

Л. Э. ГУРЕВИЧ

ПРОБЛЕМА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОНОВ В МЕТАЛЛЕ

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 14 VI 1933)

Настоящая работа посвящена выяснению пределов применимости теории невзаимодействующих электронов. Выясняется, что эта теория верна с точностью до $\frac{kT}{\epsilon_0}$, т. е. в связи с вырождением электронов.

§ 1. Суммарный квазиимпульс. Из трансляционной симметрии (периодичности) решетки следует, что волновая функция системы электронов обладает свойством: $\psi(\vec{r}_1 + \vec{a}, \vec{r}_2 + \vec{a}, \dots) = e^{iN\vec{F}\vec{a}} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots)$, где \vec{a} — любой вектор решетки. Помножая на $e^{-i\vec{F}\vec{\Sigma}(\vec{r}_i + \vec{a})}$, имеем:

$$e^{-i\vec{F}\vec{\Sigma}(\vec{r}_i + \vec{a})} \psi(\vec{r}_1 + \vec{a}, \dots) = e^{-i\vec{F}\vec{\Sigma}\vec{r}_i} \psi(\vec{r}_1, \dots) = u_F(\vec{r}_1, \dots). \quad (1)$$

Функция u_F не меняется при смещении координат всех электронов на один и тот же вектор решетки, значит, она зависит периодически (с периодом решетки) от координат отдельных электронов и кроме того произвольным образом от расстояний между ними. Поэтому она имеет вид

$$u_F(\vec{r}_1, \dots) = \sum_{b_1, b_2, \dots} A_{F, b_1, b_2, \dots}(\vec{r}_{12}, \dots) e^{i\vec{\Sigma} \vec{b}_a \vec{r}_a},$$

где $\frac{1}{2\pi} \vec{b}_a$ — вектор обратной решетки. Коэффициенты A зависят неизвестным образом от своих аргументов. В случае невзаимодействующих электронов эта зависимость имеет вид $\sum_g B_{g_{12}, \dots} e^{i\vec{\Sigma} \vec{g}_{\alpha\beta} \vec{r}_{\alpha\beta}}$, где

B — постоянные. Для взаимодействующих электронов всегда можно выделить из коэффициентов A периодическую часть так, чтобы B были функциями, быстро — вероятно экспоненциально — спадающими с расстоянием. При этом $u_F = \sum_{b, g} B_{b, g} e^{i\vec{\Sigma}(\vec{g}_a + \vec{b}_a) \vec{r}_a}$, где

$$\sum \vec{g}_a = 0. \quad (2)$$

Подставляя это в (1), имеем:

$$\psi_F = \sum_{\varphi_1 \varphi_2 \dots} B_{\varphi_1 \varphi_2 \dots} e^{i\vec{\Sigma} \vec{\varphi}_a \vec{r}_a}, \quad (3)$$

где

$$\vec{\varphi}_a = \vec{F} + \vec{g}_a + \vec{b}_a = \vec{f}_a + \vec{b}_a. \quad (4)$$

При условии

$$-\frac{\pi}{d} \leq F \leq \frac{\pi}{d} \quad (5)$$

суммарный квазиимпульс \vec{F} определен однозначно в силу (2). Но так как (5) есть лишь условное ограничение, то любая физическая величина, например энергия, должна быть периодической функцией квазиимпульса с периодом \vec{b} . Так как энергия четна, то, представляя ее в виде ряда Фурье, имеем

$$E_F = \sum_a C_a \cos \vec{F} \vec{a}. \quad (6)$$

В случае отдельного электрона формула Блоха есть частный случай (6); но обычно эту формулу получают из теории возмущений, что неубедительно, так как «возмущение» (взаимодействие с решеткой) в действительности сильно. В нашем случае (6) имеет малое значение, так как энергетический спектр непрерывен и по другим переменным, характеризующим относительное движение электронов («гиперболические орбиты»). Кроме того физический смысл квазиимпульса \vec{F} невелик, так как из-за условия (5) он неаддитивен. Быстрое спадание коэффициентов B с расстоянием соответствует экранированию электронов ионами. Выбирая определенный вид (неоднозначных) функций B , можно определить их параметры из вариационного принципа; это даст результаты более точные, чем метод «самосогласованного поля» или метод Вигнера-Зейца.

