

3. К ТЕОРИИ СВЕРХПРОВОДИМОСТИ.
ОДНОМЕРНЫЙ СЛУЧАЙ

Г. Фрёлх

H. Fröhlich, Proc. Roy. Soc., A223, 296—305 (1954)

233?

Методом самосогласованного поля решена задача об электронах, взаимодействующих с колебаниями решетки, для одномерного случая. Найдено, что в некоторой области параметров взаимодействия в основном состоянии системы сильно возбуждены колебания решетки синусоидального типа. Длина волны этих колебаний такова, что в спектре энергии одноэлектронных возбуждений образуется щель, причем все состояния ниже щели заполнены, а выше — свободны. Поле периодических смещений решетки играет роль „внутреннего поля“ и приводит к периодическим флуктуациям плотности электронов так, что оба поля (поле смещений решетки и поле флуктуаций плотности электронов) взаимно стабилизируют друг друга. В неограниченной среде, описываемой периодическими граничными условиями, эти поля фиксированы только относительно друг друга. Возбуждение электронов в область выше щели приводит к уменьшению как флуктуаций плотности электронов, так и ширины щели.

Полная система (электроны и смещения решетки) может двигаться в решетке, не испытывая возмущений до тех пор, пока скорость v достаточно мала. Инерция этой системы складывается из инерции всех электронов и члена, связанного с колебаниями решетки. Упругое рассеяние отдельных электронов, которое обычно приводит к остаточному сопротивлению, оказывается невозможным, если v достаточно мало. В температурной зависимости теплоемкости нормальных электронов линейный член заменяется экспоненциальным.

§ 1. ВВЕДЕНИЕ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Предположение о том, что взаимодействие электронов с полем колебаний решетки является причиной сверхпроводимости [1, 2], получило серьезное подтверждение в результате открытия изотопического эффекта [3—6]. Однако было показано, что обычные методы теории поля в этом случае неприменимы [7—9]. Вследствие этих трудностей до сих пор еще не удалось рассмотреть теоретически такие основные свойства сверхпроводников, как теплоемкость и их электромагнитное поведение. Поэтому, не дожидаясь разработки новых методов, представляется целесообразным исследовать на простой модели и простым способом вопрос о том, можно ли на основе указанного выше взаимодействия объяснить некоторые свойства сверхпроводников, даже если при этом вначале будет использована недостаточно реалистическая модель.

Цель настоящей работы — показать, что взаимодействие с колебаниями решетки может быть рассмотрено вполне удовлетворительным образом в одномерной модели свободных электронов и что эта модель обладает свойствами, которые можно ожидать у сверхпроводника при экстраполяции к одному измерению. Такая модель, разумеется, нереалистична, поскольку магнитное поле не может существовать в одном измерении. Но даже в этом случае, надо ожидать, что электроны будут вести себя как сверхтекучая жидкость. Упругое рассеяние электронов на неоднородностях решетки, которое в нормальных условиях приводит к остаточному сопротивлению, при нулевой температуре должно, таким образом, отсутствовать. Более того, электронная теплоемкость, которая в отсутствие взаимодействия линейно зависит от температуры, должна быть пропорциональной $\exp(-\text{const}/T)$ при $T \rightarrow 0$. Ниже эти два результата будут нами получены.

Решения, с помощью которых могут быть объяснены эти свойства, описываются на основе простых физических представлений. Прежде всего напомним, что внешний потенциал синусоидального типа с заданной амплитудой приводит к энергетической щели в спектре одноэлектронных возбуждений одномерной системы. Он приводит также к уменьшению полной энергии электронов. Уменьшение энергии основного состояния максимально, если число электронов (для каждого направления спина) равно числу уровней ниже щели. Отсюда вытекает, что период потенциала должен соответствовать волновому числу $2k_0$, где k_0 — максимальное волновое число верхнего занятого уровня в распределении Ферми при $T = 0$. Под влиянием взаимодействия плотность электронов оказывается также периодической функцией с тем же периодом, что и потенциал. Ниже показано, что в рассматриваемом случае в соответствующей области значений константы взаимодействия [см. (2.54)], колебания решетки с волновым числом $2k_0$ сильно возбуждены в основном состоянии всей системы (электрона и колебания решетки); реализуется равновесие, причем имеющие место периодические флуктуации электронной плотности как раз таковы, чтобы поддержать периодические колебания решетки и наоборот. На первый взгляд может показаться, что при $T \rightarrow 0$ рассматриваемое взаимодействие превращает металл в полупроводник. В действительности, однако, в бесконечной решетке, описываемой периодическими граничными условиями, периодические флуктуации плотности электронов и решетки фиксированы лишь относительно друг друга, но не в решетке. Ниже показано, что существуют состояния, в которых обе эти флуктуации движутся в решетке с некоторой скоростью v , пока v достаточно мало. Эти состояния таковы, что число N_{el} электронов „движется“ вдоль решетки, и таким образом возникает электрический ток. Движение же колебаний решетки приводит к флуктуациям каждого иона относительно его среднего положения (как и в упругой волне) и не дает

вклада в ток. Инерция при движении такой системы равна инерции всех электронов, увеличенной на инерцию, связанную с движением колебаний решетки. Поэтому электроны, которые в изоляторе связаны с периодически расположенными атомами, в рассматриваемом случае связаны с их периодическими смещениями.

