

АДИАБАТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ ДЛЯ МЕТАЛЛОВ И ПРОБЛЕМА УСТОЙЧИВОСТИ РЕШЕТКИ

Б. Т. Гейликман

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	403
2. Адиабатическое разложение для металлов	406
3. Обычная теория возмущений на основе адиабатического разложения	408
4. Модель Фрелиха и устойчивость решетки	414
5. Электрон-фононное взаимодействие в нормальных и сверхпроводящих металлах	417
6. Применение к теории молекул	420
Приложение	421
I. Учет экранирования в электрон-фононных матричных элементах (421).	
II. Диаграммная техника в адиабатической теории (423).	
Цитированная литература	426

1. ВВЕДЕНИЕ

Как известно, адиабатическое приближение, представляющее собой регулярное разложение по малому параметру $\kappa = \sqrt[4]{m/M}$, является наиболее строгим методом не только в теории молекул, но и в теории металлов (m — масса электрона, M — масса иона) ¹. Однако адиабатическая теория возмущений значительно сложнее обычной квантово-механической теории возмущений и применение ее при практических расчетах сопряжено с большими трудностями. Ввиду этого при различных конкретных расчетах в теории металлов обычно применялась модель Блоха — Фрелиха, не имеющая строгого обоснования, но зато представляющая большие удобства при вычислениях, так как она сформулирована, как обычная квантово-механическая теория возмущений. В этой модели гамильтониан электрон-фононной системы предполагается равным сумме гамильтонианов свободного электронного и фононного полей \mathcal{H}_0 , т. е. гамильтониана невзаимодействующих электронов, движущихся в периодическом потенциале решетки, и гамильтониана гармонических колебаний ионов, — и гамильтониана взаимодействия между ними, который приравнивается изменению потенциала, действующего на электроны, из-за смещения ионов:

$$\mathcal{H}_F' = \sum_i [V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{0i} - \Delta\mathbf{R}_i) - V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{0i})] = \sum_i (\nabla_{\mathbf{r}} V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{0i}), \Delta\mathbf{R}_i),$$

где $V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{0i})$ — потенциал, с которым i -й ион с равновесной координатой \mathbf{R}_{0i} действует на электрон с координатой \mathbf{r} , $\Delta\mathbf{R}_i$ — смещение иона из положения равновесия. В модели Фрелиха постулируется, что затрафовная частота фононов, т. е. частота свободного фононного поля $\omega_0(q)$ при малых волновых векторах фононов q описывается акустическим

законом дисперсии. Эквивалентность модели Блоха — Фрëлиха в теории проводимости, т. е. при вычислении матричного элемента перехода электрона из состояния с импульсом \mathbf{k} в состояние с импульсом \mathbf{k}' с испусканием или поглощением фонона, и адиабатической теории была доказана еще Займаном в 1955 г.² В дальнейшем особенно большой интерес приобрел вопрос об энергии электрон-фононной системы и об энергетических спектрах возбуждений в этой системе. Были попытки доказать эквивалентность обеих теорий и в этом отношении, однако в действительности такая эквивалентность отсутствует, как будет выяснено ниже. Точный расчет в рамках модели Фрëлиха, основанный на суммировании всех существенных графиков³ (приближенные оценки по теории возмущений были проведены в⁴⁻⁶), привел к двум важным результатам: 1) первоначальная скорость электронов на поверхности Ферми v_0 благодаря электрон-фононному взаимодействию \mathcal{H}'_F изменяется (перенормируется) на величину $1 + \zeta_0$: $v = v_0/(1 + \zeta_0)$, где ζ_0 — безразмерный параметр Фрëлиха, характеризующий электрон-фононное взаимодействие, $\zeta_0 < 1$; одновременно происходит перенормировка химического потенциала $\mu - \Delta\mu \sim \sim \zeta_0 \omega_D$, где ω_D — дебаевская частота; 2) при малых q (для простоты рассматривались взаимодействия электронов лишь с продольными фононами и акустический закон дисперсии для $\omega_0(q)$) фононная частота с учетом взаимодействия — $\omega(q)$ — выражается через затравочную (нулевую) частоту $\omega_0(q)$ по формуле $\omega(q) = \omega_0(q) \sqrt{1 - 2\zeta_0}$. Очевидно, таким же образом выражается и скорость продольного звука $u_l = u_{l0} \sqrt{1 - 2\zeta_0}$. Поэтому при $\zeta_0 > 1/2$ $\omega(q)$ делается чисто мнимой, т. е. возникает неустойчивость решетки. Таким образом, значение $1/2$ оказывается максимально возможным значением ζ_0 . В рамках модели Бардина согласно микроскопической теории сверхпроводимости (так называемая теория слабой связи) критическая температура сверхпроводника T_K определяется известной формулой $T_K = 1,14\hbar\omega_D e^{-1/\zeta_0}$. Поэтому максимально возможное значение T_K при заданной ω_D равно $T_{K\max} = 1,14\hbar\omega_D e^{-2}$. Существование такого предельного значения T_K качественно хорошо согласуется с экспериментальными фактами.

Однако эта концепция предельного значения ζ_0 , связанного с возникновением неустойчивости решетки, вскоре столкнулась с двумя противоречиями.

1) В более точной формуле для T_K , полученной в работе⁷, параметр электрон-фононного взаимодействия, обозначаемый в работе⁷ через λ , входит более сложным образом. При этом оказалось, что для некоторых сверхпроводников λ существенно превышает $1/2$, например, для Pb $\lambda = 1,1-1,3$, для Hg $\lambda = 1,6$, для Ga $\lambda = 2,25$; при этом, конечно, экспериментальные данные о наличии некоторого верхнего предела для T_K сохраняют силу.

2) В работе⁸ было показано, что если исходить из последовательной адиабатической теории, а не из интуитивной модели Фрëлиха, результат, касающийся перенормировки v_0 , остается справедливым, а перенормировка фононной частоты оказывается ничтожно малой $\sim \kappa^4$. Ввиду этого был сделан вывод о неоправданности заключений в⁶ относительно возможной неустойчивости решетки при сильном электрон-фононном взаимодействии.

После этого возник вопрос, насколько можно доверять другим результатам, полученным на основе модели Фрëлиха, и может ли гамильтониан Фрëлиха — Блоха быть строго получен из полного гамильтониана системы электронов и ионов. Для этого необходимо было провести сопоставление модели Фрëлиха и адиабатической теории возмущений. Но если

модель Фрëлиха представляет собой обычную квантовомеханическую теорию возмущений, то адиабатическая теория, как известно, имеет существенно иную структуру, и ввиду этого прямое сравнение обеих теорий весьма затруднительно. Оказалось, однако, возможным на основе адиабатической теории построить обычную квантовомеханическую теорию возмущений с нулевым гамильтонианом, зависящим, в отличие от адиабатической теории, одновременно и от электронных, и от ионных переменных⁹. Хотя эта теория по своей структуре совершенно отлична от адиабатической теории в ее канонической форме, но по своим результатам обе теории совершенно эквивалентны. Адиабатическое приближение в форме квантовомеханической теории возмущений позволяет использовать стандартную диаграммную технику, которая характеризуется, однако, наличием вершин не только с одним, но с двумя и более фононными концами. Это приводит, в частности, к тому, что помимо поправок к вершине с одним фононным концом, найденным в³, возникают дополнительные поправки, имеющие тот же порядок малости $\sim \kappa^2$. Оператор возмущения \mathcal{H}' имеет своеобразную форму и заметно отличается от оператора возмущений в модели Фрëлиха \mathcal{H}'_F . Поэтому, хотя фононная частота, поскольку она уже в нулевом приближении совпадает с адиабатической, перенормируется очень мало (если учесть ангармонизм, то на величину порядка κ^2 , а не κ^4), но силы взаимодействия между электронами оказываются велики — порядка ξ_0 .

В настоящей статье, посвященной проблеме обоснования теории металлов, излагаются основные результаты работ по этому вопросу; при этом главное внимание уделяется вопросу о границах применимости модели Фрëлиха в теории металлов.

В работе⁹ показано, что модель Фрëлиха с $\mathcal{H}' = \mathcal{H}'_F$ не может быть получена из точного полного гамильтониана системы ни при каком выборе нулевого гамильтониана. Оператор возмущения, наиболее близкий к \mathcal{H}'_F , можно получить все же при определенном виде потенциальной энергии колебаний ионов $U_i(\Delta \mathbf{R})$ в \mathcal{H}_0 , существенно отличающемся от вида U_i в адиабатической теории (см. формулы (27), (28)) (в модели Фрëлиха вид U_i оставался неизвестным). Такой потенциальной энергии соответствует, однако, нулевая частота, равная ионной плазменной частоте, а не акустической частоте, как постулировалось в модели Фрëлиха. Поэтому, хотя учет возмущения, которое в этой теории является немалым (близким к \mathcal{H}'_F), дает для перенормированной, т. е. адиабатической, частоты формулу того же вида, что в модели Фрëлиха: $\omega_{ад}(q) = \omega_0(q) \sqrt{1 - (\bar{\omega}^2/\omega_0^2)}$, но, так как ω_0 является ионной плазменной частотой, это приводит лишь к переходу от оптического закона дисперсии к акустическому при любом ξ_0 (как это уже было ранее известно в так называемой модели «голых» ионов¹⁰⁻¹³), а не к обращению частоты в нуль. Таким образом, вывод о возможной неустойчивости решетки на основе такого механизма в рамках модели Фрëлиха оказывается необоснованным.

Разумеется, это заключение не касается других возможных механизмов неустойчивости: так называемого пайерлсовского удвоения, мартенситных превращений в соединениях типа А-15, моттовского перехода и т. д.

Несмотря на то, что модель Фрëлиха в буквальной форме не согласуется с полным гамильтонианом системы электронов и ионов, ряд важных результатов, найденных в рамках модели Фрëлиха и определяемых непосредственно возмущением \mathcal{H}'_F , оказывается все же правильными: уравнение для спаривательной собственно-энергетической части Σ_2 и сверхпроводящей щели, величина матричного элемента для перехода

электрона с испусканием или поглощением фонона в теории проводимости металлов, значение зависящей от энергии части массового оператора Σ_1 , перенормировка скорости электронов v_0 и величина электрон-электронных сил благодаря обмену виртуальными фононами. Во все эти величины вместо нулевой частоты $\omega_0(q)$ входит только реальная фононная частота $\omega(q)$.

Существенную роль при вычислении поправок к энергии электрона и фонона играет вид электрон-фононных матричных элементов и их зависимость от импульса фонона. В статье проводится анализ этой зависимости и выясняются причины разногласий относительно вида матричных элементов в разных моделях.

В статье показано также, что верхний предел для критической температуры T_K сверхпроводника связан не с тем, что имеется $\zeta_{0 \max}$, равное $1/2$, так как в формулу для T_K входит не ζ_0 , а ζ (или $\lambda = \zeta \sum_{v=1}^3 u_i^2 q^2 \gamma_v \times \times \omega_v^{-2}(q) \rangle_{\text{ср}}$ при реальном законе дисперсии; см. (31)), которые могут принимать любые значения. Верхний предел для T_K связан с перенормировкой спаривательной собственно-энергетической части Σ_2 и щели. Исследование обычной и спаривательной собственно-энергетических частей Σ_1 и Σ_2 показывает, что они — и вследствие этого электронная эффективная масса и критическая температура — имеют заметную особенность как функции фермиевского импульса $p_F \approx \hbar n^{1/3}$, а следовательно, и плотности электронов n при $2p_F = q_0$ (q_0 — максимальный фононный импульс).

2. АДИАБАТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ДЛЯ МЕТАЛЛОВ

Рассмотрим сначала обычную адиабатическую теорию возмущений¹.

Уравнение Шрёдингера для системы электронов с координатами \mathbf{r}_i и ионов с координатами \mathbf{R}_i в символической форме имеет вид

$$[\mathcal{H}_e + \mathcal{H}_i + \mathcal{H}_{ei}(\mathbf{r}, \mathbf{R})] \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E \Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}); \quad (1)$$

$$\mathcal{H}_e = \sum_s^N \frac{p_s^2}{2m}, \quad \mathcal{H}_i = \sum_j^N \frac{p_j^2}{2M},$$

$$\mathcal{H}_{ei}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = V(\mathbf{r}, \mathbf{r}) + V(\mathbf{R}, \mathbf{R}) + V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$$

— полная потенциальная энергия. Мы будем предполагать, что в $V(\mathbf{R}, \mathbf{R})$ и $V(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ учитывается потенциал ионов с электронами заполненных оболочек. При этом мы пренебрегаем обратным действием электронов проводимости на внутренние электроны, жестко связанные с ядрами в рамках адиабатической теории. Такое приближение является достаточно точным из-за наличия запрещенной зоны.

Так как кинетическая энергия ионов \mathcal{H}_i в κ^2 раз меньше электронной энергии, то в адиабатической теории в нулевом приближении ею пренебрегают и рассматривают уравнение¹

$$(\mathcal{H}_e + \mathcal{H}_{ei}) \psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_m(\mathbf{R}) \psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (2)$$

Полную Ψ -функцию можно искать в виде разложения по полной ортогональной системе функций $\psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R})$; $\Psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_m \Phi_{nm}(\mathbf{R}) \psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R})$; значок n указывает на то, что мы ищем полную Ψ -функцию, примыкающую к n -му электронному состоянию, при этом член с $m = n$ является главным.

Подставив этот ряд для Ψ_n в (1), умножив потом на ψ_s^* и проинтегрировав по \mathbf{r} , получим

$$(\mathcal{H}_i + E_s^0) \Phi_s + \sum_m C_{sm} \Phi_m = E_n \Phi_s, \quad (3)$$

$$\Phi_s \equiv \Phi_{ns}, \quad E_s^0 = E_s(\mathbf{R}), \quad C_{sm} = A_{sm} + B_{sm},$$

$$A_{sm} = -\frac{\hbar^2}{M} \sum_j^N \sum_\alpha^3 A_{sm\alpha}^j \frac{\partial}{\partial X_{j\alpha}}, \quad B_{sm} = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_j^N B_{sm}^j,$$

$$A_{sm\alpha}^j = \int \psi_s^* \frac{\partial \psi_m}{\partial X_{j\alpha}} d\mathbf{r}, \quad B_{sm}^j = \int \psi_s^* \Delta'_{\mathbf{R}_j} \psi_m d\mathbf{r}, \quad d\mathbf{r} \equiv \prod_i^N d\mathbf{r}_i.$$

Полагая, что $\Phi_n \psi_n \ll \sum_{m \neq n} \Phi_m \psi_m$, находим при помощи метода последовательных приближений выражения для Φ_s с любой точностью^{1, 9}.