§ 2. Пределы применимости теории невзаимодействующих электронов. Кинетические и ряд равновесных свойств проводников зависят не от всех проводящих электронов, а только от тех из них, которые находятся в зоне размытости кривой распределения Ферми. Но число этих электронов мало: они составляют лишь долю $\frac{kT}{\varepsilon_0}$ всех проводящих электронов. Вследствие этого среднее расстояние между ними больше постоянной решетки в отношении $\left(\frac{\varepsilon_0}{kT}\right)^{1/3}$; поэтому они заэкранированы друг от друга и их взаимодействие мало. Аналогично обстоит дело в кинетических явлениях. Если бы все электроны участвовали в проводимости, то по свойству кулоновских сил эффективное сечение для их столкновений ограничивалось бы только экранированием и было бы порядка сечения атомов $s \approx 10^{-16}$ см².

В действительности же это эффективное сечение, рассчитанное на все электроны, уменьшается в отношении $\left(\frac{kT}{\varepsilon_0}\right)^2$, так как партнеры столкновения и до и после него должны лежать в зоне размытости распределения Ферми. Поэтому время релаксации (время свободного пробега)

$$\tau \approx \frac{1}{nsv_0} \left(\frac{\varepsilon_0}{kT}\right)^2. \quad (7)$$

Вычисления Померанчука и Бэйбера и дали этот результат.

Так как зона размытости узка ($kT \ll \varepsilon_0$), то энергию электронов, как функцию абсолютного значения f его квазиимпульса, можно разложить в ряд и ограничиться лишь Δf^2 :

$$\varepsilon(f, \vartheta, \varphi) = \varepsilon_0(\vartheta, \varphi) + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial f}\right)_0 \Delta f + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial f^2}\right)_0 \Delta f^2, \quad (8)$$

где $\Delta f = f - f_0$, а f_0 есть абсолютное значение квазиимпульса, имеющего то же направление ϑ, φ , но соответствующего нулевой энергии $\varepsilon_0(\vartheta, \varphi)$ в этом направлении.

§ 3. Математическая формулировка. Удобнее исходить не из метода § 1, а из того, что волновая функция системы взаимодействующих электронов может быть разложена в ряд по функциям невзаимодействующих электронов $\psi_f = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{f}\vec{r}} u_f(\vec{r})$.

В этом выражении, которое проще всего получается методом § 1, u_f периодически по периоду решетки и следовательно $u_f = \sum_b D_{f,b} e^{i\vec{b}\vec{r}}$, так что $\psi_f = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_b D_{f,b} e^{i(\vec{f}+\vec{b})\vec{r}}$. Обозначая $\vec{f} + \vec{b} = \vec{\varphi}$, имеем для системы взаимодействующих электронов:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N^{1/2}}} \sum_{\varphi_1, \varphi_2, \dots} D_{\varphi_1, \varphi_2, \dots} e^{i \sum_a \varphi_a \vec{r}_a} \quad (9)$$

Сравнивая с (2) и (4), видим, что

$$\vec{F} = \frac{1}{N} \sum_a \vec{f}_a \quad (10)$$

В силу (2) и (3) можно утверждать, что суммирование в (9) ограничено условием (10).

Нормировка дает

$$\sum_{\varphi_1, \varphi_2, \dots} |D_{\varphi_1, \varphi_2, \dots}|^2 = 1 \quad (11)$$

Коэффициенты $D_{\varphi_1, \varphi_2, \dots}$ в силу принципа Паули не должны содержать более, чем 2 раза, каждое значение φ_a ; они антисимметричны относительно перестановки двух разных φ и φ' .

Уравнение Шредингера для кулоновских взаимодействий электронов с ионами и между собой имеет вид:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_a \Delta_a - e^2 \sum_{a, a'} \frac{1}{|\vec{r}_a - \vec{a}'|} + \frac{e^2}{2} \sum_{a, \beta} \frac{1}{r_{a\beta}} \right\} \psi = E\psi.$$

Подставим сюда (9), заменим φ на φ' , помножим на $e^{-i \sum_a \varphi'_a \vec{r}_a}$ и проинтегрируем по объему кристалла. Получим

$$D_{\varphi} E = \left(\sum_a \frac{\hbar^2 \varphi_a^2}{2m} \right) D_{\varphi} - \frac{e^2}{V} \sum_{a, a', \varphi'_a} D_{\varphi'_a} \int e^{i(\varphi'_a - \varphi_a) r_a} \frac{dr_a}{|r_a - a|} + \\ + \frac{e^2}{2V^2} \sum_{\alpha\beta\varphi'_\alpha\varphi'_\beta} D_{\varphi'_\alpha\varphi'_\beta} \int e^{i[(\varphi'_\alpha - \varphi_\alpha) r_\alpha + (\varphi'_\beta - \varphi_\beta) r_\beta]} \frac{dr_\alpha dr_\beta}{r_{\alpha\beta}}.$$