Количественная разработка этих идей основана на использовании метода самосогласованного поля, причем в качестве параметра выбирается амплитуда смещения решетки с волновым числом $2k_0$, обозначаемая через β , в соответствующих единицах. Если x_j — координата j -го электрона и b_w — координата, описывающая колебания решетки с волновым числом ω , то волновая функция полной системы в одном из описанных выше состояний запишется в виде (см. раздел 2)

$$\Psi = \exp \left\{ i \left(\frac{mv}{\hbar} \right) \sum_j x_j \right\} \Phi(\dots, x_j, \dots; \dots, b_w, \dots; \beta(v^2)), \quad (1.1)$$

где значения v квантованы, согласно (2.18). Если v^2 достаточно мало [см. (2.52)], то

$$\beta(v^2) = \beta_0 + \beta_1 \frac{v^2}{s^2}, \quad (1.2)$$

где β_0 и β_1 — величины одного порядка, а s — скорость звука. Эта волновая функция описывает состояние с электрическим током

$$J = eN_{el}v, \quad (1.3)$$

которому соответствуют полный импульс и энергия (вновь предполагаем, что v^2 достаточно мало):

$$P = N_{el}(m + m_1)v, \quad (1.4)$$

$$E = N_{el} \left(\frac{1}{3} \zeta - \frac{1}{3} F \sqrt{\frac{1}{2} m_1 s^2} + \frac{1}{2} (m + m_1) v^2 \right). \quad (1.5)$$

Здесь

$$\zeta = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m}, \quad (1.6)$$

т. е. $\frac{1}{3} \zeta N_{el}$ является энергией основного состояния в отсутствие взаимодействия. Масса m_1 может быть определена через параметр взаимодействия $F \sqrt{\frac{1}{2} m_1 s^2}$ с помощью уравнения (2.52). Она связана с упоминавшейся выше энергетической щелью ширины W [см. (2.53)] в спектре одноэлектронных возбуждений соотношением

$$W^2 = \frac{4}{3} F \sqrt{\frac{1}{2} m_1 s^2} \quad (1.7)$$

при $v = 0$.

Из равенств (1.1) — (1.5) следует, что функция $\Phi(\dots, x_j, \dots; \dots, b_w, \dots; \beta_0)$ описывает обсуждавшуюся выше систему в основном со-

стоянии ($v = 0$), т. е. она представляет периодические колебания решетки (с волновым вектором $2k_0$), которые приводят к щели в энергетическом спектре одноэлектронных возбуждений, причем все уровни ниже щели заняты, а выше — свободны. Очевидно, что, кроме состояний $v \neq 0$, существуют другие низко расположенные уровни всей системы, такие, что отдельные электроны перемещены в область над щелью, хотя $v = 0$ и колебания решетки и электроны не движутся в решетке. Если, однако, потребовать, чтобы полные импульсы двух состояний были равны, то окажется, что энергия состояний, описываемых равенствами (1.1) — (1.5) (выше основного состояния), исчезающе мала по сравнению с энергией состояний другого типа. Чтобы переместить один электрон в область над щелью, необходима энергия не менее W , причем изменение импульса может быть не более $2\hbar k_0$. Состояния типа (1.1) с одинаковым импульсом должны, согласно (1.4), иметь скорость $v = 2\hbar k_0 / N_{el}(m + m_1)$ и энергию выше основного состояния на величину, которая, согласно (1.5), равна

$$\frac{1}{2} N_{el}(m + m_1) v^2 = 2\hbar^2 k_0^2 / N_{el}(m + m_1);$$

она стремится к нулю при $N_{el} \rightarrow \infty$, и поэтому, конечно, меньше W .

Существование щели W в спектре одноэлектронных возбуждений исключает возможность упругого рассеяния, если v достаточно мало. Поскольку, однако, возможно коллективное движение, то отсюда следует, что при $T = 0$ может существовать электрический ток, который не встречает остаточного сопротивления¹⁾. Итак, поскольку существует энергетическая щель, электронная теплоемкость при $T \rightarrow 0$ зависит от температуры, согласно закону $\exp(-W/2kT)$.

С повышением температуры электроны будут переходить в область над щелью. Их волновые функции соответствуют распределению плотности электронов, при которой уменьшаются флуктуации полной плотности электронов. Это, в свою очередь, должно уменьшить периодические колебания решетки и, следовательно, уменьшить ширину щели. Таким образом, картина формально напоминает системы, в которых может происходить фазовый переход второго рода.