Уравнение для $\Phi_n \equiv \Phi_{nv}$ имеет вид

$$(\mathcal{H}_i + U_{2n} + \mathcal{H}'_{pn}) \Phi_{nv} = [E_{nv} - E_n(\mathbf{R}_0)] \Phi_{nv}, \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{H}'_{pn} = & (C_{nn} + \sum_{s \neq n} C_{ns} D_{sn} + \sum_{\substack{s \neq n \\ m \neq n}} C_{ns} D_{sm} D_{mn} + \dots) + \\ & + (U_{3n} + U_{4n} + \dots), \quad D_{sm} = (E_n - \mathcal{H}_i - E_s^0)^{-1} C_{sm}, \\ U_{2n} = & \frac{1}{2} \sum_{ij}^{N, N 3, 3} \sum_{\alpha\beta} \frac{\partial^2 E_n(\mathbf{R})}{\partial X_{i\alpha} \partial X_{j\beta}} \Big|_{\mathbf{R}=\mathbf{R}_0} \Delta X_{i\alpha} \Delta X_{j\beta}, \\ U_{3n} = & \frac{1}{6} \sum_{ijk} \sum_{\alpha\beta\gamma} \frac{\partial^3 E_n(\mathbf{R})}{\partial X_{i\alpha} \partial X_{j\beta} \partial X_{k\gamma}} \Big|_{\mathbf{R}=\mathbf{R}_0} \Delta X_{i\alpha} \Delta X_{j\beta} \Delta X_{k\gamma}, \end{aligned}$$

$\Delta X_{i\alpha} = X_{i\alpha} - X_{0i\alpha}$, v — совокупность фоновых i квантовых чисел. Выражение для \mathcal{H}'_{pn} см. в⁹.

Целесообразно $\psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ в (2) также разложить в ряд¹ по степеням $\Delta X_{i\alpha}$ вблизи положений равновесия \mathbf{R}_{0i} :

$$\psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) + \sum_{i\alpha} \frac{\partial \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})}{\partial X_{i\alpha}} \Big|_{\mathbf{R}=\mathbf{R}_0} \Delta X_{i\alpha} + \dots = \psi_n^0(\mathbf{r}) + \psi'_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}).$$

Так как $\partial \psi_n / \partial X_{i\alpha} \sim \psi_n / d$, а $[(\Delta X_{i\alpha})_{\text{ср}}]^{1/2} \sim a_0$, то второй член будет порядка $a_0/d \sim \kappa$, третий — κ^2 и т. д., d — постоянная решетки, $a_0 \sim \sqrt{\hbar/M\omega_D}$ — амплитуда нулевых колебаний, ω_D — дебаевская частота. Поэтому соответствующие им члены в выражении Ψ -функции системы следует включить в поправку Ψ'_{nv} к Ψ -функции нулевого приближения Ψ^0_{nv} .

Тогда $\Psi^0_{nv} = \Phi^0_{nv}(\mathbf{R}) \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0)$, а поправка

$$\begin{aligned} \Psi'_{nv} = & \sum_{m \neq n} \Phi_{mv}(\mathbf{R}) \psi_m(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \Phi^0_{nv}(\mathbf{R}) \psi'_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \\ & + \Phi'_{nv} \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) + \Phi'_{nv} \psi'_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad \Phi'_{nv} = \Phi_{nv} - \Phi^0_{nv} \sim \kappa \Phi^0_{nv}. \end{aligned}$$

Дифференцируя уравнение (2) по $X_{j\alpha}$, умножая затем на ψ_s^* и интегрируя по \mathbf{r} , находим для $s \neq m$

$$A_{sm}^j = |\nabla_{\mathbf{R}_j} \mathcal{H}_{et}(\mathbf{r}, \mathbf{R})|_{sm} (E_m^0 - E_s^0)^{-1} \quad (5)$$

и, используя (5), имеем

$$B_{sm}^j = |\Delta_{R_j} \mathcal{H}_{ei}(\mathbf{r}, \mathbf{R})|_{sm} (E_m^0 - E_s^0)^{-1} + \\ + 2 \sum_{r \neq m} (|\nabla_{R_j} \mathcal{H}_{ei}|_{sr}, |\nabla_{R_j} \mathcal{H}_{ei}|_{rm}) (E_m^0 - E_r^0)^{-1} (E_m^0 - E_s^0)^{-1} + \\ + 2 \left(\left[\int \psi_m^* \nabla_{R_j} \psi_m d\mathbf{r} - |\nabla_{R_j} \mathcal{H}_{ei}|_{mm} (E_m^0 - E_s^0)^{-1} \right], |\nabla_{R_j} \mathcal{H}_{ei}|_{sm} \right). \quad (6)$$

Для $m = n$ находим

$$\frac{\partial^2 E_n(\mathbf{R})}{\partial X_{i\alpha} \partial X_{j\beta}} = \left| \frac{\partial^2 \mathcal{H}_{ei}}{\partial X_{i\alpha} \partial X_{j\beta}} \right|_{nn} + \sum_{m \neq n} \left[\left| \frac{\partial \mathcal{H}_{ei}}{\partial X_{i\alpha}} \right|_{nm} \left| \frac{\partial \mathcal{H}_{ei}}{\partial X_{j\beta}} \right|_{mn} + \right. \\ \left. + \left| \frac{\partial \mathcal{H}_{ei}}{\partial X_{j\beta}} \right|_{nm} \left| \frac{\partial \mathcal{H}_{ei}}{\partial X_{i\alpha}} \right|_{mn} \right] (E_n^0 - E_m^0)^{-1}. \quad (7)$$

Если воспользоваться представлением одночастичных блоховских электронных ψ -функций $\psi_{\mathbf{k}} = e^{i(\mathbf{k}, \mathbf{r})} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ ($u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ — периодическая функция; вопрос об учете кулоновского взаимодействия будет рассмотрен ниже), то

$$|\nabla_{R_j} \mathcal{H}_{ei}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0)|_{nm} = |\nabla_{R_j} \sum_s V(\mathbf{r}_s - \mathbf{R}_{0j})|_{nm} = U_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^j = e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}, \mathbf{R}_{0j})} U_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}, \quad (8) \\ U_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} = - \int \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}_j) \nabla_{\mathbf{r}} V(\mathbf{r}_j) \psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j, \quad \mathbf{r}_j = \mathbf{r} - \mathbf{R}_{0j}.$$

В представлении одночастичных функций выражение (7) имеет вид (для $\mathbf{R} = \mathbf{R}_0$)

$$\frac{\partial^2 E_n(\mathbf{R})}{\partial X_{i\alpha} \partial X_{j\beta}} \Big|_{\mathbf{R}=\mathbf{R}_0} = \sum_{\mathbf{k}} \left| \frac{\partial^2 V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)}{\partial X_{i\alpha} \partial X_{j\beta}} \right|_{\mathbf{k}\mathbf{k}} \Big|_{\mathbf{R}=\mathbf{R}_0} \delta_{ij} n_{\mathbf{k}} + \\ + \frac{\partial^2 V(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)}{\partial X_{i\alpha} \partial X_{j\beta}} \Big|_{\mathbf{R}=\mathbf{R}_0} + \sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} [U_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\alpha}^i U_{\mathbf{k}'\mathbf{k}\beta}^j + U_{\mathbf{k}\mathbf{k}'\beta}^j U_{\mathbf{k}'\mathbf{k}\alpha}^i] (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}'})^{-1} n_{\mathbf{k}} (1 - n_{\mathbf{k}'}), \quad (9)$$

где $E_n(\mathbf{R})$ — собственное значение уравнения (2), $n_{\mathbf{k}}$ — электронные числа заполнения.

В формуле (9) в последнем члене множитель $n_{\mathbf{k}} - n_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}'}$ под знаком суммы можно заменить на $n_{\mathbf{k}}$ или в обычной симметричной форме — на $(n_{\mathbf{k}} - n_{\mathbf{k}'})/2$, так как сумма с симметричным членом $n_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}'}$, очевидно, равна нулю, поскольку при замене \mathbf{k} на \mathbf{k}' знаменатель суммируемого выражения меняет знак на обратный, а числитель не меняется.

3. ОБЫЧНАЯ ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ НА ОСНОВЕ АДИАБАТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ

Основным практическим недостатком адиабатической теории является невозможность выделить гамильтониан нулевого приближения \mathcal{H}_0 , зависящий одновременно от \mathbf{r} и \mathbf{R} (от \mathbf{R} — не как от параметров), и найти его собственные функции, имеющие вид произведений $\psi_m(\mathbf{r}) \Phi_n(\mathbf{R})$, и оператор возмущения $\mathcal{H}'(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ в явном виде. Это не позволяет развить обычную квантовомеханическую теорию возмущений и применить стандартную диаграммную технику.

Нетрудно видеть, что такая обычная теория возмущений может быть развита на основе результатов адиабатического приближения⁹. Будем искать полную Ψ -функцию, примыкающую к n -му электронному состоянию. Адиабатическая функция нулевого приближения в этом случае — в гармоническом приближении для фононов — нам известна: $\Psi_{nv}^0 = \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) \Phi_{nv}^0(\mathbf{R})$. Найдем гамильтониан, зависящий от \mathbf{r} и \mathbf{R} ,

одна из собственных функций которого равна Ψ_{nv}^0 , и воспользуемся им как гамильтонианом нулевого приближения.

Очевидно,

$$\mathcal{H}_0(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \mathcal{H}_{0e}(\mathbf{r}) + \mathcal{H}_{0i}(\mathbf{R}), \quad (10)$$

$$\mathcal{H}_{0e} = \mathcal{H}_e + \mathcal{H}_{ei}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0), \quad \mathcal{H}_{0i} = \mathcal{H}_i + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i\alpha \\ j\beta}} \frac{\partial^2 E_n(\mathbf{R})}{\partial X_{i\alpha} \partial X_{j\beta}} \Big|_{\mathbf{R}=\mathbf{R}_0} \Delta X_{i\alpha} \Delta X_{j\beta},$$

$$\mathcal{H}_0(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Psi_{m\mu}^0(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E_{m\mu}^0 \Psi_{m\mu}^0(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad \mathbf{R}_0 \equiv \mathbf{R}_{0n}.$$

Как обычно, фурье-компоненту кулоновского потенциала взаимодействия $V_c(\mathbf{k})$ с $\mathbf{k} = 0$ можно положить равной нулю, так как она компенсируется потенциалом ионов. Вообще говоря, остальные собственные функции полной ортогональной системы $\Psi_{m\mu}^0$, кроме Ψ_{nv}^0 , не имеют реального смысла, так как в (10) для всех m координаты равны \mathbf{R}_{0n} (а не \mathbf{R}_{0m}) и частоты $\omega(q)$ равны $\omega^n(q)$ (а не $\omega^m(q)$), но если две электронные функции отличаются друг от друга тем, что s электронов изменили свои импульсы \mathbf{k}_s на \mathbf{k}'_s , то \mathbf{R}_{0n} и $\omega^n(q)$ для них будут отличаться на величину порядка s/N , поэтому для состояний, близких к основному, зависимостью \mathbf{R}_{0n} и $\omega^n(q)$ от n можно пренебречь и, следовательно, все $\Psi_{m\mu}^0$ имеют непосредственный физический смысл.

Оператор возмущения \mathcal{H}' , очевидно, равен

$$\begin{aligned} \mathcal{H}' = \mathcal{H} - \mathcal{H}_0 &= -U_{2n} + \mathcal{H}_{ei}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) - \mathcal{H}_{ei}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) = \\ &= -U_{2n} + \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + \mathcal{H}_3 + \dots, \end{aligned} \quad (11)$$

где

$$\mathcal{H}_1 = \sum_{i\alpha} \frac{\partial \mathcal{H}_{ei}}{\partial X_{i\alpha}} \Big|_{\mathbf{R}=\mathbf{R}_0} \Delta X_{i\alpha}, \quad \mathcal{H}_2 = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i\alpha \\ j\beta}} \frac{\partial^2 \mathcal{H}_{ei}}{\partial X_{i\alpha} \partial X_{j\beta}} \Big|_{\mathbf{R}=\mathbf{R}_0} \Delta X_{i\alpha} \Delta X_{j\beta}$$

и т. д.