Здесь $D_{\varphi'_\alpha}$ есть коэффициент, отличающийся от $[D_{\varphi} = D_{\varphi_1, \varphi_2, \dots}]$ только значением φ'_α , а $D_{\varphi'_\alpha\varphi'_\beta}$ отличается значениями φ'_α и φ'_β . В первом интеграле введем переменную $\vec{r}_a - \vec{a} = \vec{r}$ и, принимая во внимание, что $\sum_a e^{i(\varphi'_\alpha - \varphi_\alpha) a} = N$, если $\varphi'_\alpha - \varphi_\alpha = \vec{b}$ и равно 0 в остальных случаях,

получим $N \sum_{a,b} D_{\varphi_{a+b}} \int e^{ibr} \frac{dr}{r}$. Введем «множитель экранирования» $e^{-\gamma|r|}$, проинтегрируем и положим $\gamma=0$. Тогда второй член даст $-\frac{4\pi e^2 N}{V} \sum_{a,b} \frac{D_{\varphi_{a+b}}}{b^2}$. В третьем члене интегрирование по координатам центра инерции частиц α и β даст $V\delta(\varphi'_\alpha + \varphi'_\beta - \varphi_\alpha - \varphi_\beta)$; вводя опять $e^{-\gamma|r|}$ и интегрируя, получим при $\gamma=0$: $\frac{2\pi e^2}{V} \sum_{\alpha,\beta,\varphi'_\alpha} \frac{D_{\varphi'_\alpha; \varphi_\beta + \varphi_\alpha - \varphi'_\alpha}}{(\varphi_\alpha - \varphi'_\alpha)^2}$. Окон-

чательно:

$$D_\varphi E = D_\varphi \sum_a \frac{\hbar^2 \varphi_a^2}{2m} - 4\pi e^2 n \sum_{a,b} \frac{D_{\varphi_{a+b}}}{b^2} + \frac{2\pi e^2}{V} \sum_{\alpha,\beta,\varphi'_\alpha} \frac{D_{\varphi'_\alpha; \varphi_\beta + \varphi_\alpha - \varphi'_\alpha}}{(\varphi_\alpha - \varphi'_\alpha)^2}. \quad (12)$$

Помножая (12) на D_φ^* и суммируя по всем $\varphi = \varphi_1, \varphi_2, \dots$, получим в силу (11):

$$E_F = \sum_{a,\varphi} \frac{\hbar^2 \varphi_a^2}{2m} |D_\varphi|^2 - 4\pi e^2 n \sum_{a,b,\varphi} \frac{D_\varphi^* D_{\varphi_{a+b}}}{b^2} + \frac{2\pi e^2}{V} \sum_{\alpha,\beta,\varphi,\varphi'_\alpha} \frac{D_\varphi^* D_{\varphi'_\alpha; \varphi_\beta + \varphi_\alpha - \varphi'_\alpha}}{(\varphi_\alpha - \varphi'_\alpha)^2}. \quad (13)$$

(12) и (13) сходятся, так как члены, соответствующие $\vec{b}=0$ и $\vec{\varphi}_\alpha = \vec{\varphi}'_\alpha$, вместе с кулоновской энергией взаимодействия ионов компенсируют друг друга. Отсюда и из соображений размерности ясно, что все три члена (13) одинакового порядка величины; первый $\sim \frac{\hbar^2}{md^3} N$, второй и третий $\sim e^2 n N d^2$, а эти величины близки друг к другу, так как их отношение $\frac{\hbar^2}{me^2 d} \cdot \frac{1}{nd^3} \approx 1$. Вычислим градиент энергии по квазиимпульсу \vec{F} :

$$\begin{aligned} \nabla_F E_F = & \sum_a \frac{\hbar^2 \varphi_a^2}{m} |D_\varphi|^2 + \sum \nabla_F D_\varphi \left\{ \sum \frac{\hbar^2 \varphi_a^2}{2m} D_\varphi - 4\pi e^2 n \sum \frac{D_{\varphi_{a+b}}}{b^2} + \right. \\ & \left. + \frac{2\pi e^2}{V} \sum \frac{D_{\varphi'_\alpha; \varphi_\beta + \varphi_\alpha - \varphi'_\alpha}}{(\varphi_\alpha - \varphi'_\alpha)^2} \right\} + \sum \nabla_F D_\varphi^* \left\{ \sum \frac{\hbar^2 \varphi_a^2}{2m} D_\varphi^* - 4\pi e^2 n \sum \frac{D_{\varphi_{a-b}}}{b^2} + \right. \\ & \left. + \frac{2\pi e^2}{V} \sum \frac{D_{\varphi'_\alpha; \varphi_\beta + \varphi_\alpha - \varphi'_\alpha}}{(\varphi_\alpha - \varphi'_\alpha)^2} \right\} = \sum \frac{\hbar^2 \varphi_a^2}{m} |D_\varphi|^2 + E_F \nabla_F \sum D_\varphi D_\varphi^*, \end{aligned}$$