Мы не будем количественно рассматривать случай $T \neq 0$ из-за нереалистического характера одномерной модели. Действительно, основная характерная черта этой модели, а именно взаимодействие всех электронов через одно «внешнее поле» (волна смещений решетки синусоидального типа), не может быть просто обобщена на случай трех измерений, где, для того чтобы получить в спектре одноэлектронных возбуждений щель, несомненно, потребуется ввести

¹⁾ Энергия такого состояния, в котором имеется ток без сопротивления, равна $\frac{1}{2} J^2 (m + m_1) e^2 N_{el}$ над основным состоянием [см. (1.5), (1.3)].

суперпозицию большого числа простых синусоидальных колебаний решетки. Это свойство, не позволяющее просто обобщить одномерный случай, является существенным, поскольку одномерный случай не дает изотопического эффекта [так как $m_1 \sim 1/s$; см. (2.52)]. Это обстоятельство не должно нас смущать и можно ожидать, что учет взаимодействий колебаний решетки разных типов и других различий между одномерным и трехмерным случаем снова приведет нас к этому эффекту, который уже был выявлен при рассмотрении задачи методом теории возмущения.

Таким образом, исследованы оба аспекта взаимодействия между электронами и колебаниями решетки. Метод теории возмущений указывает на значение динамической части взаимодействия и выявляет изотопический эффект; при этом, однако, не учитывается взаимодействие между электронами, связанное с „внутренним полем“ (также вызванным колебаниями решетки), которое приводит по крайней мере в одномерном случае к ожидаемым коллективным эффектам в поведении электронов. Это позволяет сделать предположение о том, что комбинация этих двух аспектов может привести к описанию всех основных свойств сверхпроводников.

§ 2. ВЫЧИСЛЕНИЯ

Рассмотрим одномерную систему N_{el} электронов, взаимодействующих с колебаниями решетки. Тогда

$$N_{el} = 2 \sum_{k=-k_0}^{k_0} \quad (2.1)$$

(множитель 2 учитывает спин), где k — волновое число, соответствующее состоянию свободных электронов. Гамильтониан системы по существу тот же, что был использован ранее (см. [8], равенство (2.1)), но сведенный к одному измерению. В настоящей работе, однако, мы будем описывать электроны координатами x_j в конфигурационном пространстве. Поэтому если Ψ — волновая функция всей системы, зависящая от x_j и координат b_w , описывающих смещение решетки, то

$$H = \int \Psi^+ \mathcal{H} \Psi d\tau, \quad (2.2)$$

$$\int \Psi^+ \Psi d\tau = 1, \quad (2.3)$$

где

$$\mathcal{H} = \sum_{j=1}^{N_{el}} \frac{p_j^2}{2m} + \sum_{w>0} hws (b_w^+ b_w + b_w^- b_{-w}) + \mathcal{H}_{int} \quad (2.4)$$

и

$$\mathcal{H}_{int} = i \sum_{w>0} D_w \left\{ (b_w + b_{-w}^+) \sum_j e^{iwx_j} - (b_w^+ + b_{-w}) \sum_j e^{-iwx_j} \right\}, \quad (2.5)$$

причем $w > 0$ — волновое число колебаний решетки, а $p_j = -\hbar \partial / \partial x_j$ и b_w удовлетворяют перестановочным соотношениям

$$b_w b_w - b_w^+ b_w^+ = (b_w, b_w) = 0; \quad (b_w, b_w^+) = \delta_{ww}, \quad (b_w, b_{-w}) = 0 \text{ и т. д.} \quad (2.6)$$

Все функции x типа e^{ikx} и e^{iwx} удовлетворяют периодическим граничным условиям с периодом единичной длины так, что $k = 2\pi n/L$, где n — целое число и $L = 1$ см. Интегрирование в (2.2) и (2.3) ведется по всем x_j (в области единичной длины) и по всем координатам, описывающим колебания решетки. Их надо понимать в достаточно общем смысле, например, если b_w представляются матрицами, то должно быть выполнено соответствующее суммирование. Константа взаимодействия D_w может быть записана, как и ранее (см. [8], равенство (2.13)), в виде

$$D_w^2 = \frac{4}{3} \frac{F}{N} \zeta hws = \frac{4}{3} \frac{F_s}{N_{el}} \zeta hws, \quad (2.7)$$

где $z = N_{el}/N$ — число свободных электронов на атом, а s — скорость звука в ионной системе, которая обозначалась ранее через s' .