Используя соотношение (7), находим

$$\begin{aligned} U_{2n} &= |\mathcal{H}_2|_{nn} + \mathcal{H}_{2n}, \quad \mathcal{H}_{2n} = \sum_m |\mathcal{H}_1|_{nm}^2 (E_{0n}^0 - E_{0m}^0)^{-1}, \\ E_{0m}^0 &= E_m(\mathbf{R}_0). \end{aligned} \quad (12)$$

Подставляя (12) в (11), получаем

$$\mathcal{H}' = \mathcal{H}_1 + \overline{\mathcal{H}}_2 - \mathcal{H}_{2n} + \sum_{s=3}^{\infty} \mathcal{H}_s, \quad (13)$$

здесь $\overline{\mathcal{H}}_2 = \mathcal{H}_2 - |\mathcal{H}_2|_{nn}$; $|\mathcal{H}_1|_{nn} = 0$, так как

$$\frac{\partial E_n}{\partial X_{i\alpha}} \Big|_{\mathbf{R}=\mathbf{R}_0} = \left| \frac{\partial \mathcal{H}_{ei}}{\partial X_{i\alpha}} \right|_{nn} \Big|_{\mathbf{R}=\mathbf{R}_0} = 0.$$

$|\mathcal{H}_2|_{nn}$ и \mathcal{H}_{2n} являются операторами по фоновым степеням свободы и классическими величинами по электронным переменным. Теория возмущений для \mathcal{H}' по своим результатам, очевидно, полностью эквивалентна адиабатической теории возмущений, хотя по своей структуре обе теории и отличны. Отметим, что рассматриваемая теория возмущений с \mathcal{H}' в виде (11) полностью применима и в случае перекрывающихся зон, так как в отличие от теории молекул (эффект Яна — Теллера) вырождение для металла, как известно, снимается уже в рамках только электронной задачи (в случае сильной связи для электронов см. ^{14, 15}) и $E_n(\mathbf{R})$ определяется электронами всех перекрывающихся зон. Как известно, в модели

Фрёлиха оператор возмущения равен $\mathcal{H}'_F = \sum_{i\alpha} (\partial V(\mathbf{r}, \mathbf{R}) / \partial X_{0i\alpha}) \Delta X_{i\alpha}$, т. е. оператору \mathcal{H}_1 без члена $\sum_{i\alpha} (\partial V(\mathbf{R}, \mathbf{R}) / \partial X_{0i\alpha}) \Delta X_{i\alpha}$, который, однако, равен нулю при наличии центра симметрии. Таким образом, (11) соответствует исправленной модели Фрёлиха — Блоха, так как теперь \mathcal{H}' равен не просто \mathcal{H}_1 , а $\mathcal{H}_1 + \overline{\mathcal{H}}_2 - \mathcal{H}_{2n} + \mathcal{H}_3 + \dots$, и частоты $\omega(q)$ в (10) равны частотам в адиабатическом приближении, так как потенциальная энергия колебаний $U_i(\Delta \mathbf{R})$ равна

$$\frac{1}{2} \sum_{i\alpha j\beta} \left. \frac{\partial^2 E_n^0}{\partial X_{i\alpha} \partial X_{j\beta}} \right|_{\mathbf{R}=\mathbf{R}_0} \Delta X_{i\alpha} \Delta X_{j\beta}$$

в соответствии с нулевым приближением адиабатической теории. Оценим порядок членов, входящих в \mathcal{H}' : $\mathcal{H}_2 \sim \mathcal{H}_{2n} \sim |\mathcal{H}_2|_{nn} \sim \hbar \omega_D$, как \mathcal{H}_i ; $\mathcal{H}_1 \sim \hbar \omega_D / \kappa$; и далее $\mathcal{H}_s \sim \kappa \mathcal{H}_{s-1}$. Поправки к энергии $E_{m\mu}^0$ вычисляются по формулам обычной теории возмущений. Нетрудно видеть, что хотя $\mathcal{H}_1 \sim \hbar \omega_D / \kappa$ и $\overline{\mathcal{H}}_2 \sim \mathcal{H}_{2n} \sim \hbar \omega_D$, первая поправка к энергии E_{nv1} будет порядка $\kappa^2 \hbar \omega_D$, как и в адиабатическом разложении. Действительно, учтем сначала поправку от членов $\mathcal{H}_1, \overline{\mathcal{H}}_2, \mathcal{H}_{2n}$. Она равна диагональному матричному элементу от $\overline{\mathcal{H}}_2$ и $-\mathcal{H}_{2n}$ и второму приближению от \mathcal{H}_1 , так как $|\mathcal{H}_1|_{nv}; nv = 0$:

$$E_{nv1}^I = |\overline{\mathcal{H}}_2|_{nv; nv} - |\mathcal{H}_{2n}|_{nv; nv} + \sum_{m, \mu} |\mathcal{H}_1|_{nv; m\mu}^2 (E_{nv}^0 - E_{m\mu}^0)^{-1}.$$

Из определения $\overline{\mathcal{H}}_2$ следует, что $|\overline{\mathcal{H}}_2|_{nv; nv} = 0$. Поэтому

$$\begin{aligned} E_{nv1}^I &= \sum_{m, \mu} |\mathcal{H}_1|_{nv; m\mu}^2 (E_{nv}^0 - E_{m\mu}^0)^{-1} - \sum_m ||\mathcal{H}_1|_{nm}^2|_{vv} (E_{0n}^0 - E_{0m}^0)^{-1} = \\ &= |\mathcal{H}_1 (E_{nv}^0 - \mathcal{H}_0)^{-1} \mathcal{H}_1|_{nv; nv} - \sum_m ||\mathcal{H}_1|_{nm}^2|_{vv} (E_{0n}^0 - E_{0m}^0)^{-1}. \end{aligned} \quad (14)$$

Из-за недиагональности по v матричных элементов \mathcal{H}_1 в энергетических знаменателях первого члена в (14) помимо разности $E_{0n}^0 - E_{0m}^0$ появляются слагаемые $\pm \hbar \omega_q$. Поэтому E_{nv1}^I будет порядка $\hbar \omega_D |\overline{\mathcal{H}}_2|_{vv} / \varepsilon_F \sim \sim \kappa^2 \hbar \omega_D$ ($\varepsilon_F = \frac{p_F^2}{2m}$ — энергия Ферми). Действительно, подставляя формулу (8) и известные выражения $\Delta \mathbf{R}_i$ через фононные амплитуды $b_{q\lambda}$ ^{14, 16}

$$\begin{aligned} \Delta \mathbf{R}_i &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{q\lambda} \mathbf{e}_{q\lambda} (b_{q\lambda} e^{i(\mathbf{q}, \mathbf{R}_{0i})} + \text{э. с.}) \sqrt{\frac{\hbar}{2M\omega_{q\lambda}}}, \\ [b_{q\lambda}, b_{q'\lambda'}^\dagger] &= \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{qq'} \end{aligned}$$

($\mathbf{e}_{q\lambda}$ — единичный вектор поляризации фонона; N — число ионов в единице объема) в (14), находим первый член в формуле (14):

$$\begin{aligned} E_{nv1}' &= \sum_{\mathbf{k}q\lambda} |M_{\mathbf{k}q\lambda}|^2 [(N_{q\lambda} + 1) (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \hbar \omega_{q\lambda})^{-1} + \\ &+ N_{q\lambda} (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \hbar \omega_{q\lambda})^{-1}] n_{\mathbf{k}} (1 - n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) \end{aligned} \quad (15)$$

и второй член:

$$E_{nv1}'' = - \sum_{\mathbf{k}q\lambda} |M_{\mathbf{k}q\lambda}|^2 (2N_{q\lambda} + 1) (\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}})^{-1} n_{\mathbf{k}} (1 - n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}). \quad (16)$$

Суммирование по \mathbf{R}_{0i} дает $\delta_{\mathbf{k}', \mathbf{k}+\mathbf{q}+\mathbf{g}}$; \mathbf{g} — умноженный на 2π целочисленный вектор обратной решетки; мы будем полагать $\mathbf{g} = 0$.

Следует заметить, что в (15) учтено электрон-фононное взаимодействие, поэтому n_k в (16) могут отличаться от (15) на величину $\sim \kappa^2$, которой мы здесь пренебрегаем (см. приложение II).

В (15), (16) мы ввели блоховский матричный элемент $M_{kq\lambda}$:

$$M_{kq\lambda} = -\sqrt{\frac{\hbar N}{2M\omega_{q\lambda}}} (e_{q\lambda}, U_{k, k+q}). \quad (17)$$

Отсюда получаем

$$E_{nv1}^I = \sum_{kq\lambda} |M_{kq\lambda}|^2 n_k (1 - n_{k+q}) (\varepsilon_k - \varepsilon_{k+q})^{-1} \{ \hbar\omega_{q\lambda} (\varepsilon_{k+q} - \varepsilon_k + \hbar\omega_{q\lambda})^{-1} - \\ - 2N_{q\lambda} \hbar^2 \omega_{q\lambda}^2 [(\varepsilon_{k+q} - \varepsilon_k)^2 - \hbar^2 \omega_{q\lambda}^2]^{-1} \}, \quad (18)$$

$$E_{nv1}^I \sim \kappa^2 \hbar\omega_D,$$

так как

$$M_{kq\lambda} \sim \varepsilon_F a_0 / d \sim \kappa \varepsilon_F, \text{ а } \hbar\omega_{q\lambda} (\varepsilon_k - \varepsilon_{k+q})^{-1} (\varepsilon_{k+q} - \varepsilon_k + \hbar\omega_{q\lambda})^{-1} \sim \hbar\omega_D / \varepsilon_F^2.$$

Таким образом, хотя каждый член в E_{nv1}^I порядка $\hbar\omega_D$, из-за их взаимной компенсации E_{nv1}^I он оказывается порядка $\kappa^2 \hbar\omega_D$, как в адиабатической теории возмущений (см. выше). Эта компенсация \mathcal{H}_2 и $|\mathcal{H}_2|_{nn}$, а также \mathcal{H}_1 и \mathcal{H}_{2n} , играет существенную роль не только в первом, но и в более высоких приближениях теории возмущений. Если энергетические знаменатели не будут содержать электронные энергии, а только энергию фонона, т. е. будут порядка $\hbar\omega_D$, а не ε_F , то поскольку $\mathcal{H}_1 \sim \hbar\omega_D / \kappa$, а $\overline{\mathcal{H}}_2 \sim \mathcal{H}_{2n} \sim \hbar\omega_D$, в следующих приближениях для $\overline{\mathcal{H}}_2$ и \mathcal{H}_1 поправки могут оказаться порядка $\hbar\omega_D$ (или больше — в случае \mathcal{H}_1), а не $\kappa^2 \hbar\omega_D$. Энергетические знаменатели могут быть порядка $\hbar\omega_D$ только в том случае, если существуют отличные от нуля матричные элементы $\overline{\mathcal{H}}_2$ и \mathcal{H}_1 , диагональные по электронным квантовым числам n и недиагональные по v . Из определения $\overline{\mathcal{H}}_2$ видно, что $|\mathcal{H}_2|_{nn} = 0$; $|\mathcal{H}_1|_{nn}$ также равно нулю. Однако оператор второго приближения от \mathcal{H}_1 , равный $\mathcal{H}_1 (E_{nv}^0 - \mathcal{H}_0)^{-1} \mathcal{H}_1$, который имеет порядок $\hbar\omega_D$ (так как $E_{nv}^0 - \mathcal{H}_0 \sim \varepsilon_F$), может иметь отличные от нуля матричные элементы, диагональные по n и недиагональные по v . Но такой матричный элемент в любом приближении, как легко видеть, входит лишь в виде разности $|\mathcal{H}_1 (E_{nv}^0 - \mathcal{H}_0)^{-1} \mathcal{H}_1|_{nn} - \mathcal{H}_{2n}$, которая, как мы видели, порядка $\kappa^2 \hbar\omega_D$. Следовательно, и в высших приближениях энергетические знаменатели для $\overline{\mathcal{H}}_2$ и \mathcal{H}_1 будут порядка ε_F . Что касается высших приближений от \mathcal{H}_3 , \mathcal{H}_4 и т. д., то они не могут дать поправки порядка $\hbar\omega_D$, так как $\mathcal{H}_3 \sim \kappa \hbar\omega_D$, $\mathcal{H}_4 \sim \kappa^2 \hbar\omega_D$ и т. д. Таким образом, вычитание U_{2n} из $\mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + \mathcal{H}_3 + \dots$ в выражении для \mathcal{H}_1 играет весьма важную роль.

Мы вычислили E_{nv1}^I . Второй член $E_{nv1}^{II} \sim \kappa^2 \hbar\omega_D$ складывается из пяти слагаемых:

1) первое приближение от \mathcal{H}_4 : $|\mathcal{H}_4|_{nv; nv}$; 2) второе приближение от $\overline{\mathcal{H}}_2$; 3) первое приближение по \mathcal{H}_1 и первое по \mathcal{H}_3 ; 4) второе приближение по \mathcal{H}_1 (с вычитанием \mathcal{H}_{2n} ; см. выше) и первое — по $\overline{\mathcal{H}}_2$ и 5) четвертое приближение по \mathcal{H}_1 (также с соответствующим вычитанием \mathcal{H}_{2n} (см. ⁹). Следующие поправки E_{nvi} будут порядка $\kappa^4 \hbar\omega_D$ и выше. Мы видим, что для вычисления энергии E_{nv} с точностью $\kappa^2 \hbar\omega_D$ мы должны учесть в \mathcal{H}' (13) все \mathcal{H}_s вплоть до \mathcal{H}_4 .

Вариация E_{nv1} по $N_{q\lambda}$ определяет неадиабатическую поправку к частоте фонона $\omega_{q\lambda} - \Delta\omega_{q\lambda}$. Нетрудно видеть, что хотя E_{nv1}^I дает для

$\Delta\omega_{q\lambda}/\omega_{q\lambda}$ величину порядка κ^2 , $\Delta E_{nv1}^{\text{II}}$ дает $\Delta\omega_{q\lambda}/\omega_{q\lambda} \sim \kappa^2$. Легко видеть также, что поправка к скорости электрона v на поверхности Ферми $\partial\Delta\varepsilon_p/\partial p|_{p=p_F}$ за счет первого члена (15) в E_{nv1}^{I} , как и в расчетах, основанных на модели Фрëлиха³, и по обычной адиабатической теории⁸ оказывается порядка $\zeta\nu_0$; здесь p_F — фермиевский импульс и ζ — так называемый параметр Фрëлиха, определяемый по формуле

$$\zeta_\lambda = |M_{\mathbf{k}q\lambda}^0|^2 \frac{Vm p_F}{2\pi^2 \hbar^4 \omega_{q\lambda}}, \quad (19)$$

$M_{\mathbf{k}q\lambda}^0 = M_{\mathbf{k}q\lambda}$ с учетом экранирования (см. (23)); при акустическом законе дисперсии $\zeta_l = \zeta = \text{const}$, индекс l соответствует продольной ветви.

Такая большая поправка возникает благодаря тому, что энергетические знаменатели в (15) содержат $\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} \pm \hbar\omega_{q\lambda}$ и область $|\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}}| < \hbar\omega_D$ вносит существенный вклад в v .

