} \alpha, & r \leq r_0, & \alpha > 0, \\ -\beta, & r_0 < r < 5r_0, & \beta > 0, \\ 0, & r > 5r_0. \end{cases}$$

Указание: Фурье-образ сферически симметричной функции может быть вычислен как

$$U_q = 4\pi \int_0^{\infty} dr r \frac{\sin qr}{q} U(r).$$

22. Доказать справедливость разложения (3.62).
23. Вычислить матричные элементы (3.65).
24. Оценить среднее число возбуждённых куперовских пар в сверхпроводнике.
25. Найти уровни энергии и волновые функции пары электронов, связанных куперовским притяжением; энергия электронов лежит выше уровня Ферми; оператор притяжения задаётся как

$$\hat{V} = \begin{cases} -V, & \varepsilon_F < \frac{\hbar^2 k^2}{2m} < \varepsilon_F + \hbar\omega, \\ 0, & \text{в других случаях.} \end{cases}$$

26. Проверить соотношения (4.17) для матриц Паули.
27. Доказать (4.21), используя алгебру операторов Паули.
28. Показать равнозначность представлений оператора обменного взаимодействия (4.36) и (4.38).
29. Построить уравнения Гейзенберга для магнитных моментов в одномерной цепочке, связанных обменным взаимодействием с ближайшими соседями. Получить дисперсионное соотношение для спиновых волн.
30. Получить гамильтониан ферромагнитных спиновых волн, удерживая следующий по малости член в разложении операторов Холстейна–Примакова.
31. Используя результаты метода вторичного квантования, найти дисперсионные соотношения для ферромагнитных спиновых волн в:
 - а) квадратной двумерной решётке;
 - б) объёмно-центрированной кубической решётке.
32. Используя результаты метода вторичного квантования, найти дисперсионные соотношения для антиферромагнитных спиновых волн в:
 - а) линейной цепочке;
 - б) квадратной двумерной решётке.
33. Рассчитать температурную зависимость теплоёмкости для ферро- и антиферромагнитных спиновых волн в одномерной и двумерной системах.
34. Определить поправки к энергетическому спектру спиновых волн в простой кубической решётке, вызванные дипольным взаимодействием ближайших соседей.
35. Найти энергетический спектр ферромагнитных спиновых волн с учётом только их упругого рассеяния. Использовать приближение среднего поля.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Флюгге З. Задачи по квантовой механике. Т. 1. М.: Мир, 1974. 341 с.
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика: учеб. пособие для вузов: в 10 т. Т. III: Квантовая механика (нерелятивистская теория). М.: Физматлит, 2002. 808 с.
3. Блохинцев Д.И. Основы квантовой механики (5-е изд.) М.: Наука, 1976. 664 с.
4. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика: учеб. пособие для вузов: в 10 т. Т. IX: Статистическая физика (часть 2). Теория конденсированного состояния. М.: Физматлит, 2002. 496 с.
5. Уайт Р. Квантовая теория магнетизма. М.: Мир, 1985. 304 с.
6. Ахиезер А.И., Барьяхтар В.Г., Пелетминский С.В. Спиральные волны. М.: Наука, 1967. 368 с.
7. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 791 с.
8. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. Т. 1. М.: Мир, 1979. 458 с.
9. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. Т. 2. М.: Мир, 1979. 486 с.
10. Pavarini E., Koch E., Vollhardt D., Lichtenstein A. The LDA+DMFT approach to strongly correlated materials. Jülich, Germany: Forschungszentrum Jülich GmbH, 2011. 420 p.
11. Aoki H., Dresselhaus M.S. Physics of graphene. Cham, Switzerland: Springer, 2014. 350 p.
12. Вонсовский С.В. Магнетизм. М.: Наука, 1971. 1032 с.
13. Сликтер Ч. Основы теории магнитного резонанса. М.: Мир, 1981. 448 с.

Учебное издание

**Циберкин Кирилл Борисович
Кадыров Дальво Ибрагимович**

КООПЕРАТИВНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Учебное пособие

Редактор *Л.Л. Савенкова*
Корректор *Л.Л. Соболева*
Компьютерная верстка *К.Б. Циберкина*

Подписано в печать __.__.2020. Формат 60×84/16.
Усл. печ. л. 6,74. Тираж 50 экз. Заказ ____

Издательский центр
Пермского государственного
национального исследовательского университета.
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15