Если параметр взаимодействия F (в прежних обозначениях F') достаточно мал, то можно было бы думать, что \mathcal{H}_{int} допустимо рассматривать как малое возмущение. Это, однако, не верно, в чем легко убедиться, вычисляя собственную энергию $-\hbar\omega \Delta s$ квантов колебаний с волновым числом w . Действительно, если в нулевом приближении электроны описываются плоскими волнами, причем все состояния с волновыми числами в области $\pm k_0$ заполнены, и если осциллятор w находится в первом возбужденном состоянии, то его взаимодействие с электронами приводит к собственной энергии (в предположении $w \ll 2k_0$)

$$\begin{aligned} -\hbar\omega \Delta s &= 2 \sum_{k=k_0-w}^{k_0} \frac{D_w^2}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k+w} + hws} + 2 \sum_{k=-k_0}^{-k_0+w} \frac{D_w^2}{\varepsilon_k - \varepsilon_{k-w} - hws} = \\ &= -\frac{F_s}{3} h k_0 s \ln \frac{(2k_0 + w)^2 - (2ms/\hbar)^2}{(2k_0 - w)^2 - (2ms/\hbar)^2}; \end{aligned} \quad (2.8)$$

Здесь

$$\varepsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (2.9)$$

Если теперь предположить, что $w \ll 2k_0$ и $k_0 \gg ms/\hbar$ и разложить

интеграл в ряд, то легко убедиться, что $\Delta s < s$ лишь в том случае, если

$$\frac{2}{3} Fv < 1. \quad (2.10)$$

Это условие по существу совпадает с условием, полученным Венцелем [10], и обеспечивает устойчивость решетки. Если, однако, $\omega \approx 2k_0$, то теория возмущений не применима даже при малых F , поскольку выражение (2.8) расходится (например, если $\frac{1}{2}\omega = k_0 - ms/h$). Поэтому теория возмущений может быть применена лишь, если ω_m (максимальное значение ω) меньше $2k_0$. Однако в дальнейшем мы будем предполагать, что $\omega_m > 2k_0$, хотя (2.10) и выполнено. Взаимодействие электронов с колебаниями решетки с волновым числом $2k_0$ будет рассмотрено методом самосогласованного поля, причем все члены взаимодействия колебаний решетки с другими волновыми числами опущены в надежде рассмотреть их позднее методом теории возмущений. При этом в спектре одноэлектронных возбуждений обнаруживается энергетическая щель W . При применении теории возмущения к остающимся членам энергетические знаменатели в членах второго порядка разложения теории возмущений уже не обращаются в нуль при любом $\omega (< \omega_m)$ [в противоположность (2.8)], если

$$W > h\omega_m s. \quad (2.11)$$

Это неравенство является, следовательно, условием сходимости рассматриваемого приближения. Как будет показано, верхний предел для F одного порядка с нижним пределом, который дается условием (2.10).

Рассмотрим теперь гамильтониан \mathcal{H} , который можно разбить на две части:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'_{int}, \quad (2.12)$$

причем \mathcal{H}'_{int} дается равенством (2.5), где при суммировании опущен член $\omega = \omega_0 \equiv 2k_0$, который включен в \mathcal{H}_0 . Пусть Ψ_0 — волновая функция системы, описываемой гамильтонианом \mathcal{H}_0 . Тогда имеют место равенства (2.2) и (2.3) с заменой \mathcal{H} и Ψ на \mathcal{H}_0 и Ψ_0 соответственно. Волновая функция Ψ_0 может быть получена вариационным методом, т. е.

$$\delta \int \Psi_0^* (\mathcal{H}_0 - \mu) \Psi_0 d\tau = 0, \quad (2.13)$$

где μ — параметр Лагранжа. Оператор импульса всей системы (т. е. умноженное на \hbar полное волновое число)

$$P_{op} = \sum_j p_j + \sum_{\omega > 0} \hbar \omega (b_{\omega}^+ b_{-\omega} - b_{-\omega}^+ b_{\omega}) \quad (2.14)$$

коммутирует с \mathcal{H}_0 (и с \mathcal{H}):

$$P_{op} \Psi_0 = P \Psi_0 \quad \text{или} \quad \int \Psi_0^* P_{op} \Psi_0 d\tau = P. \quad (2.15)$$

где P — константа движения. Следовательно, уравнение (2.13) эквивалентно уравнению

$$\delta \int \Psi_0^* (\mathcal{H}_0 - \mu - v P_{op}) \Psi_0 d\tau = 0, \quad (2.16)$$

где v — другой параметр и

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_0 - \mu - v P_{op} = & \sum_j \left(\frac{p_j^2}{2m} - v p_j \right) + \sum_{\omega > 0} \{ \hbar \omega (s - v) b_{\omega}^+ b_{\omega} + \\ & + \hbar \omega (s + v) b_{-\omega}^+ b_{-\omega} \} + iD \left\{ (b_{\omega_0} + b_{-\omega_0}^+) \sum_j e^{i\omega_j x_j} + \text{Компл. сопр.} \right\} - \mu. \end{aligned} \quad (2.17)$$

Здесь $D_{\omega_0} = D$.

Уравнение (2.16) можно рассматривать как решение (2.13) при дополнительном условии (2.15). Вариационные уравнения в этой форме удобны для получения решений с заданным импульсом P .