Силы взаимодействия между электронами через фононы можно найти обычным образом в рамках теории возмущений. Матричный элемент взаимодействия двух электронов с начальными импульсами \mathbf{p}_1 и \mathbf{p}_2 и конечными \mathbf{p}_3 и \mathbf{p}_4 , связанный с обменом виртуальными фононами (если число фононов в начале равно нулю), равен

$$M_{\mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2; \mathbf{p}_3 \mathbf{p}_4} = M_1 + M_2,$$

$$M_1 = |\mathcal{H}_1|_{\mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2 N_{q\lambda}=0; \mathbf{p}_3 \mathbf{p}_4 N_{q\lambda}=1} \frac{|\mathcal{H}_1|_{\mathbf{p}_3 \mathbf{p}_2 N_{q\lambda}=1; \mathbf{p}_3 \mathbf{p}_4 N_{q\lambda}=0}}{\varepsilon_{\mathbf{p}_1} - \varepsilon_{\mathbf{p}_3} - \hbar\omega_{q\lambda}} +$$

$$+ \frac{|\mathcal{H}_1|_{\mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2 N_{q\lambda}=0; \mathbf{p}_1 \mathbf{p}_4 N_{q\lambda}=1} |\mathcal{H}_1|_{\mathbf{p}_1 \mathbf{p}_4 N_{q\lambda}=1; \mathbf{p}_3 \mathbf{p}_4 N_{q\lambda}=0}}{\varepsilon_{\mathbf{p}_2} - \varepsilon_{\mathbf{p}_4} - \hbar\omega_{q\lambda}},$$

$$\mathbf{p}_3 - \mathbf{p}_1 = \mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_4 = \mathbf{q}, \quad \varepsilon_{\mathbf{p}_1} - \varepsilon_{\mathbf{p}_3} = \varepsilon_{\mathbf{p}_4} - \varepsilon_{\mathbf{p}_2},$$

$$M_2 = \frac{\sum_{m\mu} |\mathcal{H}_2|_{n\nu; m\mu} |\mathcal{H}_2|_{m\mu; sv}}{E_{n\nu}^0 - E_{m\mu}^0} +$$

$$+ \sum_{m\mu} \left[\frac{|\mathcal{H}_2|_{n\nu; m\mu} |\mathcal{H}_1|_{m\mu; l\lambda} |\mathcal{H}_1|_{l\lambda; sv}}{(E_{n\nu}^0 - E_{m\mu}^0)(E_{n\nu}^0 - E_{l\lambda}^0)} + 2 \right] \quad (20)$$

Члены $|\mathcal{H}_2|_{nn}$ и $-\mathcal{H}_{2n}$ в \mathcal{H}' , являющиеся числами по электронным переменным, не вносят никакого вклада в $M_{\mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2; \mathbf{p}_3 \mathbf{p}_4}$. Никакой компенсации разных слагаемых, подобной той, которая существовала для поправки к энергии системы, для M не существует. Второй член, связанный с \mathcal{H}_2 , в κ^2 раз меньше, чем M_1 , и им можно пренебречь. Первый же член M_1 совпадает с матричным элементом, который получался в обычной модели Фрëлиха. Если передаваемая энергия $|\varepsilon_{\mathbf{p}_1} - \varepsilon_{\mathbf{p}_3}| < \hbar\omega_D$, M_1 очень велик: $\sim \varepsilon_F$, т. е. взаимодействие электронов оказывается существенно неадиабатическим эффектом. Ниже взаимодействие электронов будет рассмотрено точно, а не по теории возмущений (см. выражения (22), (23)).

В матричных элементах $|\mathcal{H}_s|_{mn}$ и, в частности, в $M_{\mathbf{k}q\lambda}$ в одночастичном представлении должно быть учтено кулоновское взаимодействие между электронами. Так как кулоновское взаимодействие является малым, его нельзя учесть по теории возмущений. Проще всего это сделать, пользуясь диаграммной техникой. Как показано в приложении I (фор-

мулы (П.1) — (П.3)), при этом в формулах (8), (9), (15) — (18) следует положить

$$|M_{\mathbf{k}q\lambda}|^2 = \frac{|M_{\mathbf{k}q\lambda}^H|^2}{\varepsilon(\mathbf{q}, \omega_{q\lambda})}, \quad M_{\mathbf{k}q\lambda}^H \underset{q \rightarrow 0}{=} -i \frac{4\pi Ze^2}{q} \sqrt{\frac{\hbar N}{2M\omega_{q\lambda}}} \left(\mathbf{e}_{q\lambda}, \frac{\mathbf{q}}{q} \right), \quad (21)$$

где $M_{\mathbf{k}q\lambda}^H$ — матричный элемент без учета экранирования, а $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega) = 1 - V_{c0}(\mathbf{q})P(\mathbf{q}, \omega)$ — диэлектрическая проницаемость, $V_{c0} \underset{q \rightarrow 0}{=} 4\pi e^2/q^2$; $P(\mathbf{q}, \omega)$ — так называемая поляризационная петля, Z — заряд иона, объем кристалла V полагаем равным единице. В (21) можно $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega_{q\lambda})$ заменить приближенно на $\varepsilon(\mathbf{q}, 0) = 1 + (\kappa_D^2/q^2)$. Таким образом, в произведении $M_{\mathbf{k}q\lambda}^* M_{\mathbf{k}q\lambda}$ один множитель должен браться с учетом экранирования, а другой — без учета экранирования. Выражение для матричного элемента $|\mathcal{H}_2|_{m\lambda}$ приведено в приложении I (П.8).

Мы вычислили поправку к энергии системы, связанную с электрон-фононным взаимодействием. При этом кулоновское отталкивание между электронами мы рассматривали лишь как причину экранировки электрон-фононного взаимодействия. Однако кулоновское отталкивание вносит, разумеется, и непосредственный вклад в энергию системы. Для вычисления этого вклада проще всего найти полное эффективное взаимодействие между электронами, так называемый четырехполюсник V_{eff} . Как показано в приложении I (формулы (П.4) — (П.6)), он равен взаимодействию через фононы, описываемому выражением для M_1 в (20), $-V'_{ep}$, экранированному кулоновскому отталкиванию V_c и смешанному члену V_{epc} :

$$V_{\text{eff}} = V'_{ep} + V_c + V_{epc}, \quad V'_{ep} = \sum_{\lambda} [|M_{\mathbf{k}q\lambda}^H|^2 D_{\lambda}(\omega, \mathbf{q})/\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)], \quad (22)$$

$$V_c = V_{c0}(\mathbf{q})/\varepsilon(\mathbf{q}, \omega), \quad V_{epc} = V'_{ep}P(\mathbf{q}, \omega)V_c,$$

$$D_{\lambda}(\omega, \mathbf{q}) = \frac{2\omega_{q\lambda}}{\omega^2 - \omega_{q\lambda}^2 + i\delta}. \quad (23)$$

Так как

$$V'_{ep} + V_{epc} = V_{ep} \equiv \sum_{\lambda} |M_{\mathbf{k}q\lambda}^2| (D_{\lambda} \omega, \mathbf{q}),$$

то

$$V_{\text{eff}} = V_c + V_{ep}, \quad M_{\mathbf{k}q\lambda}^2 = \frac{M_{\mathbf{k}q\lambda}^H}{\varepsilon(\mathbf{q}; \omega)};$$

D_{λ} — фононная функция Грина.

Таким образом, благодаря наличию смешанного члена, в полное электрон-фононное взаимодействие, получающееся из четырехполюсника после вычитания экранированного кулоновского отталкивания, и в поправку к энергии электрона входит множитель $|M^H|^2/\varepsilon^2$, который ведет себя как q^2/ω_q при $q \rightarrow 0$, а не $|M^H|^2/\varepsilon$, как в поправке к энергии фонона $\Pi = |M^H|^2 P/\varepsilon$ (см. (П.2)).

На основе развитой выше обычной теории возмущений, которая основывается на адиабатическом разложении, может быть построена стандартная диаграммная техника; она излагается в приложении II.

Хотя в адиабатической теории, как мы видели, поправки к энергии системы и к вершинам (см. приложение II) представляют собой разложение по степеням κ^2 , но из-за неадиабатического поведения электронов в тонком слое толщиной порядка $\hbar\omega_D$ вблизи поверхности Ферми, поправка к полной Ψ -функции системы может оказаться немалой. С этим свя-

заны такие неадиабатические эффекты, как большая величина константы взаимодействия электронов через фононы и перенормировка электронной скорости на поверхности Ферми порядка ζ .

Как мы видели, оператор возмущения в нашей теории возмущений \mathcal{H}' (11), (13) имеет сложную структуру, он представляет собой ряд по степеням κ из членов, описывающих электрон-фононное взаимодействие и чисто фононное взаимодействие. Своеобразие оператора \mathcal{H}' заключается в том, что старший член, входящий в него, $-\mathcal{H}_1$ — порядка $\hbar\omega_D/\kappa$ и лишь следующий член — порядка $\hbar\omega_D$, тогда как энергия колебаний решетки в нулевом гамильтониане — порядка $\hbar\omega_D$. Хотя наибольшая поправка к энергии системы оказывается, тем не менее, порядка $\kappa^2\hbar\omega_D$, а следующие слагаемые — $\kappa^4\hbar\omega_D$ и т. д., т. е. не содержат неадиабатических членов, но более тонкие характеристики металла, определяющиеся непосредственно оператором \mathcal{H}_1 в \mathcal{H}' : поправка к Ψ -функции Ψ' , матричный элемент перехода электрона с излучением фонона $M_{kq\lambda}$ ($\sim\hbar\omega_D/\kappa$), электрон-электронное взаимодействие через виртуальные фононы ($\sim\varepsilon_F$ при $|\varepsilon_{p_2} - \varepsilon_{p_1}| < \hbar\omega_D$), собственноэнергетическая часть Σ_1 ($\sim\hbar\omega_D$) и перенормировка электронной скорости на поверхности Ферми ($\sim\zeta$) — оказываются большими (см. приложение II). Значения этих неадиабатических величин дополнительно увеличиваются, если они определяются интегралами не по всей ферми-сфере, а главный вклад в них вносит слой неадиабатических электронов толщиной $\hbar\omega_D$ вблизи ферми-поверхности.

4. МОДЕЛЬ ФРЭЛИХА И УСТОЙЧИВОСТЬ РЕШЕТКИ

Как известно, из расчетов, основанных на модели Фрелиха, вытекает, что при малых q перенормированная частота для продольных фононов $\omega_l(q)$ имеет вид $\omega_l(q) = \omega_{l0}(q)\sqrt{1 - 2\zeta_0}$, где ζ_0 определяется формулой (19) с заменой $\omega(q)$ на $\omega_0(q)$, $\omega_0(q)$ — затравочная частота; при этом предполагается, что при $q \rightarrow 0$ $\omega_0 = u_0q$, т. е. что $\omega_0(q)$ описывается акустическим законом дисперсии. Таким образом, при $\zeta_0 \geq 1/2$ решетка должна стать неустойчивой. Мы видели выше, однако, что в рамках адиабатической теории фононная частота перенормируется из-за неадиабатических и ангармонических членов лишь на малую величину порядка κ^2 .

Отсюда можно сделать вывод о том, что заключение относительно неустойчивости решетки при $\zeta_0 \geq 1/2$ является иллюзорным⁸. Однако такой вывод нельзя заранее считать полностью обоснованным, так как сама неперенормирующая адиабатическая частота может существенно зависеть от параметра ζ_0 и при достаточно большой величине ζ_0 обращаться в нуль.

Действительно, из (7) следует, что адиабатическая силовая матрица $(\partial^2 E_n^0 / \partial X_{0i\alpha} \partial X_{0j\beta})$ равна сумме положительно определенной матрицы $|\mathcal{H}_2|_{nn} / (\Delta X_{i\alpha} \Delta X_{j\beta})$ и отрицательно определенной матрицы $\mathcal{H}_{2n} / (\Delta X_{i\alpha} \Delta X_{j\beta})$ (знаменатели $E_{0n}^0 - E_{0m}^0$ отрицательны, так как E_n^0 — энергия основного состояния). Используя формулу (9) и известную формулу для частоты¹⁰

$$\omega_{q\lambda}^2 = \sum_{\alpha\beta} e_{q\lambda\alpha} D_{\alpha\beta}(q) e_{q\lambda\beta}, \quad D_{\alpha\beta}(q) = \frac{1}{M} \sum_{\mathbf{R}_{0ij}} \Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_{0ij}) e^{-i(\mathbf{q}, \mathbf{R}_{0ij})},$$

$$\Phi_{\alpha\beta}(\mathbf{R}_{0ij}) = \frac{\partial^2 E_n^0}{\partial X_{0i\alpha} \partial X_{0j\beta}}, \quad (24)$$

получаем для продольной частоты выражение

$$\omega_l(q) = \omega_{l0}(q) \sqrt{1 - (\bar{\omega}^2/\omega_{l0}^2)}, \quad (25)$$

т. е. выражение такого же типа, как в модели Фрëлиха с $2\zeta_0 = \bar{\omega}^2/\omega_{l0}^2$.

При этом $\bar{\omega}^2 = \sum_{\mathbf{k}} \frac{2\omega_{\mathbf{q}\mathbf{l}}}{\hbar} |M_{\mathbf{k}\mathbf{q}\mathbf{l}}|^2 (n_{\mathbf{k}} - n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}) (\epsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \epsilon_{\mathbf{k}})^{-1} > 0$ и пропорцио-

нально величине квадрата модуля матричного элемента электрон-фононного взаимодействия. Однако ω_{l0}^2 согласно (9) определяется силовой матрицей

$$\left| \frac{\partial^2 \mathcal{H}_{ei}}{\partial X_{0i\alpha} \partial X_{0j\beta}} \right|_{nn} = \sum_{\mathbf{k}} \left| \frac{\partial^2 V(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)}{\partial X_{0i\alpha} \partial X_{0j\beta}} \right|_{\mathbf{k}\mathbf{k}} \delta_{ij} n_{\mathbf{k}} + \frac{\partial^2 V(\mathbf{R}_{0i} - \mathbf{R}_{0j})}{\partial X_{0i\alpha} \partial X_{0j\beta}},$$

т. е. при $R_{0ij} \neq 0$ эта матрица определяется только кулоновским отталкиванием одних ионов. Так как $V(\mathbf{R}_{ij})_{R_{ij} \rightarrow \infty} = Z^2 e^2 / R_{ij}$, то для ω_{l0} при малых q находим из (24), как модели «голых» ионов^{10-13, 17-20},

$$\omega_{l0}^2 = \frac{4\pi Z^2 e^2 N}{M} + a^2 q^2 \quad (26)$$

(член $a^2 q^2$ связан с поведением $V(R_{ij})$ при небольших R_{ij}). Следовательно, ω_{l0} является плазменной ионной частотой и описывается, таким образом, не акустическим, как в модели Фрëлиха, а оптическим законом дисперсии при $q \rightarrow 0$. Может ли это привести к обращению $\omega_l(q)$ в нуль при больших значениях ζ_0 и к неустойчивости решетки, легко решить, вычислив $\omega_l(q)$ по формуле (25). Мы проведем этот расчет несколько другим путем, который позволяет одновременно выяснить обоснованность модели Фрëлиха.