так как вторая фигурная скобка в силу уравнения для ψ^* , аналогичного (12), равна $E_F D_\varphi^*$. Значит, по (11)

$$\frac{1}{\hbar} \nabla_F E_F = \vec{p}_F = m \sum \vec{v}_F = \frac{mV}{e} \vec{j}_F. \quad (14)$$

Отсюда в частности следует предположенное Блохом утверждение о том, что в неограниченной решетке низший электронный уровень соответствует отсутствию электронного тока. Можно показать, что это справедливо и при наличии магнитного поля и даже магнитных взаимодействий между электронами. Значит, спонтанные токи, если они существуют в сверхпроводниках, могут быть только поверхностными. При усилении этих токов увеличение «объемной» энергии (13) компенсирует уменьшение поверхностной энергии. На этом может быть основана теория сверхпроводимости, которую я оставляю до следующего сообщения.

§ 4. Теория невзаимодействующих электронов как первое приближение при малых возбуждениях. Пусть

некоторая совокупность коэффициентов $D_{\varphi_1\varphi_2\dots}$ в (9) соответствует минимуму энергии E_0 . В таком случае малому возбуждению электронов соответствует заметное изменение зависимости коэффициентов $D_{\varphi_1\varphi_2\dots}$ от малого числа аргументов φ_a . (Изменение же каждого коэффициента $D_{\varphi_1\varphi_2\dots}$ не мало, так как они удовлетворяют условию ортогональности $\sum D_{\varphi}^* D_{\varphi}' = 0$.)

Это следует просто из того, что взаимодействие между электронами—порядка их собственной энергии, поэтому теория невзаимодействующих электронов по порядку величины наверняка правильна (в теории же металлов нас интересует кроме порядков величин еще их температурная зависимость и симметрия). Если бы возбуждались все электроны, то энергия теплового возбуждения была бы порядка NkT , а из принципа Нернста следует, что она порядка $\frac{(NkT)^2}{E_0}$, значит, возбуждена лишь доля $\frac{NkT}{E_0}$ электронов.

Изменение энергии (13) при этом складывается из двух частей: изменений первого и второго членов, которые аддитивны, и изменения третьего члена. Последнее в свою очередь может быть разбито на две части: члены, содержащие изменения произведений $D_{\varphi}^* D_{\varphi}'_{\varphi_3+\varphi_a-\varphi'_a}$ с одним меняющимся значком φ_a ,—эти члены тоже аддитивны; и члены, содержащие изменения этих произведений с двумя меняющимися значками φ_a и φ_b ,—только эти члены и будут неаддитивны.

Если доля возбужденных электронов, т. е. доля значков φ_a , по которым произошло заметное изменение $D_{\varphi_1\varphi_2\dots}$, мала, например равна $\eta \ll 1$, то аддитивный член в выражении изменения энергии пропорционален η , а неаддитивный пропорционален η^2 , так как три суммы в (13)—одинакового порядка величины, как мы видели. Это и доказывает, что вследствие экранирования и «размазывания заряда» электронов энергия взаимодействия электронов зоны размытости меньше собственной энергии этих электронов не в отношении $\left(\frac{NkT}{E_0}\right)^{1/3}$ (при этом ею еще нельзя было бы пренебречь), а в отношении $\frac{NkT}{E_0}$; следовательно эта энергия—порядка $E_0 \left(\frac{NkT}{E_0}\right)^3$, тогда как аддитивная часть энергии—порядка $E_0 \left(\frac{NkT}{E_0}\right)^2$. Пренебрегая неаддитивной частью и суммируя каждое слагаемое аддитивной части по всем неменяющимся значкам, мы можем написать:

$$E = E_0 + \sum \epsilon_f. \quad (15)$$

А это и есть исходная формула теории невзаимодействующих электронов. При существенных изменениях нулевой энергии, например в точке Кюри, эта формула очевидно уже неприменима.

Физический институт.
Ленинградский государственный университет.

Поступило
17 VI 1938.