Вводя новую волновую функцию Φ с помощью соотношения¹⁾

$$\Psi_0 = e^{i(mv/h) \sum x_j} \Phi, \quad \text{где} \quad \frac{mv}{h} = \frac{2\pi n}{L}, \quad (2.18)$$

убеждаемся, что (2.16) эквивалентно уравнению

$$\delta \int \Phi^* G \Phi = 0, \quad (2.19)$$

где

$$\begin{aligned} G = & \sum_j \frac{p_j^2}{2m} + \sum_{\omega > 0} \{ \hbar \omega (s - v) b_{\omega}^+ b_{\omega} + \hbar \omega (s + v) b_{-\omega}^+ b_{-\omega} \} + \\ & + iD \left\{ (b_{\omega_0} + b_{-\omega_0}^+) \sum_j e^{i\omega_j x_j} - \text{Компл. сопр.} \right\} - \mu - \frac{1}{2} N_{el} m v^2. \end{aligned} \quad (2.20)$$

¹⁾ Соотношение (2.18) можно, конечно, также рассматривать как введение соответствующих канонических преобразований.

Отметим, что энергия и импульс с помощью Φ представляются выражениями

$$E = \int \Psi_0^+ \mathcal{H}_0 \Psi_0 d\tau = \int \Phi^+ \left\{ \sum_j \left(\frac{p_j^2}{2m} + v p_j \right) + \frac{1}{2} N_{el} m v^2 + \sum_{\omega > 0} \hbar \omega s (b_{\omega}^+ b_{\omega} + b_{-\omega}^+ b_{-\omega}) + iD \left[(b_{\omega_0}^+ + b_{-\omega_0}^+) \sum_j e^{i\omega_0 x_j} - \text{Компл. сопр.} \right] \right\} \Phi d\tau \quad (2.21)$$

$$P = \int \Psi_0^+ P_{op} \Psi_0 d\tau = \int \Phi^+ \left\{ \sum_j p_j + N_{el} m v + \sum_{\omega > 0} \hbar \omega (b_{\omega}^+ b_{\omega} - b_{-\omega}^+ b_{-\omega}) \right\} \Phi d\tau. \quad (2.22)$$

Допустим, что Φ можно представить в виде

$$\Phi = \psi(x_1, \dots, x_f, \dots) \chi. \quad (2.23)$$

где ψ зависит лишь от координат электронов, а χ — от координат осцилляторов решетки. Функцию χ можно записать в виде произведения

$$\chi = \prod_{\omega} \chi_{\omega} \chi_{-\omega}. \quad (2.24)$$

где $\chi_{\pm\omega}$ — волновые функции свободных осцилляторов для всех ω , кроме $\omega = \omega_0$. Волновая функция электронов может быть записана (для любой системы спинов) в виде детерминанта, построенного из одноэлектронных волновых функций $\psi_k(x_j)$. Используя (2.23) из уравнения (2.19), получаем непосредственно

$$\left\{ \frac{p_j^2}{2m} + 2i\zeta (\beta e^{i\omega_0 x_j} - \beta^* e^{-i\omega_0 x_j}) \right\} \psi_k(x_j) = \tau_{ik} \psi_k(x_j), \quad (2.25)$$

$$\{ \hbar \omega_0 (s - v) b_{\omega_0}^+ b_{\omega_0} + i N_{el} D (b_{\omega_0} e^{i\omega_0 x} - b_{\omega_0}^+ e^{-i\omega_0 x}) \} \chi_{\omega_0} = \lambda_+ \chi_{\omega_0}, \quad (2.26)$$

$$\{ \hbar \omega_0 (s + v) b_{-\omega_0}^+ b_{-\omega_0} + i N_{el} D (b_{-\omega_0}^+ e^{i\omega_0 x} - b_{-\omega_0} e^{-i\omega_0 x}) \} \chi_{-\omega_0} = \lambda_- \chi_{-\omega_0}, \quad (2.27)$$

где

$$\beta = (\overline{b_{\omega_0}^+} + \overline{b_{-\omega_0}^+}) \frac{D}{2\zeta} \quad (2.28)$$

и является безразмерным ϵ -числом

$$\overline{b_{\omega_0}^+} = \int \chi_{\omega_0}^+ b_{\omega_0} \chi_{\omega_0} d\tau \quad \text{и т. д.} \quad (2.29)$$

$$N_{el} e^{i\omega_0 x} = \sum_k \int \psi_k^*(x) e^{i\omega_0 x} \psi_k(x) dx. \quad (2.30)$$

Здесь суммирование ведется по всем заполненным уровням энергии электронов (считая уровень дважды, если он занят двумя электронами с противоположным спином), а τ_{ik} , λ_+ , λ_- — собственные значения уравнений (2.25)—(2.27) соответственно. Поскольку уравнения (2.26) и (2.27) являются волновыми уравнениями осциллятора со сдвигом, получаем непосредственно

$$\overline{b_{\omega_0}^+} = \frac{iDN_{el}}{\hbar\omega_0(s-v)} e^{-i\omega_0 x}, \quad \overline{b_{-\omega_0}^+} = -\frac{iDN_{el}}{\hbar\omega_0(s+v)} e^{i\omega_0 x} \quad \text{и т. д.} \quad (2.31)$$