Сравнение модели Фрëлиха с адиабатическим приближением в его канонической форме трудно провести; но это легко сделать, если воспользоваться адиабатической теорией в форме обычной квантовомеханической теории возмущений в (10) — (13).

Мы видели, что оператор возмущения \mathcal{H}' для адиабатической теории согласно (13) существенно отличается от $\mathcal{H}' = \mathcal{H}_1$ в модели Фрëлиха. Может быть, можно все же найти такой нулевой гамильтониан $\tilde{\mathcal{H}}_0$, равный сумме гамильтонианов не взаимодействующих электронного и фононного полей, чтобы оператор возмущения $\tilde{\mathcal{H}}'$, равный разности точного гамильтониана (1) и $\tilde{\mathcal{H}}_0$, равнялся \mathcal{H}_1 ? Из (1), (10), (13) видно, что это невозможно, т. е. что модель Фрëлиха в буквальной форме не может быть получена из точного гамильтониана (1). Однако можно выбрать $\tilde{\mathcal{H}}_0$ таким образом, чтобы поправки к энергии системы и энергии возбуждений — порядка $\hbar\omega_D$ — определялись только членом \mathcal{H}_1 , как в модели Фрëлиха; поправки порядка $\kappa^2 \hbar\omega_D$ будут определяться и другими членами в $\tilde{\mathcal{H}}'$. Нетрудно видеть, что $\tilde{\mathcal{H}}_0$ при этом должен иметь вид⁹:

$$\tilde{\mathcal{H}}_0 = \mathcal{H}_e + \mathcal{H}_{ei}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_0) + \tilde{\mathcal{H}}_{0i}, \quad \tilde{\mathcal{H}}_{0i} = \mathcal{H}_i + |\mathcal{H}_2|_{nn}, \quad (27)$$

что соответствует существенному иному, чем в (10), выбору силовой матрицы в \mathcal{H}_{0i} . При этом оператор возмущения равен

$$\tilde{\mathcal{H}}' = \mathcal{H} - \tilde{\mathcal{H}}_0 = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 + \sum_{s=3}^{\infty} \mathcal{H}_s, \quad (28)$$

и, следовательно, поправка к энергии $E_{n\nu 1} = \sum_{m\mu} |\mathcal{H}_1|_{n\nu; m\mu}^2 (E_{n\nu}^0 - E_{m\mu}^0)^{-1} \sim \hbar\omega_D$, т. е., действительно, главная поправка $\sim \hbar\omega_D$ определяется членом \mathcal{H}_1 в $\tilde{\mathcal{H}}'$; остальные члены в (28) дают поправки $\sim \kappa^2 \hbar\omega_D$ и выше.

Поскольку мы исходим из точного гамильтониана \mathcal{H} (1), в отличие от модели Фрёлиха, силовая матрица в \mathcal{H}_0 известна и, как было показано выше, затравочная продольная частота ω_{l0} определяется формулой (26). Так как \mathcal{H}' согласно (28) не содержит малого параметра κ , как в случае (13), мы не можем пользоваться теорией возмущений; но если нас интересуют поправки к энергии возбуждений и энергии системы только порядка $\hbar\omega_D$, можно провести суммирование всех существенных графиков, оставив в \mathcal{H}' лишь член \mathcal{H}_1 . При этом электронная собственно-энергетическая часть Σ_1 и фоновый поляризационный оператор Π (см. приложение II) будут определяться рис. 6, 7, в которых оставлены только вторые графики, а Σ_2 — рис. 8 с одним первым графиком, как в модели «голых» ионов (и модели Фрёлиха). Для Π_l , согласно (21) и (П.2), при этом находим ^{21, 22}

$$\Pi_l = |M_{\mathbf{k}q}^{\pi}|^2 P/\varepsilon(\mathbf{q}, \omega_{lq}) = |M_{\mathbf{k}q}^{\pi}|^2 V_{c0}^{-1}(\mathbf{q}) (\varepsilon^{-1}(\mathbf{q}, \omega_{lq}) - 1).$$

При малых q — это соответствует так называемой модели «желе» — M^{π} определяется выражением (П.3). При этом $|M^{\pi}|^2/\varepsilon \sim 1/\omega_0(q)$. Поэтому, определяя $\omega(q)$ из условия $D^{-1} = D_0^{-1} - \Pi = 0$, получаем ¹⁰

$$\omega_l^2(q) = \frac{4\pi e^2 Z^2 N}{M} \left(1 - \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon}\right) + a^2 q^2 \approx \frac{4\pi Z^2 N e^2}{M \varepsilon(\mathbf{q}, 0)} + a^2 q^2 \approx \frac{4\pi e^2 Z^2 N}{M \kappa_D^2} q^2 + a^2 q^2. \quad (29)$$

Можно получить более точное выражение для $\omega_l(q)$, если воспользоваться при вычислении M^{π} более точным выражением $V(R_{ij})$, чем в (П.3), не ограничиваться приближением большой плотности при расчете P и вычислять M^{π} , V_{c0} и P , применяя блоховские функции, а не плоские волны. При этом частота, определяемая выражением вида (29), с точностью до членов порядка $\kappa^2 \hbar \omega_D$ будет совпадать с адиабатической частотой. Как известно, из (29) следует существование коновских особенностей для $\omega(q)$ при $q = 2p_F$.

Мы видим, что исходящая из точного гамильтониана системы электронов и ионов модель, наиболее близкая к обычной модели Фрёлиха, совпадает с моделью «голых» ионов, рассматривавшейся ранее независимо от модели Фрёлиха. Нетрудно видеть, что лежащее в основе модели Фрёлиха допущение об акустическом законе дисперсии для затравочных продольных частот и одновременно о виде оператора возмущения $\mathcal{H}' = \mathcal{H}_1$ фактически основано на предположении о возможности независимого выбора нулевого гамильтониана и оператора возмущения. Однако ясно, что при заданном полном гамильтониане системы независимый выбор \mathcal{H}_0 и \mathcal{H}' невозможен. Разумеется, выбор нулевого гамильтониана в виде (27) нерационален, так как оператор возмущения, как и в модели Фрёлиха, не содержит малого параметра κ и ввиду этого поправка к $\omega_{l0}(q)$ и к энергии E_{nv} оказывается того же порядка, что энергия колебаний решетки в нулевом гамильтониане, а частотам $\omega_0(q)$ не соответствуют даже положения равновесия ионов — как в адиабатической теории. Если в адиабатической теории фононы уже в нулевом приближении являются «одетыми», то для \mathcal{H}_0 в виде (27) они являются «голыми».

Таким образом, вычитание $\bar{\omega}^2$ из ω_{l0}^2 не может привести, как в модели Фрёлиха, к нулевым или мнимым значениям $\omega_l(q)$, так как $\omega_{l0}(q)$ описывается не акустическим, а оптическим законом дисперсии. Характерно, что в (29) входит $(\varepsilon - 1)/(2\varepsilon) = \kappa_D^2/[2(\kappa_D^2 + q^2)]$, а не ζ_0 ; это связано с тем, что во второй график рис. 7 входит $|M^{\pi}|^2/\varepsilon$, а не $|M^{\pi}|^2 = |M^{\pi}|^2/\varepsilon^2$, как во второй график рис. 6 (см. приложение); поэтому

выражения для Σ_1 и Σ_2 содержат ξ или $\lambda = \xi \langle \sum_{\mathbf{v}} u_i^2 q^2 \gamma_{\mathbf{v}} / \omega_{\mathbf{v}}^2(q) \rangle_{\text{ср}}$; см. (31), (32) и приложение II. Поскольку при любом значении ξ_0 или ξ учет электрон-фоонного взаимодействия приводит лишь к переходу от оптического закона дисперсии к акустическому, а не к обращению $\omega_l(q)$ в нуль, заключение о возможной неустойчивости решетки в рассматриваемом трехмерном случае при больших значениях ξ_0 , в конечном счете, оказывается необоснованным. Однако этот результат не является универсальным. Для двумерных или одномерных систем положение существенно изменяется. В одномерном случае ионная плазменная частота $\omega_0 = u_0 q$ и $\varepsilon(q, 0) \sim \text{const}$; можно показать, что при низких температурах ^{24a} (см. также ^{24b}) $2P |M^n|^2 / \varepsilon \omega_0 \approx -\tilde{\xi} \ln(\varepsilon_F/T)$. Поэтому из (25) находим $\omega = \omega_0 \sqrt{1 - \tilde{\xi} \ln(\varepsilon_F/T)}$, т. е. при достаточно низкой температуре решетка может стать неустойчивой при любом значении параметра $\tilde{\xi}$.

Как известно, существуют другие вполне реальные механизмы неустойчивости решетки: моттовский переход диэлектрика в металл, так называемое пайерлсовское удвоение, мартенситное превращение в соединениях типа A-15, по своей природе, согласно моделям Лаббе — Фриделя и Горькова ^{23, 24a}, близкое к пайерлсовскому переходу, и т. д. Переходы последнего типа связаны с тем, что при изменении симметрии решетки выигрывается электронная энергия. Они соответствуют квазиодномерной картине (см. выше) и также приводят к особенностям фоонного поляризационного оператора. Однако рассмотрение неустойчивостей и структурных переходов этого типа не входит в задачу настоящей статьи (см. ³⁵).

Следует заметить, что если даже в противоречии с гамильтонианом (1) принять, что $\omega_{l0} = u_{l0} q$ при $q \rightarrow 0$, для перенормированной частоты получается выражение $\omega_l(q) = \omega_{l0}(q) \sqrt{1 - (2\xi_0 \kappa_D^2 / q^2)}$, а не $\omega_l(q) = \omega_{l0}(q) \sqrt{1 - 2\xi_0}$, так как во второй график рис. 7 входит $M^{n*} M^0$, а не $|M^0|^2$, как предполагалось в расчетах по модели Фрëлиха. Мы видим, что применение модели Фрëлиха с загравочной акустической продольной частотой и взаимодействием типа $|M^0|^2$ приводит к некорректным результатам при вычислении фоонного спектра.

5. ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В НОРМАЛЬНЫХ И СВЕРХПРОВОДЯЩИХ МЕТАЛЛАХ

Остановимся теперь на некоторых вопросах, связанных с сверхпроводимостью металлов. Как показано в приложении II (см. рис. 8), уравнение для спаривательной собственно-энергетической части Σ_2 , определяющей сверхпроводящую щель, имеет такой же вид, как в модели Фрëлиха ²⁵:

$$\left. \begin{aligned} \Sigma_2(\mathbf{p}, \omega_n) = \frac{T}{(2\pi)^3} \sum_{\lambda, \omega_n'} \int \Gamma_1^\lambda(\mathbf{p}, \mathbf{k}, \mathbf{p}-\mathbf{k}) D_\lambda(\mathbf{p}'-\mathbf{k}, \omega_n - \omega_n') \times \\ \times \Gamma_1^\lambda(\mathbf{k}, \mathbf{p}, \mathbf{k}-\mathbf{p}) F^+(k) dk \quad (\hbar=1), \quad D_\lambda(q) = \frac{-2\omega_{q\lambda}}{\omega_n^2 + \omega_{q\lambda}^2}, \\ F^+ = \frac{\Sigma_2}{(G_0^{-1} - \Sigma_1)(G_0^{-1} - \Sigma_{1-}) + \Sigma_2^2}, \quad \Gamma_1^\lambda = M_{\mathbf{k}q\lambda}^2, \quad \omega_n = (2n+1)\pi T. \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

Нулевая функция Грина $G_0 = (i\omega_n - \xi)^{-1}$; ξ — энергия свободной частицы, отсчитанная от энергии Ферми; $G_{0-} = G_0(-\omega_n)$, $\Sigma_{1-} = \Sigma_1(-\omega_n)$. В формуле (30) в выражение для матричного элемента M^0 и D -функции

всюду входит реальная фононная частота, совпадающая, как было показано выше, с адиабатической частотой. Нетрудно видеть, однако, что если бы мы не пользовались адиабатической теорией, а исходили бы из гамильтониана $\tilde{\mathcal{H}}_0$ (27), когда M^0 содержит $\omega_0(q)$, а не $\omega(q)$, — нулевая частота $\omega_0(q)$ также выпала бы из уравнения (30) для Σ_2 и соответствующего уравнения для Σ_1 (см. (32)), и поэтому в Σ_1 и Σ_2 и в этом случае будет входить параметр ξ , а не ξ_0 . Это объясняется тем, что в такой модели D -функция имеет вид ³⁴ $D_F = 2\omega_0(q)/[\omega^2 - \omega^2(q) + i\delta]$, и, следовательно, $|M^0(\omega_0)|^2 D_F = |M^0(\omega)|^2 D$.