Уравнение (2.25) описывает электрон в синусоидальном поле. Его решение упрощается, если предположить, что $\beta\beta^* \ll 1$. Согласно Пайерлсу [11], при $2k \approx \omega_0$, т. е. при $k \approx k_0$, уравнение (2.25) имеет решение

$$\psi_{0k\pm}(x) = a_{1\pm} e^{ikx} + a_{2\pm} e^{i(k-\omega_0)x} \quad (k > 0), \quad (2.32)$$

$$\tau_{0k\pm} = 2\zeta \left\{ \frac{1}{2} y^2 - y + 1 \pm \sqrt{\beta\beta^* + (y-1)^2} \right\}, \quad (2.33)$$

$$y = \frac{k}{k_0} > 0. \quad (2.34)$$

Следовательно,

$$a_{2\pm} = a_{1\pm} \frac{\beta^*}{y-1 \pm \sqrt{\beta\beta^* + (y-1)^2}} \quad (2.35)$$

и

$$|a_{1\pm}|^2 = \mp \frac{1}{2} \frac{y-1 \pm \sqrt{\beta\beta^* + (y-1)^2}}{\sqrt{\beta\beta^* + (y-1)^2}}.$$

Это решение можно продолжить в область вне окрестности $k \approx k_0$ и сравнить с решением нулевого приближения ($\beta = 0$), которое описывается плоскими волнами с волновым числом q ($q \geq 0$) и энергией ε_q [см. (2.9)]. Вне области $(y-1)^2 < \beta\beta^*$ (т. е. $k \approx k_0$) всегда преобладает один из множителей a_1 или a_2 , что приводит к решению нулевого приближения с точностью до членов порядка $|\beta|^2$. Для τ_{0-} областям значений $0 < q < k_0$ и $-k_0 < q < 0$ соответствуют области $0 < y < 1$ и $1 < y < 2$. Для τ_{0+} тем же областям y соответствуют области $-2k_0 < q < -k_0$ и $k_0 < q < 2k_0$. Энергетическая щель имеет место при $y = 1$ и ее ширина равна $2|\beta|\zeta$. Отклонения от решения нулевого приближения, грубо говоря, остаются линейными по $|\beta|$, если $(y-1)^2 < \beta\beta^*$. Полное число электронов равно числу уровней, расположенных ниже щели. Если предположить, что все эти уровни заняты, то энергия части $|\beta|$ полного числа состояний пропорциональна $|\beta|$; это дает вклад порядка $|\beta|^2$ в полную энергию. Отсюда следует, что для большинства состояний, для которых $(y-1)^2 > \beta\beta^*$, выражение для энергии должно быть справедливо с точностью до членов $\beta\beta^*$. В этой области хорошие результаты может дать теория возмущений; действительно, при разложении $\tau_{0\pm}$ или $\psi_{0k\pm}$ по степеням β мы получаем такие же члены, что и при применении

теории возмущения. Для η_{\pm} эти члены соответствуют переходам $q \rightleftharpoons q - \omega_0$ и $q \rightleftharpoons q + \omega_0$ для областей $0 < y < 1$ и $1 < y < 2$ (т. е. $0 < q < k_0$ и $-k_0 < q < 0$). Упомянутые члены должны быть дополнены другими, которые соответствуют переходам $q \rightleftharpoons q + \omega_0$ и $q \rightleftharpoons q - \omega_0$ в тех же областях. Следовательно, при $(y-1)^2 > \beta\beta^*$ решения с точностью до членов второго порядка по $|\beta|$ имеют вид

$$\eta_{k\pm} = \eta_{0k\pm} + \Delta\eta_{k\pm}, \quad \psi_{k\pm} = \psi_{0k\pm} + \Delta\psi_{k\pm}, \quad (2.36)$$

где

$$\Delta\eta_{k-} = -\frac{\zeta\beta\beta^*}{y+1}, \quad \Delta\psi_{k-} = -\frac{i}{2} \frac{a_1}{|a_1|} \frac{\beta}{y+1} e^{i(k+\omega_0)x} \quad \text{при } 0 < y < 1 \quad (2.37)$$

и

$$\Delta\eta_{k-} = -\frac{\zeta\beta\beta^*}{3-y}, \quad \Delta\psi_{k-} = \frac{i}{2} \frac{a_2}{|a_2|} \frac{\beta^*}{3-y} e^{i(k-2\omega_0)x} \quad \text{при } 1 < y < 2. \quad (2.38)$$

Эти решения можно использовать также в области, где $(y-1)^2 < \beta\beta^*$, содержащей часть $|\beta|$ полного числа электронов. Поскольку $\Delta\eta$ являются величинами порядка $\beta\beta^*$ (знаменатели не обращаются в нуль), они дают пренебрежимо малый вклад (порядка $|\beta|^3$) в полную энергию. Поэтому решения (2.36) в нулевом приближении применимы с достаточной степенью точности в области $0 < y < 2$ (т. е. $-2k_0 < q < 2k_0$).

Используя теперь (2.32)–(2.38), получаем

$$\int \psi_{k-}^* (x) e^{i\omega_0 x} \psi_{k-} (x) dx = \frac{i\beta^*}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{\beta\beta^* + (y-1)^2}} + \frac{1}{y+1} \right) \quad \text{при } 0 < y < 1 \quad (2.39)$$

$$= \frac{i\beta^*}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{\beta\beta^* + (y-1)^2}} + \frac{1}{3-y} \right) \quad \text{при } 1 < y < 2$$

и, следовательно, из (2.30) и (2.31) может быть выведено условие для определения β [см. (2.28)], которое зависит от заполнения электронных уровней. В нижнем состоянии все уровни ниже щели (η_{\pm}) заполнены, а все уровни выше щели свободны. В этом случае сумма в (2.30) может быть записана в виде

$$\sum_k \dots = \frac{N_{el}}{2} \int_0^2 \dots dy, \quad (2.40)$$

и, следовательно, из (2.39) и (2.30)

$$e^{i\omega_0 x} = \frac{i\beta^*}{2} \frac{1}{2} \left\{ \int_0^2 \frac{dy}{\sqrt{\beta\beta^* + (y-1)^2}} + \int_0^1 \frac{dy}{y+1} + \int_1^2 \frac{dy}{3-y} \right\} = \frac{i\beta^*}{4} \left(\ln \frac{\sqrt{1+\beta\beta^*} + 1}{\sqrt{1+\beta\beta^*} - 1} + 2 \ln 2 \right) \approx \frac{i\beta^*}{2} \ln \frac{4}{|\beta|}; \quad (2.41)$$

здесь использовано условие $\beta\beta^* < 1$. Равенства (2.31), (2.41), (2.28) и им сопряженные с учетом (2.7) дают

$$\beta = 0 \quad \text{или} \quad \frac{2}{3} Fv \frac{1}{1-v^2/s^2} \ln \frac{4}{|\beta|} = 1. \quad (2.42)$$

Как будет ниже показано [см. (2.50)], решение $\beta = 0$ соответствует более высокой энергии, чем другое решение, так что

$$\beta\beta^* = 16 \exp \left[-\frac{3}{Fv} \left(1 - \frac{v^2}{s^2} \right) \right]. \quad (2.43)$$

Полная энергия E , полученная из (2.21) с учетом (2.23)–(2.27), равна

$$E = \sum_k \eta_{k-} + v \sum_j \bar{\rho}_j + \frac{1}{2} N_{el} m v^2 + \sum_{\omega} h \omega s (b_{\omega}^+ b_{-\omega} + b_{-\omega}^- b_{\omega}^-), \quad (2.44)$$

где

$$\bar{\rho}_j = \frac{\hbar}{i} \int \psi^+ \frac{\partial}{\partial x_j} \psi dx, \quad b_{\pm\omega}^+ b_{\pm\omega}^- = \int \chi_{\pm\omega}^+ b_{\pm\omega}^+ b_{\pm\omega}^- \chi_{\pm\omega}^- d\tau. \quad (2.45)$$

Используя (2.26) и (2.27), получаем

$$b_{\pm\omega}^+ b_{\pm\omega}^- = b_{\pm\omega}^+ b_{\pm\omega}^- + n_{\pm\omega}, \quad \text{и} \quad b_{\pm\omega}^+ b_{\pm\omega}^- = n_{\pm\omega} (\omega \neq \omega_0), \quad (2.46)$$

где $n_{\pm\omega}$ — целое положительное число или нуль. В нижнем состоянии системы $n_{\pm\omega} = 0$ при всех ω . Кроме того, если все состояния ниже щели заняты, то $\sum \bar{\rho}_j = 0$. Поэтому из (2.44) с учетом (2.36)–(2.38), (2.40), (2.33) и (2.28) найдем

$$E = N_{el} \zeta \int_0^2 \left(\frac{1}{2} y^2 - y + 1 - \sqrt{\beta\beta^* + (y-1)^2} \right) dy + \frac{1}{2} N_{el} m v^2 - \frac{1}{2} N_{el} \zeta \beta\beta^* \left(\int_0^1 \frac{dy}{y+1} + \int_1^2 \frac{dy}{3-y} \right) + h \omega_0 s (b_{\omega_0}^+ b_{-\omega_0} + b_{-\omega_0}^- b_{\omega_0}^-). \quad (2.47)$$

Из (2.31) и комплексно-сопряженных равенств вытекает

$$b_{-\omega_0}^- = b_{\omega_0}^- \frac{(s-v)}{(s+v)} \quad \text{и т. д.} \quad (2.48)$$