Перейдем от интегрирования по ϑ и $|k|$ к интегрированию по q и ξ . Учтем также зависимость M^0 от $\omega(q)$ при реальном законе дисперсии согласно ⁷, при этом из (21) получаем $p_F m |M^0|^2 / (2\pi^2) = -\xi \gamma_\lambda(q) u_l^2 q^2 / 2\omega_{q\lambda}$; $\gamma_\lambda = (\mathbf{e}_{q\lambda}, \mathbf{q}/q)^2 \Phi(q)$, Φ — медленно меняющаяся функция от q ; $\Phi(0) = 1$ (см. ²⁶); ξ — параметр Фрёлиха, определяющийся уравнением (19). Тогда из (30) находим уравнение ^{3, 26} для

$$\begin{aligned} \Delta(\omega_n) &= \Sigma_2(\omega_n) / [1 - (if(\omega_n)/\omega_n)], \quad f(\omega_n) = \Sigma_1|_{\omega_n=0} - \Sigma_1(\omega_n) \\ \Delta(\omega_n) &= \frac{\xi T}{2Z(\omega_n) p_F^3} \sum_{\omega_n'} \int_0^{k_1} q dq \sum_{\lambda}^3 [u_l^2 q^2 \gamma_\lambda(q) / \omega_\lambda^2(q)] \times \\ &\quad \times \int d\xi \frac{\omega_\lambda^2(q)}{\omega_\lambda^2(q) + (\omega_n - \omega_n')^2} \frac{\Delta(\omega_n')}{\omega_n'^2 + \xi^2 + \Delta^2(\omega_n')}, \quad (31) \\ Z(\omega_n) &= 1 - if(\omega_n)/\omega_n, \quad k_1 = \min(q_0, 2p_F). \end{aligned}$$

Сверхпроводящая щель $\Delta(T)$, как известно, определяется из уравнения $\Delta(\omega)|_{\omega=\Delta(T)} = \Delta(T)$, где $\Delta(\omega)$ — аналитическое продолжение $\Delta(\omega_n)$ к вещественным непрерывным частотам. Из формулы (31) видно, что безразмерной константой взаимодействия является величина

$$\lambda_{\text{eff}} = \xi \left\langle \sum_v^3 \frac{u_l^2 q^2 \gamma_v}{\omega_v^2(q)} \right\rangle_{\text{ср}} \left(1 + \frac{f(\omega)}{\omega} \right)^{-1} \Big|_{\omega=\Delta(T)},$$

причем среднее берется по фононному спектру, а значение $f(\omega)/\omega|_{\omega=\Delta(T)}$ близко к $f(\omega)/\omega|_{\omega=0}$, так как $\Delta(T) \ll \omega_D$.

При акустическом законе дисперсии для $\omega_l(q)$ в случае нормального металла при $T=0$ $f(\omega)$ имеет вид ⁹

$$\text{Re } f(\omega) = \frac{\xi}{4p_F^3} \int_0^{k_1} \omega(q) \ln \left| \frac{\omega + \omega(q)}{\omega - \omega(q)} \right| q dq,$$

при $\omega \ll \omega_D$ $\text{Re } f = \xi \omega k_1^2 / 4p_F^3 \equiv b\omega$, при $\omega \gg \omega_D$ $\text{Re } f = \xi u^2 k_1^4 / 8p_F^3 \omega$,

$$\text{Im } f = \begin{cases} \pi \xi \omega^3 / 12 p_F^3 u^2, & \sqrt{\frac{\pi}{M}} \omega_D \ll |\omega| < \omega_D, \\ \pi \xi u k_1^3 \text{sgn } \omega / 12 p_F^3, & |\omega| > \omega_D. \end{cases} \quad (32)$$

q_0 — максимальный фононный импульс, u — скорость звука. Если пользоваться реальным законом дисперсии, то параметр ξ заменяется величиной $\lambda = \xi \langle \sum_v u_l^2 q^2 \gamma_v / \omega_v^2(q) \rangle_{\text{ср}}$ ^{26, 27}. В случае сверхпроводника поправка для $f(\omega)$ будет порядка Δ^2/ω_D^2 .

Таким образом, безразмерная эффективная константа взаимодействия оказывается равной $\lambda_{\text{eff}} = \lambda/(1 + \lambda)$. Эта замена является следствием перенормировки Σ_1 и Σ_2 .

Мы видим, что поскольку выражение для $|M^a|^2 D$ содержит только реальную фононную частоту, параметр ζ_0 не входит в уравнение для щели и, следовательно, в выражение для критической температуры T_K . При акустическом законе дисперсии в уравнение (31) входит ζ , а при реальном законе дисперсии — λ . Поэтому верхний предел для T_K , очевидно, не может быть связан с максимальным значением ζ_0 , равным $1/2$, как ранее предполагалось. Помимо того, что такое максимальное значение не существует, даже в случае слабой связи ($\zeta \ll 1$) и акустического закона дисперсии для фононной (реальной) частоты T_K будет определяться формулой $T_K = 1,14 \hbar \omega_D e^{-1/\zeta}$, а не $T_K = 1,14 \hbar \omega_D e^{-1/\zeta_0}$. При реальном законе дисперсии ζ заменяется величиной $\lambda = \zeta \langle \sum_v [u_i^2 q^2 \gamma_v / \omega_v^2(q)] \rangle_{\text{ср}}$ (см. выше).

В случае же сильной связи, как мы видели, из-за перенормировки Σ_2 и Σ_1 , параметром взаимодействия является вместо λ величина $\lambda_{\text{eff}} = \lambda/(1 + \lambda)$, которая даже при $\lambda \rightarrow \infty$ стремится к единице. Эта константа согласно ⁷ и определяет критическую температуру (см. также ²⁸). Наличие верхнего предела для λ_{eff} , равного единице, является главной причиной верхнего предела для T_K . В (30), (31) не рассматривался эффект кулоновского отталкивания, уменьшающего T_K , учет его не представляет труда (см. ⁷).

Отметим одну особенность поведения скорости электронов на поверхности Ферми и критической температуры в зависимости от плотности электронов n . Согласно (32) $\text{Re } \Sigma_1$ и $\text{Im } \Sigma_1$ обнаруживают неаналитическое поведение в точке $q_0 = 2p_F$, $p_F \sim \hbar^3 \sqrt{n}$. Эта особенность является особенностью типа коновской, но не для поляризационного оператора Π (и, следовательно, для $\omega(q)$), а для электронного массового оператора Σ_1 , и притом как функции параметра p_F , а не переменной ω (Π , как известно, имеет особенность по переменной q). Аналогичная зависимость для Σ_1 получается и в эйнштейновской модели с одной частотой ²⁶ и в случае реального фононного спектра из-за верхнего предела k_1 в (32). В действительности имеется еще кулоновское отталкивание, поэтому $b = b_{ph} + b_c$. Неаналитическая зависимость b , а следовательно, и скорости $v = v_0/(1 + b)$ на поверхности Ферми и эффективной массы m^* от $p_F \sim \hbar n^{1/3}$, т. е. разрыв производных $\partial b / \partial n = \partial m^* / \partial n$, может экспериментально наблюдаться при изменении плотности электронов n (например, при введении примесей) в туннельных экспериментах Томаша и Роуэлла, в измерениях теплоемкости и циклотронной массы. Такая же особенность коновского типа возникает и для Σ_2 согласно уравнению (31) из-за верхнего предела k_1 интеграла в (31), т. е. Σ_2 также обладает неаналитической зависимостью от n в точке $q_0 = 2p_F$. В работе ²⁶ был найден максимум критической температуры T_K как функции n в эйнштейновской модели, являющийся следствием этой особенности (см. также ²⁹). Такая же неаналитическая зависимость Σ_2 и T_K должна наблюдаться и в случае реального фононного спектра. Учет анизотропии и процессов переброса несколько сглаживает эту особенность для Σ_1 и Σ_2 . Возможно, что наблюдаемая в экспериментах ³⁰ немонотонная зависимость T_K от давления при введении примесей связана не только с изменением топологии поверхности Ферми, но и с этой особенностью коновского типа.

В заключение остановимся на вопросе о проводимости нормальных металлов. На основе канонической адиабатической теории возмущений матричный элемент перехода электрона из состояния k в состояние k'

с поглощением или испусканием фонона A^{ad} согласно ² (см. также ⁸) равен

$$|A_{kk'}^{ad}|_{N_{q\lambda}, N_{q\lambda} \mp 1} = \mp \frac{\hbar \omega_{q\lambda}}{\varepsilon_{k'} - \varepsilon_k} M_{kq\lambda} (N_{q\lambda} + 1/2 \mp 1/2) \delta_{k', k \mp q + g} = \\ = \frac{\hbar \omega_{q\lambda}}{\varepsilon_{k'} - \varepsilon_k} U_{kN_{q\lambda}; k'N_{q\lambda} \pm 1}^B. \quad (33)$$

где U^B — матричный элемент в модели Блоха. Так как $\varepsilon_{k'} - \varepsilon_k = \hbar \omega_{q\lambda}$, то $A^{ad} = U^B$. Таким образом, теория проводимости, в которой применяется нестрогая модель Блоха, оказывается вполне корректной. Тот же результат получается, разумеется, если пользоваться обычной теорией возмущений, основанной на адиабатическом разложении согласно (10) — (13). $M_{kq\lambda}$ в (33) определяется формулами (8), (17), соответствующими так называемой модели жесткого иона. Как показано в приложении II (П.7), этот матричный элемент $M_{kq\lambda}$ для реального процесса связан с матричным элементом $M_{kq\lambda}^H$ без учета экранирования соотношением ^{11, 31}

$$M_{kq\lambda} = M_{kq\lambda}^H / \varepsilon(q, \omega_q) \approx M_{kq\lambda}^H / \varepsilon(q, 0),$$

$$M_{kq\lambda}^H \approx \frac{4\pi Z e^2}{iq} \sqrt{\frac{N\hbar}{2M\omega_{q\lambda}}} \left(e_{q\lambda}, \frac{q}{q} \right).$$

Пропорциональность $M_{kq\lambda}$ величине $q/\sqrt{\omega_q}$ при $q \rightarrow 0$, учитывавшаяся с самого начала в теории проводимости Блоха, является непосредственным следствием экранировки, т. е. кулоновского взаимодействия электронов. Таким образом, кулоновское отталкивание между электронами фактически всегда принималось во внимание в теории Блоха, хотя обычно считается, что взаимодействие между электронами в теории проводимости в ее обычной формулировке не учитывается.

6. ПРИМЕНЕНИЕ К ТЕОРИИ МОЛЕКУЛ

Обычная теория возмущений на основе адиабатической теории, разбитая в гл. 5, и основанная на ней диаграммная техника (см. приложение II) могут быть полностью применены и в теории молекул, если отсутствует вырождение или квазивырождение электронных состояний (эффекты Яна — Теллера и Реннера); в последнем случае следует пользоваться обычной формой адиабатической теории. В случае молекул имеются, однако, некоторые отличия: 1) \mathcal{H}_i , как известно, может быть представлена в виде суммы $\mathcal{H}_i = \mathcal{H}_{vib} + \mathcal{H}_{rot}$, где \mathcal{H}_{vib} — кинетическая энергия колебаний, а $\mathcal{H}_{rot}(\Omega, \mathbf{R})$ — вращательная энергия (в движущейся системе координат; Ω — совокупность углов Эйлера); 2) в полную энергию взаимодействия \mathcal{H}_{ei} предполагаются включенными релятивистские члены и 3) роль параметров ε_F и ω_D играют ε_{el} и ω_0 ($\hbar\omega_0$ — величина вибрационного кванта). Энергия вращения может быть записана в виде суммы $\mathcal{H}_{rot} = \mathcal{H}_{rot}^0(\Omega, \mathbf{R}_{0n}) + \mathcal{H}'_{rot}(\Omega, \Delta \mathbf{R})$ (\mathbf{R}_{0n} теперь существенно зависят от электронного квантового числа n). Очевидно, \mathcal{H}_{rot}^0 следует включить в нулевой гамильтониан \mathcal{H}_0 , а \mathcal{H}'_{rot} — в \mathcal{H}' . Поэтому в случае молекул (10), (11), (13) заменяются следующими выражениями:

$$\mathcal{H}_0 = \mathcal{H}_e + \mathcal{H}_{ei}(\mathbf{r}, \mathbf{R}_{0n}) + \mathcal{H}_{vib} + U_{2n} + \mathcal{H}_{rot}^0, \quad (34)$$

$$\mathcal{H}' = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 - \mathcal{H}_{2n} + \sum_{s=3}^{\infty} \mathcal{H}_s + \mathcal{H}'_{rot},$$

$$\mathcal{H}'_{rot} = \sum_{s=1}^{\infty} \mathcal{H}_{rot}^{(s)}, \quad \mathcal{H}_{rot}^{(s)} \sim \kappa \mathcal{H}_{rot}^{(s-1)}, \quad \mathcal{H}_{rot}^{(1)} = \sum_{i\alpha} \frac{\partial \mathcal{H}_{rot}}{\partial X_{0i\alpha}} \Delta X_{i\alpha} \sim \kappa^3 \hbar \omega_0.$$

Ввиду этого Ψ -функция нулевого приближения представляет произведение электронной, колебательной и вращательной функции: $\Psi_{nvj}^0 = \Psi_n^0(\mathbf{r}, \mathbf{R}_{on}) \Psi_{nv}^0(\Delta \mathbf{R}) \Psi_{nvj}^0(\Omega)$. После этого, как и в гл. 3, может применяться аппарат обычной теории возмущений, что по сравнению с адиабатической теорией в прежней форме представляет существенное преимущество для применений, в частности, при вычислении вероятностей оптических переходов с любой точностью и переходов с испусканием вибрационных и ротационных квантов. При этом теория возмущений, как и в гл. 3, строится для n -го электронного состояния, причем предполагается, что оно соответствует связанному состоянию молекулы. Ввиду того, что нижний участок спектра — дискретный, в случае молекул отсутствуют трудности, связанные в случае металла со слоем неадиабатических электронов. В частности, поправка к Ψ -функции системы: $\Psi'_{nvj} = \sum_{n'v'j'} |\mathcal{H}'|_{nvj, n'v'j'} (E_{nvj}^0 - E_{n'v'j'}^0)^{-1} \Psi_{n'v'j'}^0$ будет порядка $\kappa \Psi_0$, так как хотя $\mathcal{H}' \sim \mathcal{H}_1 \sim \omega_0/\kappa$, но $(E_{nvj}^0 - E_{n'v'j'}^0)_{\text{ср}} \sim \varepsilon_{el}$.

Рассматриваемая теория возмущений с соответствующими изменениями может быть использована и в теории ядра — в так называемой обобщенной модели ядра для описания взаимодействия нуклонных (быстрых) степеней свободы с коллективными колебательными и вращательными (медленными).

В заключение выражаю благодарность Е. Г. Бровману и В. З. Крессину за интересную дискуссию.

ПРИЛОЖЕНИЕ

1. УЧЕТ ЭКРАНИРОВАНИЯ В ЭЛЕКТРОН-ФОНОННЫХ МАТРИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ

При переходе в матричных элементах $|\mathcal{E}_i|_{nm}$ и, в частности, в $M_{\mathbf{k}q\lambda}^{\nu}$ к одночастичному представлению мы должны точно учесть кулоновское взаимодействие. Чтобы выяснить этот вопрос, найдем поправку к $\omega_{q\lambda}$, связанную с E_{nv1}' , т. е.

$$\Delta \omega'_{q\lambda} = \frac{\delta E'_{nv1}}{\delta N_{q\lambda}} = \sum_{\mathbf{k}} |M_{\mathbf{k}q\lambda}|^2 \left[\frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \hbar \omega_{q\lambda}} + \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} + \hbar \omega_{q\lambda}} \right] n_{\mathbf{k}} (1 - n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}).$$

Заменяя во втором слагаемом \mathbf{k} на $-\mathbf{k} - \mathbf{q}$, получаем

$$\Delta \omega'_{q\lambda} = \sum_{\mathbf{k}} |M_{\mathbf{k}q\lambda}|^2 \frac{n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - n_{\mathbf{k}}}{\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \hbar \omega_{q\lambda}}. \quad (\text{П.1})$$

С другой стороны, если применять диаграммную технику, $\omega_{q\lambda}$ находится как полюс фоновой функции Грина $D_{\lambda}(\omega, \mathbf{q})$ (учитывающей только график, соответствующий E_{nv1}'): $D_{\lambda}^{-1} = D_{\lambda 0}^{-1} - \Pi_{\lambda} = 0$, $D_{\lambda 0} = 2\omega_{q\lambda 0}/(\omega^2 - \omega_{q\lambda 0}^2 + i\delta)$ — нулевая D -функция, т. е. при $\mathcal{E}' = 0$ в предположении, что $\mathcal{E}' = \mathcal{E}_i$; $\Pi_{\lambda}(\mathbf{q}, \omega)$ — фоновый

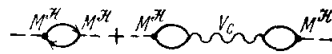


Рис. 1.

поляризационный оператор. Отсюда в рамках теории возмущений находим $\Delta \omega_{q\lambda} = \Pi_{\lambda}(\mathbf{q}, \omega_{q\lambda})$. Если ввести матричный элемент $M_{\mathbf{k}q\lambda}^H$ (вершину Γ_1^H), в котором не учитывается экранирование, связанное с кулоновским взаимодействием электронов, то ^{21,22} (рис. 1)

$$\Pi_{\lambda} = M_{\mathbf{k}q\lambda}^{H*} P M_{\mathbf{k}q\lambda}^H + M_{\mathbf{k}q\lambda}^{H*} P V_c P M_{\mathbf{k}q\lambda}^H = M_{\mathbf{k}q\lambda}^{H*} P M_{\mathbf{k}q\lambda}^3, \quad (\text{П.2})$$

где

$$M_{\mathbf{k}q\lambda}^s = \frac{M_{\mathbf{k}q\lambda}^H}{\varepsilon(\mathbf{q}, \omega_{q\lambda})}, \quad \varepsilon(\mathbf{q}, \omega) = 1 - V_{c0}(\mathbf{q}) P(\mathbf{q}, \omega),$$

$$V_{c0} = \int \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \frac{e^2}{r} \psi_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \underset{q \rightarrow 0}{\approx} \frac{4\pi e^2}{q^2}, \quad V_c = \frac{V_{c0}}{\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)}$$

и поляризационная петля — в приближении хаотических фаз (большой плотности; G — электронная функция Грина):

$$P = i \int G(p) G(p+q) \frac{d^4 p}{(2\pi)^4} = \sum_{\mathbf{k}} \frac{n_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - n_{\mathbf{k}}}{\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \omega};$$

Сравнивая (П.1) и (П.2), мы видим, что в (8), (9), (15) — (18) $|M_{\mathbf{k}q\lambda}|^2$ следует приравнять $|M_{\mathbf{k}q\lambda}^H|^2/\varepsilon(\mathbf{q}, \omega_{q\lambda})$. При малых $q \ll \sqrt[3]{n}$ M^H будет, очевидно, таким же, как для свободных электронов, т. е. при $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \approx 1$

$$M_{\mathbf{k}q\lambda}^H \underset{q \rightarrow 0}{=} -i \frac{4\pi Z e^2}{q} \sqrt{\frac{\hbar N}{2M\omega_{q\lambda}}} \left(e_{q\lambda}, \frac{\mathbf{q}}{q} \right),$$

$$\varepsilon(\mathbf{q}, \omega_q) \approx \varepsilon(\mathbf{q}, 0) = 1 + \frac{\kappa_D^2}{q^2}.$$

Поэтому

$$\frac{|M_{\mathbf{k}q\lambda}^H|^2}{\varepsilon(\mathbf{q}, \omega_{q\lambda})} \underset{q \rightarrow 0}{\rightarrow} \frac{1}{\omega_{q\lambda}} (e_{q\lambda} \parallel \mathbf{q}), \quad \frac{|M_{\mathbf{k}q\lambda}^H|^2}{\varepsilon(\mathbf{q}, \omega_{q\lambda})} \underset{q \rightarrow 0}{\rightarrow} 0 \quad (e_{q\lambda} \perp \mathbf{q}), \quad (\text{П.3})$$

κ_D^{-1} — дебаевский радиус. Тот же результат получается, если вычислять $\Delta\varepsilon_p$. Нетрудно видеть, что при $N_{q\lambda} = 0$ E'_{nv1} (записанную в симметричной форме) можно рассматривать как поправку к энергии системы, связанную с взаимодействием между электронами, вида

$$V'_{ep} = \sum_{\lambda} |M_{\mathbf{k}q\lambda}|^2 \left[\frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_{q\lambda}} - \frac{1}{\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}} + \hbar\omega_{q\lambda}} \right] =$$

$$= \sum_{\lambda} |M_{\mathbf{k}q\lambda}|^2 D_{\lambda}(\varepsilon_{\mathbf{k}+\mathbf{q}} - \varepsilon_{\mathbf{k}}, \mathbf{q}).$$

В рамках же диаграммной техники четырехполюсник V'_{ep} с учетом экранирования описывается выражением (соответствующим обычному собиранию графиков в одну сторону, как в (П.2))

$$V'_{ep} = \sum_{\lambda} M_{\mathbf{k}q\lambda}^{H*} D_{\lambda} M_{\mathbf{k}q\lambda}^s.$$

Таким образом, мы вновь находим $|M_{\mathbf{k}q\lambda}|^2 = |M_{\mathbf{k}q\lambda}^H|^2/\varepsilon(q, \omega_{q\lambda})$. Электронный массовый оператор в символической записи равен $\Sigma'_{ep} = (V'_{ep} G)$ (G — электронная функция Грина). Очевидно, и в \mathcal{E}_{2n} , и в $|\mathcal{E}_2|_{nn}$ следует положить $|M|^2 = |M^H|^2/\varepsilon$.

При вычислении $\Delta\varepsilon_p$ и Σ_1 обычно, однако, рассматривается сразу не только вклад электрон-фоонного взаимодействия (с учетом кулоновского экранирования), но и непосредственный вклад кулоновского отталкивания.

Тогда полный четырехполюсник $V = V_{\text{eff}}$ будет равен

$$V = V'_{ep} + V_c + V_{epc}, \quad (\text{П.4})$$

где $V_c = V_{c0}/(1 - PV_{c0})$ и смешанный член $V_{epc} = V'_{ep} P V_c$.

Из (П.4) находим

$$V = V_c + V_{ep}, \quad V_{ep} = \sum_{\lambda} M_{\mathbf{k}q\lambda}^{H*} D_{\lambda} M_{\mathbf{k}q\lambda}^s. \quad (\text{П.5})$$

Выражение (П.5) совпадает с известным выражением для V , которое получается суммированием геометрической прогрессии^{11, 21, 22}:

$$V = \frac{V_0}{1 - PV_0}, \quad V_0 = V_{c0} + \sum_{\lambda} |M_{\mathbf{k}q\lambda}^H|^2 D_{\lambda 0}. \quad (\text{П.6})$$

Учитывая, что $D^{-1} = D_0^{-1} - \Pi$, из (П.5) и (П.2) находим (П.6). При малых q $|M_{\mathbf{k}q\lambda}^H|^2 \sim q^2/\omega_{q\lambda}$. Массовый оператор $\Sigma_1 = (VG) = \Sigma_c + \Sigma_{ep}$, $\Sigma_c = (V_c G)$, $\Sigma_{ep} = (\sum_{\lambda} |M_{\mathbf{k}q\lambda}^H|^2 D_{\lambda}) G$. Обычно Σ_c рассматривается как вклад в Σ_1 кулоновского взаимодействия, и ввиду этого Σ_{ep} , а не Σ'_{ep} — как вклад взаимодействия между

электронами через фононы. В V_{ep} и Σ_{ep} , в отличие от V'_{ep} и Σ'_{ep} , входит не $M^{H*} M^H$, а $|M^H|^2$. Таким образом, если при вычислении Π в одной электрон-фоонной вершине экранирование учитывается, а в другой — нет, то при вычислении Σ_{ep} экранирование должно учитываться в обеих вершинах. Выше при вычислении Σ_1 и Π мы рассматривали лишь слагаемые, связанные с членом \mathcal{H}_1 в \mathcal{H}' и не рассматривали остальных членов. Разумеется, они тоже должны быть учтены (см. ниже). В теорию проводимости входит матричный элемент $|\mathcal{H}_1|_{nv; m\mu}$, или в одночастичном представлении — $M_{\mathbf{k}q\lambda}$ для реального процесса — перехода электрона из состояния \mathbf{k} в \mathbf{k}' с испусканием или поглощением фонона. Очевидно, в этом случае (см. ^{11, 13, 30}) $Mr = M^H/\varepsilon(q, \omega_q)$. Этот результат вытекает из известного уравнения для электронного матричного элемента в поле с учетом взаимодействия между электронами, которое в символической форме имеет вид ³² (рис. 2)

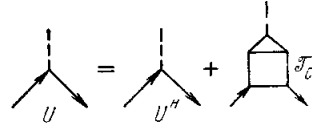


Рис. 2.

$$U = U^H + \mathcal{J}_c GGU. \quad (\text{П.7})$$

\mathcal{J}_c — четырехполюсник для кулоновского взаимодействия между электронами, неприводимый по стрелкам противоположного направления, который в приближении большой плотности можно принять равным матричному элементу кулоновского потенциала V_{c0} ; при малых q $V_{c0} \approx 4\pi e^2/q^2$, U^H — матричный элемент без учета взаимодействия; так как $(GG) = P$, то из (П.7) находим $U = U^H/(1 - V_{c0}P)$, откуда

$$M_{\mathbf{k}q\lambda}^r = \frac{M_{\mathbf{k}q\lambda}^H}{\varepsilon(q, \omega_{q\lambda})}.$$

Мы видим, что согласно адиабатической теории $M_{\mathbf{k}q\lambda}$ соответствует модели жесткого иона.

Матричный элемент $|\mathcal{H}_2|_{nv; m\mu}$ равен⁹

$$\frac{\hbar}{2M \sqrt{\omega_{q_1\lambda_1} \omega_{q_2\lambda_2}}} L_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{\lambda_1\lambda_2}, \quad L_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^{\lambda_1\lambda_2} = \sum_{\alpha\beta} e_{q_1\lambda_1\alpha} e_{q_2\lambda_2\beta} \int \psi_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}_j) \frac{\partial^2 V(\mathbf{r}_j)}{\partial x_\alpha \partial x_\beta} \psi_{\mathbf{k}'}(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j.$$

Из (П.7) находим $L^g = L^H/\varepsilon(q, \omega_q)$, $q = q_1 + q_2 + g$, $\omega_q = \omega_{q_1\lambda_1} + \omega_{q_2\lambda_2}$, при малых q , очевидно (полагаем $g = 0$),

$$L_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}^H \approx (e_{q_1\lambda_1}, q) (e_{q_2\lambda_2}, q) \frac{4\pi Ze^2}{q^2}, \quad \mathbf{k}' = \mathbf{k} + \mathbf{q}. \quad (\text{П.8})$$

II. ДИАГРАММНАЯ ТЕХНИКА В АДИАБАТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ

На основе обычной теории возмущений легко может быть развита стандартная диаграммная техника⁹. Очевидно, каждому из членов \mathcal{H}_s в \mathcal{H}' соответствуют, как указано на рис. 3, вершинные части L_s^λ с числом фоонных концов, равным индексу s (одним, двумя и т. д.), и двумя электронными концами, либо без электронных концов (благодаря члену $V(\mathbf{R}, \mathbf{R})$ в $\mathcal{H}_{ei}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$; поляризационный индекс λ мы будем часто

опускать); $\Gamma_s \sim \kappa \Gamma_{s-1}$. Таким образом, $\Gamma_s = \Gamma_{s2} + \Gamma_{s0}$ (второй индекс равен числу электронных концов; на рис. 3 не указано распадение вершины Γ_s на Γ_{s2} и Γ_{s0}).