и с учетом (2.28) после интегрирования будем иметь

$$E = N_{el} \zeta \left\{ \frac{4}{3} - \sqrt{1 + \beta\beta^*} - \frac{1}{2} \beta\beta^* \ln \frac{\sqrt{1 + \beta\beta^*} + 1}{\sqrt{1 + \beta\beta^*} - 1} - \beta\beta^* \ln 2 + \frac{3}{2Fv} \left(1 + \frac{v^2}{s^2} \right) \beta\beta^* \right\} + \frac{1}{2} N_{el} m v^2. \quad (2.49)$$

Снова используя условие $\beta\beta^* < 1$, получаем

$$E \approx \frac{1}{3} N_{el} \zeta - \beta\beta^* N_{el} \zeta \left(\frac{1}{2} + \ln \frac{4}{|\beta|} - \frac{3}{2Fv} \left(1 + \frac{v^2}{s^2} \right) \right) + \frac{1}{2} N_{el} m v^2. \quad (2.50)$$

Подобным же образом из (2.22) следует

$$vP = N_{el} \left(m v^2 + \beta \beta^* \zeta \frac{3}{F_v} \frac{v^2}{s^2} \right). \quad (2.51)$$

До сих пор в (2.50) и (2.51) мы не использовали равновесного значения (2.42) для $\beta \beta^*$. Это значение можно получить из условия $\delta(E - Pv) = 0$ [которое следует из (2.19)], если $\beta \beta^*$ рассматривать в качестве параметра. Подставляя теперь $\beta \beta^*$ в (2.42), разлагая в ряд по v^2/s^2 и ограничиваясь членами порядка v^2/s^2 , получаем равенства (1.4), (1.5) для P и E , где m_1 определено соотношением

$$\frac{1}{3} F_v m_1 s^2 = 16 \zeta e^{-3/2 F} \quad (2.52)$$

и предполагается, что $(v^2/s^2)(3/2F) < 1$. Таким образом, мы получаем выражение (1.7), ибо шель при $v=0$ равна

$$W = 2 |\beta| \zeta = 8 \zeta e^{-3/2 F}, \quad (2.53)$$

Отметим, что замена ω_0 другим значением параметра ω приводит к увеличению полной энергии, поскольку N_{el} в этом случае уже не равно числу состояний, лежащих ниже шели.

Выше отмечалось, что члены \mathcal{H}'_{int} можно рассматривать с помощью теории возмущений, если выполнены условия (2.10) и (2.11). Из (2.11) и $\beta \beta^* < 1$ с учетом (2.53) и (2.43) следует

$$1 > 4e^{-3/2 F} > \frac{h \omega_m s}{2 \zeta}. \quad (2.54)$$

Заметим, что в этом случае условие (2.10) также выполнено. Условие (2.54) выполнено для F_v в достаточно широкой области, если $(h \omega_m s / 2 \zeta) \ll 1$ (в трехмерном случае это отношение имеет порядок величины 10^{-2} или 10^{-3}). В этом случае Ψ_0 дает в хорошем приближении волновую функцию Ψ , т. е. справедливо выражение (1.1)¹, а следовательно, (1.5) с хорошей точностью дает полную энергию.

Наконец, отметим, что изменение плотности электронов вследствие взаимодействия с колебаниями решетки также приводит к изменению (возрастанию) кулоновской энергии. Это изменение можно рассматривать также методом самосогласованного поля; при этом изменилась бы величина и условие (2.54). Однако основные результаты нашего исследования остались бы теми же. Эти результаты заключаются в следующем: 1) электроны с энергией порядка ζ (на электрон) могут удерживаться внутри определенной энергетической области благодаря очень слабому взаимодействию, т. е. взаимодействию, приводящему к очень малому изменению полной энергии, и 2) вся конфигурация электронов может двигаться в решетке как целое, обладая лишь одной степенью свободы.

¹) Заметим также, что замена x_j на $x_j + c$ (c — постоянная) для всех x_j ведет к умножению Ψ на постоянный множитель, равный 1. Это следует из (2.18), (2.23), (2.35)—(2.38), (2.32) с учетом (2.28), (2.31) и (2.30).

ЛИТЕРАТУРА

1. Fröhlich H., Phys. Rev., **79**, 845 (1950); см. статью 1.
2. Fröhlich H., Proc. Phys. Soc., **A63**, 778 (1950).
3. Maxwell E., Phys. Rev., **78**, 477 (1950).
4. Reynolds C. A., Serin B., Wright W. H., Nesbitt L. B., Phys. Rev., **78**, 487 (1950).
5. Bär M., Mendelsohn K., Olsen J. L., Allen W. D., Dawton R. H., Nature, **166**, 1071 (1950).
6. Lock J. M., Pippard A. B., Shoenberg D., Allen W. D., Dawton R. H., Nature, **166**, 1071 (1950).
7. Bardeen J., Rev. Mod. Phys., **23**, 261 (1951).
8. Fröhlich H., Proc. Roy. Soc., **A. 215**, 291 (1952); см. статью 2.
9. Fröhlich H., Physica, **19**, 755 (1953).
10. Wentzel G., Phys. Rev., **83**, 168 (1951).
11. Peierls R., Ann. d. Phys., **4**, 121 (1930).