Член $-U_{2n}$ в \mathcal{H}' дает вклад не только в фоновый поляризационный оператор Π , но и в электронный массовый оператор, так как $-U_{2n}$ и определяемая им часть поправки к энергии E_{nvi} является функционалом от n_k и ввиду этого вносит вклад в поправку (независящую от частоты) к энергии электрона $\Delta \epsilon_p^{(i)} = \delta E_{nvi} / \delta n_p$, а следовательно, и в Σ_1 . Таким образом, вклад $-U_{2n}$ в Σ_1 может быть учтен при помощи формулы $\Delta \epsilon_p^{(i)} = \delta E_{nvi}^{(i)} / \delta n_p$ ⁹. Прямая проверка показывает, что те же результаты для Σ_1 и Π получаются, если в выражении для U_{2n} (12), (9) величина n_p , т. е. сред-

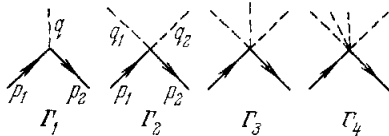


Рис. 3.

нее значение диагонального по числам заполнения оператора $a_p^\dagger a_p$ в представлении неподвижных ионов, заменяется самим оператором $a_p^\dagger a_p$. Хотя, разумеется, $a_p^\dagger a_p \neq n_p \equiv \langle a_p^\dagger a_p \rangle_e$, такой прием приводит к правильным результатам, если в графиках для Σ_1 и Π не учитывать все осложнения, связанные с электронными концами вершины Γ_2' , соответствующей члену $-\mathcal{H}_{2n}$ в \mathcal{H}' , и Γ_2'' , соответствующей члену $|\mathcal{H}_2|_{nn}$. (Это означает, что оператор $a_p^\dagger a_p$ берется в представлении неподвижных ионов, отвечающих нулевому гамилтониану³³). Вершины Γ_1' и $\Gamma_2'' = \Gamma_{22} + \Gamma_{20}$ указаны на рис. 4 *). Нетрудно показать, пользуясь формулой³⁴

$$\langle a_p^\dagger a_p \rangle = -2i \lim_{t \rightarrow +0} \int_{-\infty}^{\infty} G(p, \omega) e^{i\omega t} \frac{d\omega}{2\pi},$$

что

$$\langle a_p^\dagger a_p \rangle - \langle a_p^\dagger a_p \rangle_e \approx -2i \lim_{t \rightarrow +0} \int_{-\infty}^{\infty} \Sigma_1 G^2 e^{i\omega t} \frac{d\omega}{2\pi} \sim \frac{\omega_D}{v_F} \sim \kappa^2$$

так как $\Sigma_1 \sim \omega_D$; см. (32)).

В работе³³ для сравнения с теорией возмущений и приведения подобных членов в выражении для $-\mathcal{H}_{2n}$ оставлялся равным нулю член с $n_k n_k$ (см. (9)) и соответствующая вершина Γ_{24}' , не указанная на рис. 4. Мы объединили в (13) \mathcal{H}_2 и $|\mathcal{H}_2|_{nn}$ в $\overline{\mathcal{H}}_2 = \mathcal{H}_2 - |\mathcal{H}_2|_{nn}$. Поэтому целесообразно ввести вершину $\overline{\Gamma}_2 = \Gamma_2 + \Gamma_2''$. Если не учитывать усложнений вершины Γ_2 , т. е. в приближении $\hbar\omega_D$ для Σ_1 и Π (эти усложнения дают величины порядка $\kappa^2 \hbar\omega_D$; ввиду этого третьи члены в графиках рис. 6 и 7 для Σ_1 и Π дают величины $\sim \kappa^2 \hbar\omega_D$; см. ниже) $\Gamma_2'(p, p; q, q) = -\Gamma_2(p, p; q, q)$, т. е. $\overline{\Gamma}_2(p, p; q, q) = 0$.

Графические уравнения для вершин с точностью до $\sim \kappa^2$ указаны на рис. 5 (аналогичный вид имеют поправки к вершинам Γ_3 и т. д.). Из рис. 5 видно, что помимо поправки $\delta \Gamma_1^{(1)}$ к Γ_1 порядка $\kappa^2 \Gamma_1$, рассмотренной в работе³, возникают поправки, изображаемые двумя последними слагаемыми — также порядка $\kappa^2 \Gamma_1$ ($\delta \Gamma_1^{(2)} \sim \Sigma_1 \Gamma_2 / \Gamma_1 \sim \kappa^2 \Gamma_1$; $\delta \Gamma_1^{(3)} \sim \Gamma_3 \sim \kappa^2 \Gamma_1$; $\delta \Gamma_1^{(2)} \sim \delta \Gamma_1^{(3)} \sim \kappa^2 \Gamma_2$), D — фоновая функция Грина, F — F -функция. Уравнения для Σ_1 , Π и спаривательной собственно-энергетической части Σ_2 , учитывающие электрон-фононное взаимодействие (но не учитывающие V_C), указаны на рис. 6—8. При этом мы ограничились приближением $\kappa^2 \hbar\omega_D$.

На рис. 6—8 Γ_s^H — вершина Γ_s без учета экранирования, а $\Gamma_s = \Gamma_s^H$ — с учетом экранирования (см. выше). В четвертом графике рис. 6 и втором — рис. 8 обе вершины Γ_2 — с учетом экранирования, так как соответствующий электронный четырехполюсник $V_{2ep}(\Sigma_1^{(4)} = (V_{2ep}G))$ так же, как в (П.4), равен сумме члена $V_{ep}' = \Gamma_2^H DD \Gamma_2$ и смешанного члена $V_{2ep}'' = PV_C$, которая равна $V_{2ep} = \Gamma_2 DD \Gamma_2$. Четвертый же график рис. 7 может быть записан как $\Pi^{(4)} = (WD)$, причем фоновый четырехполюсник W

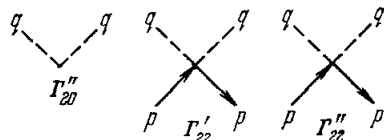


Рис. 4.

*) В работе³³ вершина Γ_2' обозначалась как Γ_2'' , и наоборот.

определяется уравнением, аналогичным (П.2):

$$W = \Gamma_2^H P \Gamma_2^H + \Gamma_2^H P V_c P \Gamma_2^H = \Gamma_2^H P \Gamma_2^H.$$

В работах ^{9, 27, 33} на рис. 6—8 были включены еще графики порядка $\kappa^2 \hbar \omega_D$, указанные для Σ_1 на рис. 9, и аналогичные графики для Π и Σ_2 . При этом предпола-

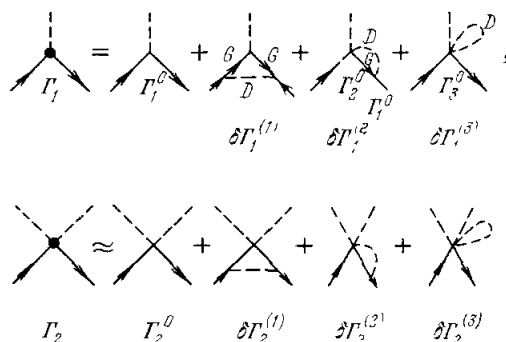


Рис. 5.

лось, что в вершинах $\Gamma_1, \bar{\Gamma}_2$ не учитываются усложнения, связанные с другими вершинами. При последовательном подходе эти усложнения (два последние графика на рис. 5) следует учитывать наряду с усложнениями, описываемыми вторыми графиками

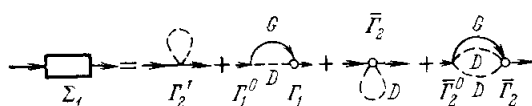


Рис. 6.

на рис. 5. При этом графики рис. 9 и соответствующие графики для Π и один график для Σ_2 оказываются включенными во второй и третий графики на рис. 6 и 7 и второй график на рис. 8.

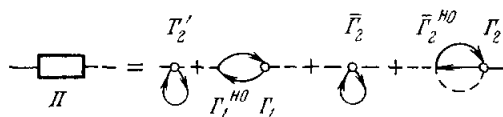


Рис. 7.

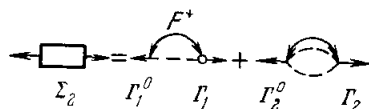


Рис. 8.

Вычисление Σ_1, Π и анализ уравнения для Σ_2 были проведены в работах ^{9, 27}. Следует, однако, иметь в виду, что поскольку мы вычисляем Σ_{ep} , а не Σ'_{ep} , постоянное слагаемое от второго графика на рис. 6 (содержащее $|M^0|^2$), которое дает перенормировку химического потенциала μ , не компенсируется первым графиком, который пропорционален $M^{H*}M^0$ (см. выше). Поэтому перенормировка химического потенциала $\Delta\mu$ будет порядка $\hbar\omega_D$. Указанная в ^{9, 27} компенсация этих двух графиков с точностью $\sim \kappa^2 \hbar \omega_D$ и связанная с этим оценка $\Delta\mu \sim \kappa^2 \hbar \omega_D$ соответствует вычислению Σ'_{ep} , а не Σ_{ep} . Все остальные результаты этих работ сохраняют силу. Отметим также, что во второй член для Π на рис. 7 входит множитель $\Gamma_1^H \Gamma_1$ ($M^{H*}M^0$), который при акустическом законе дисперсии для $\omega(q)$ согласно (П.3) при малых q ведет себя как $\sim 1/q$, в отличие от Γ_1^2 , который ведет себя как q при $q \rightarrow 0$. Однако и в первый член на рис. 7, компенсирующий второй с точностью до $\kappa^2 \hbar \omega_D$, также входит $\Gamma_1^H \Gamma_1$, поэтому малая разность этих двух членов $\sim \kappa^2 \hbar \omega_D$ ^{9, 27} не имеет никаких особенностей при малых q .

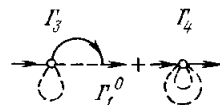


Рис. 9.

Как известно, мнимая часть Π , возникающая от второго графика на рис. 7, порядка $\kappa^2 \hbar \omega_D^3$. Нетрудно видеть, что четвертый график на рис. 7 также дает величину порядка $\sim \kappa^2 \hbar \omega_D^3$,^{27,33}. Поэтому для вычисления $\text{Im } \Pi$ он играет существенную роль.

Уравнения для электронной и фононной функции Грина в общем виде в рамках наиболее общей схемы, не использующей адиабатического приближения, были получены в работе¹². Однако они не были применены для вычисления собственно-энергетических частей Σ_1 , Σ_2 и Π .

Институт атомной энергии
им. И. В. Курчатова

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. M. Born, R. Oppenheimer, Ann. d. Phys. 84, 457 (1927); М. Борн, Хуан Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток, М., ИЛ, 1958, стр. 469 и 474.
2. J. Ziman, Proc. Cambr. Phil. Soc. 51, 707 (1955).
3. А. Б. Мигдал, ЖЭТФ, 34, 1438 (1958).
4. H. Fröhlich, Phys. Rev. 79, 845 (1950).
5. G. Wentzel, ibid. 83, 168 (1951).
6. С. В. Тябликов, В. В. Толмачев, ЖЭТФ 34, 1254 (1958).
7. W. McMillan, Phys. Rev. 167, 331 (1968).
8. Е. Бровман, Ю. Каган, ЖЭТФ 52, 557 (1967).
9. В. Т. Geilikman, J. Low Temp. Phys. 4, 189 (1971); Препринт ИАЭ им. И. В. Курчатова ИАЭ-2029, Москва, 1970.
10. D. Bohm, T. Staver, Phys. Rev. 84, 836 (1952).
11. Д. Пайнс, Ф. Нозьер, Теория квантовых жидкостей, М., «Мир», 1967.
12. S. K. Joshi, A. K. Rajagopal, Sol. State Phys. 22, 168 (1968); A. K. Rajagopal, M. Cohen, Coll. Phenomena 1, 9 (1972).
13. Д. Пайнс, Элементарные возбуждения в твердых телах, М., «Мир», 1965.
14. Г. Бете, А. Зоммерфельд, Электронная теория металлов, М., ОНТИ, 1938, стр. 73.
15. Физика металлов. I. Электроны, под. ред. Дж. Займана, М., «Мир», 1972.
16. А. Марадудин, Э. Монтролл, Дж. Вейсс, Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении, М., «Мир», 1965.
17. Ч. Киттель, Квантовая теория твердых тел, М., «Наука», 1967.
18. G. V. Chester, Adv. Phys. 10, 357 (1961).
19. R. E. Prange, A. Sachs, Phys. Rev. 158, 672 (1967).
20. Э. Г. Батыев, В. Л. Покровский, ЖЭТФ 46, 262 (1964).
21. Дж. Шриффер, Теория сверхпроводимости, М., «Наука», 1970.
22. Р. Маттук, Фейнмановские диаграммы в проблеме многих тел, М., «Мир», 1969.
23. J. Labbe, J. Friedel, J. Phys. et Radium 27, 153, 303 (1966); J. Labbe, Phys. Rev. 158, 647 (1967).
24. а) Л. П. Горьков, Письма ЖЭТФ 17, 525 (1973); 20, 571 (1974); ЖЭТФ 65, 1658 (1973); б) А. М. Афанасьев, Ю. М. Каган, ЖЭТФ 43, 1456 (1962).
25. Г. М. Элиашберг, ЖЭТФ 38, 966 (1960); 40, 684 (1961).
26. В. Т. Geilikman, J. Low Temp. Phys. 4, 181 (1971).
27. Б. Т. Гейликман, М. Ю. Рейзер, ФТТ 16, 452 (1974).
28. В. Т. Geilikman, N. F. Masharov, Phys. Stat. Sol. 41, K31 (1970).
29. В. З. Кресин, ФТТ 13, 2937 (1971).
30. Б. Г. Лазарев, В. И. Макаров и др. ЖЭТФ 48, 1065 (1965); В. Г. Барьяхтар, В. И. Макаров и др., ЖЭТФ 62, 118 (1972).
31. J. Bardeen, Phys. Rev. 52, 688 (1937); J. Bardeen, D. Pines, ibid. 99, 1140 (1955).
32. А. Б. Мигдал, Метод квазичастиц в теории ядра, М., «Наука», 1967.
33. В. Т. Geilikman, J. Low Temp. Phys. 9, 539 (1972).
34. А. А. Абрикосов, Л. П. Горьков, И. Е. Дзялошинский, Методы квантовой теории поля в статистической физике, М., Физматгиз, 1962.
35. Л. Н. Булаевский, УФН 115, 263 (1975).